

量子化学基础及其应用

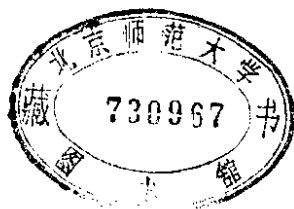
王松寿著



量子化学基础及其应用

金松寿 著

121/61/02



上海科学技术出版社

量子化学基础及其应用

金松寿 著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 870×1136 1/32 印张 22 字数 582,000

1980 年 9 月第 1 版 1980 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—8,500

书号: 13119·825 定价: (册四) 2.45 元

序 言

在建国初期,我国化学界,除少数专家外,对量子化学还比较陌生。鉴于这门学科的重要性,为使大学化学系化工系学生、大学助教、中学教师、科研工作者、化工技术人员对量子化学的基本原理及应用有一初步认识与理解,作者曾编著“量子化学应用简程”一书。时隔廿五年,量子化学的发展和应用越加广泛与深入,现在它不仅与结构化学、物理化学密切相关,并且已渗透到有机化学、无机化学、生物化学、材料科学和催化等等各门学科,几乎已是一门作为基础和工具不可缺少的学科了。其重要性已被众所公认,因而国内已有许多有关量子化学专著陆续出版。同时广大的读者对于量子化学入门书的需要亦随之俱增,迄今仍有许多同志要求再版该书。作者认为时间已过去四分之一世纪,那本“简程”已不能适应现在科技和生产的水平。现在作为一本量子化学基础和入门书,亦应该包含较广泛与较深入的基础内容,亦应涉及较大范围的应用示例,才能适应时代的要求;才能和各种量子化学专著内容相衔接;才能满足现代科技工作者及大学生的要求。为此,作者另编了这本“量子化学基础及其应用”,但仍尽量保持原先的一些特点:用深入浅出的方法,理论联系实际,避免枯燥无味,将必需的一些数学及物理概念穿插其中或写于附录。总之,希望能使读者容易阅读,能不费过份的精力与时间,较顺利地掌握其内容,亦可满足读者自学的要求。当然,为了这些,亦就不易全面照顾到纯理论的完整严密性。本书不包括一些较深的理论或与某专业特殊相关及计算技术的内容。对于这些读者可参考各种有关的量子化学专著。

漏误之处,希望专家与读者指正为感。本书第三章和第十八章由金观涛同志执笔,在此谨表谢衷。

金松寿 于杭州大学

1979年4月

目 录

第 一 章 结 论	1
1-1 光的粒子性及波动性	1
1-2 弗兰克-赫兹实验和氢光谱	4
1-3 粒子的波动性及物质波	8
第 二 章 薛定谔方程和氢原子结构	14
2-1 波动方程	14
2-2 薛定谔方程及其物理意义	17
2-3 氢原子结构	21
2-3a ϕ 方程的解	23
2-3b Θ 方程的解	25
2-3c $R(r)$ 方程的解	30
2-3d 波函数 ψ	36
2-4 四个量子数	37
2-5 电子云的分布及形状	39
2-5a s 电子云	42
2-5b p 电子云	44
2-5c d 电子云	48
2-5d f 电子云	53
2-6 ψ 的某些性质	54
2-6a 线性独立函数	54
2-6b 线性独立函数的选择	56
2-6c ψ 的正交性	60
第 三 章 量子力学基本原理及变分法	63
3-1 微观世界状态的量子化	63
3-1a 双原子分子的转动问题的处理	63
3-1b 量子力学对双原子分子中振动问题的处理	66
3-2 物理量由算符来表示	71
3-2a 多粒子体系的薛定谔方程	73
3-2b 角动量方程及应用	75

3-2c 线性自厄算符(即厄米算符)	80
3-2d 包含时间的薛定谔方程	83
3-3 态的迭加原理	85
3-4 量子力学原理的数学概念及其物理意义	89
3-5 薛定谔方程的近似解法	92
3-5a 变分法	94
3-5b 氢原子	97
第 四 章 多电子原子结构	103
4-1 自洽势场模型	103
4-2 多电子原子的原子轨道 ψ 、能阶 E 及屏蔽效应	104
4-3 核外电子的配布	108
4-3a 泡利(W. Pauli)不相容原理	108
4-3b 能量最低原理	108
4-4 原子的结构、能量和性质的关系	110
4-4a 惰性气体结构及八隅律	110
4-4b 周期表的主族和副族	112
4-4c 过渡元素	114
4-4d 稀土元素	115
4-4e 同族元素性质的一些特殊差异——原子模型的松紧规律	117
第 五 章 角动量及光谱项	124
5-1 角动量和角量子数	124
5-2 角动量的耦合	132
5-2a 轨道运动角动量的耦合	133
5-2b 自旋角动量的耦合	134
5-2c L - S 耦合和 j - j 耦合	136
5-2d 核自旋角动量及它与电子壳角动量的耦合	138
5-3 光谱项	141
第 六 章 共价键的机构与 H_2 分子	151
6-1 选择 $\phi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 的结果	153
6-2 海特勒-伦敦法	155
6-2a H_2 分子的能量	160
6-2b 电子云在 H_2 分子中的分布	163
6-3 王守竞法	164
6-4 H_2 分子变分函数的继续改进	165

6-5 自旋及泡利原理	167
6-6 核自旋	173
第七章 电子配对法和分子轨道法要点	177
7-1 电子配对法	177
7-2 分子轨道法	180
7-3 $a-b$ 分子 O (如氢分子离子 H_2^+)	182
7-3a 二原子轨道相同时的情形(如 H_2 结构)	184
7-3b 异核双原子分子的分子轨道	188
7-4 分子轨道的形状及类别	192
7-4a σ 轨道	193
7-4b 分子轨道	194
7-5 分子中的电子态	197
7-6 各种类型的 σ 键及 π 键	199
7-7 电子配对法与分子轨道法的比较	205
7-8 多电子键函数法	210
第八章 多原子分子中的化学键——杂化轨道理论	213
8-1 杂化轨道理论	213
8-2 成键能力	217
8-3 键角	221
8-3a 二个杂化轨道间的夹角	222
8-3b $d-s-p$ 杂化轨道间的夹角	227
8-4 不等性杂化	229
8-5 杂化对分子性能的影响	231
8-5a 角张力	232
8-5b 对原子半径及元素负电性的影响	234
8-6 杂化轨道函数	235
8-6a s 和 p 等性杂化轨道	235
8-6b d 、 s 、 p 杂化轨道函数	240
8-6c 一般键函数	244
8-6d 最优键函数及 s 、 p 、 d 、 f 杂化轨道	247
第九章 共价键性质及共轭效应	251
9-1 共轭效应	251
9-1a Hückel 近似法	253
9-1b 一级近似法	256

9-1c 苯分子上 π 轨道电子云	257
9-2 无机共轭分子	261
9-3 分子中电荷的分布	265
9-4 超共轭效应	270
9-5 键的级数及键长	273
9-6 键长及原子半径	279
9-7 自由价	285
9-8 键的极性	289
9-9 键能	295
9-10 多中心键	303
9-11 一些分子轨道法的简况	306
9-11a EHT法(extended Hückel theory)②	306
9-11b CNDO/2 法	307
第 十 章 电子配对法对多电子体系的处理	309
10-1 三电子体系	309
10-1a 体系状态函数的构成	309
10-1b 体系状态函数的简化	311
10-1c 体系的长期方程	316
10-1d 价键函数法	319
10-1e 积分 H_{ij} 等的计算	323
10-1f 结果与讨论	330
第十一章 离子键和分子间引力	334
11-1 离子键	334
11-2 二离子或分子间的排斥能	340
11-3 分子间的引力	342
11-3a 偶极间的静电力(亦称范生力)	342
11-3b 诱导力(亦称第拜力)	343
11-3c 色散力(亦称伦敦力)	343
11-3d 选择性分子间引力	348
第十二章 络合物中的化学键及配位键理论	353
12-1 络合物中的化学键	353
12-1a 立体结构	354
12-1b 热力学稳定性	355
12-1c 络合物的动力学稳定性	359

12-2 配位键理论	360
12-2a 配位键的电子配对理论	361
12-2b 配键的静电理论	368
12-2c 晶体力场理论	371
12-2d 配位场理论	382
12-3 络合物性质研究的应用	387
第十三章 金属键及金属的性质	389
13-1 概论	389
13-2 自由电子的运动	392
13-3 非完全自由电子	400
13-4 金属相互溶解度及金属间化合物的稳定性	402
13-5 金属中的结合能	410
13-6 逸出功和费密能阶密度	413
13-7 金属的催化作用	418
13-8 鲍林金属键理论	423
13-8a 金属原子半径	423
13-8b 磁性	427
13-8c 金属的结合能及其他性质	428
13-8d 金属键数	430
第十四章 摄动理论法	435
14-1 摄动理论法的一级近似	435
14-1a 第一级摄动	435
14-1b 氦原子的能量及屏蔽效应	437
14-2 有退化性时的摄动	439
14-3 第二级摄动理论	442
14-4 分子的极化度	446
14-5 原子-原子极化度	457
14-6 依赖时间的摄动	462
14-6a 光的吸收	463
14-6b 吸收光的强弱	469
14-7 选择规律	471
14-7a 氢原子光谱的选择规律	471
14-7b 复杂原子的选择规律	472
14-7c 双原子分子转动能阶跃迁的选择规律	472
14-7d 双原子分子振动能阶跃迁的选择规律	472

14-7e 选择规律的推导	472
14-8 振动理论的应用及进展	478
第十五章 偶极矩和分子磁性	480
15-1 偶极矩	480
15-2 分子磁性	487
15-3 分子磁矩	490
15-4 分子磁矩在磁场中的定向排列和顺磁性	495
15-5 反磁性磁化率	501
15-6 磁共振吸收	504
15-7 铁磁性	507
第十六章 分子结构与某些性质	516
16-1 分子内旋转	516
16-2 旋转运动的对称数	522
16-3 有机化合物的颜色	526
16-3a 最高吸收波长的定量关系	535
16-3b 颜色的强度(吸收光带的强度)	539
16-4 无机化合物及络合物的颜色	545
第十七章 量子化学在化学动力学上的应用	548
17-1 活化能的计算	549
17-1a 势能图的作法	550
17-1b 势能 \bar{W} 的计算	554
17-2 四电子问题	557
17-3 传递系数	567
17-3a 势垒的穿过	569
17-3b 单重态-三重态间转移反应的几率	576
17-4 分子轨道对称守恒原理	584
第十八章 矩阵和群论在量子化学中的应用	593
18-1 矩阵	593
18-1a 线性空间	593
18-1b 矢量的加法与内积	594
18-1c 线性变换和矩阵	595
18-2 量子力学规律的矩阵表示	600
18-2a 本征值方程的矩阵表述	602
18-2b 矩阵所表示的含义	604

18-2c	双原子分子中的振动	606
18-3	相似变换和不变子空间	612
18-4	对称群	620
18-5	群论要点	622
18-6	群的同构和表象	625
18-7	群的不可约表象	629
18-7a	群不可约表象的性质和群的特征标	631
18-7b	群的不可约表象和本征函数	638
18-8	简化长期方程	640
18-9	应用对称群的特征表直接求分子状态函数	643
18-9a	苯分子的分子轨道函数及能量	645
18-9b	直接求出分子或轨道能量	650
附录一	拉普拉斯算符 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 转换成极坐标	653
附录二	正交条件	655
附录三	角动量算符	657
附录四	有关对易算符的一些定理	663
附录五	厄米算符及其性质	667
附录六	氢原子中 $e^2 \int \frac{\phi^2}{r_{12}} d\tau$ 一项的计算	671
附录七	一些元素的电子轨道半径 (Å)	673
附录八	电离势(千卡)	674
附录九	H_2 分子中 Q 积分、 J 积分及重叠积分 S 的计算	680
附录十	朗德因子的推导	685
附录十一	对称群及其特征表	686
附录十二	某些特殊积分	691

第 一 章

绪 论

近几十年来,随着量子力学基本理论的口臻完善,它的应用也就愈加广泛.量子力学理论作为一门研究物质结构及性质的科学理论,在它的产生、发展和实际应用过程中,始终贯串着唯物主义和唯心主义两大哲学体系的斗争,始终贯串着理论为实践服务和理论脱离实际的两种倾向的斗争.

到上世纪末叶,经典物理学已发展到相当完善的地步.但当时对少数几个问题却始终不能解决,其中之一就是黑体辐射问题.对在不同温度下各种频率的辐射强度分布曲线,企图应用那些以能量连续为基础的经典物理学来解释.但它只能解释实验结果的一部分.因此,只得宣告失败.至1900年,普朗克大胆地提出了能量不连续的学说,即所谓量子学说;他认为黑体的原子都是作着简谐振动的振动物子;这些振动物子所含的能量都是整数的能量子;辐射或吸收的能量亦是整数的能量子.根据这样的理论,对于黑体辐射的实验结果就圆满地解决了.因而,这个理论就引起科学界的普遍注意,实际上初步揭开了探讨微观世界规律的序幕.后来,一系列实验事实进一步迫使我们重新考虑这一重要问题:即以往对宏观世界认识的规律是否能够适用于微观世界?在大量科学实验的基础上,人类的认识不断深入,人们逐渐认识到原子及分子等微观世界有它自己的规律,它们的运动或结构不能用经典物理学来处理,而需应用量子力学.

1-1 光的粒子性及波动性

在牛顿时代亦曾提出过光的微粒说.它虽能解释光的反射及折射定律,但对以后所发现的光的干涉、衍射与偏振等现象就不能用微粒说来说明.而光的波动说却既能解释光的反射及折射,又

能解释光的干涉、衍射与偏振。这样，微粒说就被否定，波动说长期被公认无疑。麦克斯韦发展了光的电磁波学说，使波动理论更臻完善。随着科学实验的深入进行，新的事物不断出现，从而促使人们对光的认识进一步深化。人们发现：经典电磁波学说不能用来解释黑体辐射，这只不过是初步暴露出矛盾而已，并且，能量连续的波动说亦不能解释光电效应、康普顿-吴有训效应、原子光谱等一系列光学实验结果，这些实验结果用光的微粒说反能顺利解释。

光电效应 当光线射在金属表面时，则从金属表面射出电子，这就是光电效应。在 1888~1890 年间，斯托列托夫应用图 1-1 所

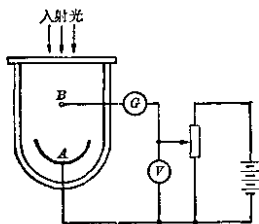


图 1-1 光电效应实验示意

示的装置，详细研究了在真空体系中的光电效应，发现实验结果与经典理论不符。这些称为光电子的动能，若依经典电磁波学说推论，应该决定于光线的强度。因为光电子的动能来自光能，而根据波动说光能是由光的强度即振幅的平方所决定的，与光的频率无关。实验结果却正好与此相

反；射出的光电子的动能仅决定于照射光线的频率，与光的强度无关。

光电子的动能可用如图 1-1 所示意的装置来测定。金属片 A 与另一电极 B 被封闭在高真空中，未受光照以前，电流不通，灵敏电流计 G 中无电流通过。用光线照射后，自金属片 A 上逸出一定动能的光电子，这种光电子有一部分达到 B 极，因而在 G 中就可读出电流强度 I 。若在 A 、 B 二极加上一正向电位差，更可促进光电子奔向 B 极，使电流强度增大。但若施以负向电位差时，光电子达到 B 极的趋势就被阻挠了， G 中电流强度就会减弱。当负向电位差达到一定数值后，就可完全阻止光电子达到 B 极，电流强度又达到零，这时的电势即称为截止电势。显然，射出的光电子动

能越大,所需的截止电势亦越大。因而从截止电势的大小,就可知道光电子动能的大小。实验结果表明,在不同光照情况下,所测得的截止电势 V_g 只与光的频率 ν 有关,而与光的强度无关。并发现 V_g 与 ν 之间有一直线关系。

亦就是说,光电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$

与照射光频率间有如图 1-2 的关系。这个关系若用经典电磁波学说无法解释的。但若假定辐射就是一束以光速进行的光子流,

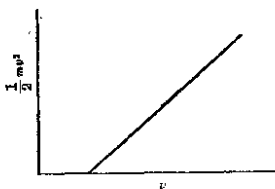


图 1-2 光电子的动能与照射光频率关系

它的能量是不连续的,则就完全能解释上面的定量结果。爱因斯在 1905 年提出了光子学说,他认为光子的能量 E 和频率 ν 成正比,即:

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

比例常数 h 即是普朗克常数。那末光电子的射出作用就是光子撞击金属而把光子的能量 $h\nu$ 交给金属中的电子,使它克服金属晶体架的约束(要使电子脱离金属表面而逸出,必须供给逸出功 W)而在获得额外的动能后射出。亦即

光电子动能 = 光子能量 - 逸出功

或

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W \quad (1-2)$$

这样,显然光电子动能应与入射光子的频率有着直线关系。因这从图 1-2 中的直线亦可看出,直线的斜率即是普朗克常数 h , h 的数值为:

$$h = 6.6252 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒} \quad (1-3)$$

光子既是微粒,那就有动量 p ,根据相对论的质能联系定律 $E = mc^2$,则 $mc^2 = h\nu$,故其动量 p 应为:

$$p = mc = \frac{h\nu}{c} \quad (1-4)$$

光子的动量亦可由实验获得证实。

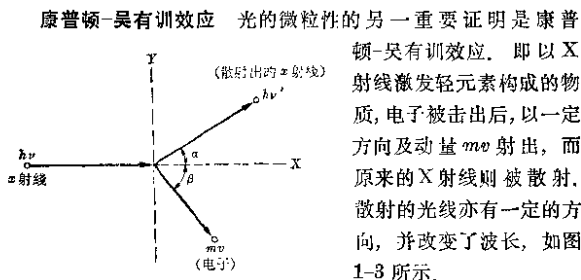


图 1-3 康普顿-吴有训效应示意图

康普顿-吴有训效应 光的微粒性的另一重要证明是康普顿-吴有训效应。即以 X 射线激发轻元素构成的物质，电子被击出后，以一定方向及动量 mv 射出，而原来的 X 射线则被散射，散射的光线亦有一定的方向，并改变了波长，如图 1-3 所示。

若承认光的粒子性并假定 X 射线的散射是由于光子与电子的碰撞，所以应服从能量守恒和动量守恒定律：

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-5)$$

根据能量守恒定律：

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \alpha + mv \cos \beta \quad (1-6)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \alpha - mv \sin \beta \quad (1-7)$$

解出这几个方程，可以求得角度 α 及 β ，并且与实验测出的角度完全符合。这对光的微粒说又提供了一个有力的证据。可见光的微粒性是有充分的实验证据的。但光的波动性亦有它的实验证据，因而就使人们不得不承认光的二重性：既有波动性亦有微粒性。

1-2 佛兰克-赫兹实验和氢光谱

动摇经典物理学基础的还不只是上述一些实验。对于宏观世界，我们一向认为其状态可以连续改变。但微观世界却有其独特的地方，即微粒的状态是不连续的。分子、原子及电子等都是这样。

微粒的状态及它们间的作用和反应,应当与它们的能态密切相关。我们要研究分子、原子的结构及它们的反应性能,首先需要研究它们在反应前后的能量。我们若以能量来描述微粒的状态,可以说微粒的能量亦是不连续的。无论分子的转动能、振动能、原子中的电子能阶都是不连续的。但对微观世界,这个规律亦不是很快就被认识的,帮助我们初步认识的有弗兰克与赫兹实验及氢光谱。

弗兰克-赫兹实验 弗兰克和赫兹用电子束通过汞蒸气而达到另一极,并接以一个电流计,以用来检验电子通过多少。电子束的动能是可以控制及调节的,他们发现,当电子能量未达到 4.9 电子伏特以前,电流随所加电压的增加而增加,这是可以理解的,因随着电压的增加,单位时间内奔向正极的电子数增多了。电子沿途虽会遇到汞原子,但能量并没有损失过(由于汞原子质量比电子大得多,弹性碰撞时电子的能量损失很少)。但当电子能量增加到 4.9 电子伏特后,电流就迅速下降,这表示电子与汞原子碰撞时开始损失能量,而使汞原子的状态突变。这实验表明了汞原子的能态是不连续的。从基态汞原子转变为激发态,需要吸收 4.9 电子伏特的能量。若供给的能量不到这数值,它就不吸收,亦不改变它的状态。当电子束能量大于 4.9 电子伏特时,它除了供给汞原子吸收的一部分能量外,还有剩余的动能,因而电流又随电压的增加而变大。但

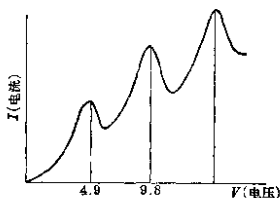


图 1-4 弗兰克-赫兹实验电流与电压间关系

当能量达到 9.8 电子伏特时,电流又迅速下降,这表示电子经第一次与汞原子碰撞损失 4.9 电子伏特后,第二次与汞原子碰撞时又会将剩余能量交给汞原子,而使另一个基态汞原子转变为激发态。因而,电流与电压的关系就有图 1-4 中所显示的极大极小图形。

这个实验充分暴露了原子能量或原子状态的不连续性。这种现象在微观世界很普遍,而在宏观世界并不具备。

光谱实验及玻尔原子模型 表明原子状态不连续的另一重要证据是光谱数据。当时原子光谱都是不连续的线光谱。对于氢原子的光谱线,可用如下的一般公式来表示各谱线的波数:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-8)$$

式中, n_1, n_2 都是 1、2、3、4、... 正整数, 且 $n_2 > n_1$, R 称为里德伯常数, 它等于 $109677.581 \text{ 厘米}^{-1}$ 。

当 $n_1=1$ 时, 即是赖曼线系;

$n_1=2$ 时, 即是巴尔麦线系;

$n_1=3$ 时, 即是帕邢线系。

自发现原子由原子核及电子组成后, 1911 年卢瑟福即提出了原子的天体模型。亦即认为电子绕核运动正和行星绕太阳旋转相似。但这理论与经典电磁波学说发生很大矛盾。因为, 根据后一理论, 带电粒子的绕核运动势必不断地辐射电磁波, 正好象无线电波的辐射一样, 体系的能量将连续不断地减小, 结果电子的动能就越来越小, 旋转的半径亦将逐渐变小, 最后终于与核合并。这样, 就不可能有稳定的原子存在。并且, 按照电磁波学说, 辐射电磁波的频率应等于电子在轨道上旋转的频率或它的倍数。轨道半径若连续地变小, 旋转的频率及所辐射波的频率都应该连续的改变, 结果得到的光谱亦应该是连续光谱。但实验所得的线光谱并不如此。因此, 唯一合理的理论应是: 原子的状态是不连续的, 它不服从经典的电磁波理论。

如果认为微观世界如原子的能量是不连续的, 那末它们只能占有一系列的可能状态, 即从一种状态改变到另一种可能状态, 只能依靠跃迁的方式(而不是连续改变的方式)。这样就可完全解释线光谱现象。例如假定氢原子只能存在于能量 E_n 为:

$$E_n = -\frac{CRh}{n^2} \quad (1-9)$$

的状态, n 为 1、2、3、... 整数, 并假定能量的改变 $E_m - E_n$ 与辐射频率 ν 之间有如下关系:

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu \quad (1-10)$$

则就可满意地解释氢光谱的定量关系。因为在量子态 n_2 与 n_1 时，氢原子的能量 E_{n_2} 及 E_{n_1} 各为：

$$E_{n_2} = -\frac{CRh}{n_2^2} \quad \text{及} \quad E_{n_1} = -\frac{CRh}{n_1^2}$$

二者之差为

$$h\nu = CRh \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-11)$$

或

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

1913年玻尔提出上面的假定是完全正确的，是符合微观世界的客观规律的。不过他还假定电子在原子中是沿着具有一定半径的轨道旋转，并认为这才是原子的稳定态。并进一步的假定电子转动时的角动量 mvr (m 是电子质量， v 为电子圆周旋转速度， r 为轨道半径) 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍，即

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-12)$$

式中的 n 就称为量子数。再根据牛顿力学的运动规律，电子作圆周运动的离心力 $m\left(\frac{v^2}{r}\right)$ 应等于原子核对电子的静电引力 $\frac{e^2}{r^2}$ ，即

$$m\left(\frac{v^2}{r}\right) = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-13)$$

解此二方程，求出轨道半径 r 及电子运动速度 v ：

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad \text{及} \quad v = \frac{2\pi e^2}{nh} \quad (1-14)$$

然后代入能量公式

$$E = \text{动能} + \text{位能} = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r}, \text{得:}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (1-15)$$

再令

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \quad (1-16)$$

即可得到

$$E_n = -\frac{CRh}{n^2}$$

玻尔理论的缺点就是在于他把电子的运动规律给以轨道化的假设，并仍沿用那只适用宏观世界的牛顿运动定律来处理这些微观世界的体系。结果只是在经典力学的基础上加以人为勉强的量子化条件。这对简单的氢原子是能够解释的，但对稍微复杂的原子结构的处理，就发生不少的矛盾。

1915年索末菲等虽引进椭圆轨道等概念，把玻尔理论伸展了一步，但还是应用牛顿力学来处理原子结构，只是增加了二个量子化条件而已。当时对分子的转动及振动等问题，亦是应用经典力学加上人为的量子化条件来研究的，虽然亦获得了一些近似结果，但问题并没有得到真正的解决。这主要由于他们仍错误地把宏观世界的规律应用到微观世界中去，所以这些被称为旧量子论。以后人们逐渐认识到微粒有一种特别的性质，即所谓波动性。它的运动具有独特的规律，而并没有宏观物理运动中那样所谓的轨道。

1-3 粒子的波动性及物质波

虽然几百年来大家承认了光的波动性，但接二连三的实验事实亦使我们不得不突破经典的看法，而承认光的粒子性。德布罗意看到这个令人深思的事实，即在整个十九世纪，物理学界对光的研究只看到光的波动性，而忽略了光的粒子性。而对于物质的研究，是否只看到它的粒子性，而忽略了它的波动性呢？为此德布罗意在1923年提出了一个非常大胆的假设：波动性与粒子性的二重性不只限于光的现象，微粒物质都有着二重性。亦就是说物质的微粒除有粒子性以外，亦有着波的性质，这种波可称为物质波（也称德布罗意波）。他还提出物质波应有的波长。波长的计算方法就是把爱因斯坦的公式推广一下：

对于光子来说，

$$E = mc^2 = h\nu \quad (1-17)$$

动量 $p=mc$, 则

$$mc = \frac{h\nu}{c} \quad (1-18)$$

或

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-19)$$

公式的左方是与粒子性相联系的动量 p , 右方包括与波动性相联系的波长 λ , h 为普朗克常数.

德布罗意假定, 上面联系光子二重性的公式亦适用于一切物质微粒. 若微粒的质量为 m , 运动速度为 v , 则动量 $p=mv$, 代入上式, 即得到

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad (1-20)$$

亦就是说, 与此物质微粒结合着的物质波的波长 λ 应为:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-21)$$

我们熟知沿 x 轴传播的平面简谐波函数为:

$$\Psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1-22)$$

亦可写成复数的形式:

$$\Psi = Ae^{2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} \quad (1-23)$$

式中 t 为时间; $i = \sqrt{-1}$; A 为振幅.

对于光子来说, $\nu = \frac{E}{h}$. 故

$$\Psi = Ae^{2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{Et}{h} \right)} \quad (1-24)$$

或

$$\Psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h} (px - Et)} \quad (1-25)$$

德布罗意并假定自由电子亦有此形式的波函数, 若以动量 p 代入 $\frac{h}{\lambda}$ [参见式(1-19)], 则自由电子的波函数为:

$$\Psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h} (px - Et)} \quad (1-26)$$

德布罗意虽然提出了物质波的概念, 并计算波长的方法及自

由电子的波函数,但并没有实验证明,所以在起初三年内未引起科学界的注意,亦不能令人相信。因为用当时所具有的仪器无法察觉微粒的波动性,根据 $\lambda = \frac{h}{mv}$ 来计算,平常实物微粒的波长太短了。例如一个电子以 10^8 厘米/秒运动,质量 $m = 9 \times 10^{-28}$ 克,其波长 $\lambda = h/mv = 6.6252 \times 10^{-27} / 9 \times 10^{-28} \times 10^8 \approx 7 \times 10^{-8}$ 厘米。要使这样短的波长的波发生衍射,需有 10^{-8} 厘米这样小的微孔或这样微细的光栅才能察觉出来。

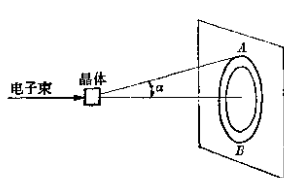


图 1-5 衍射图象

德布罗意所假说的物质波到 1927 年才被戴维逊和革末偶然在电子被镍片散射的实验中所发现。因为该金属晶体中原子正以 10^{-8} 厘米数量级的间距排列着,正是一种天然的极细光栅。他们乃用一束已知动能或速度的电子流穿过晶体,结果得到和光衍射相类似的一系列衍射圆环。这样就完全证实了电子的波动性,此外还根据电磁波-X射线被晶体衍射的条件公式——布拉格-乌尔夫方程

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2} \quad (1 \quad 27)$$

从已知的晶面距离 d , 衍射角 α , 衍射环的次序 n (n 为 1、2、3、… 正整数), 计算出电子物质波的波长 λ 。结果和根据德布罗意公式 $\lambda = \frac{h}{mv}$ 所计算出的波长完全相符。这样德布罗意大胆的假说在实验上就获得了证实, 从而引起科学界的普遍注意。以后继续证明质子射线、 α 射线、中子射线、原子射线和分子射线都有衍射现象, 且都符合德布罗意关系式。因而微观世界的另一重要规律, 即粒子的波动性完全确立了。

物质波是怎样一种波? 电子、原子是一颗颗的粒子, 因此具有粒子性是毫无疑问的。但它们有波动性, 有着波的状态, 这亦是铁一般的事实。对德布罗意波的本质及物理意义并不是一下子就弄

清了的，起先认为粒子是由波组成，或认为波由粒子组成，以后才知道这些认识都是不正确的。

粒子由波组成的看法是不正确的。起初想把粒子看作为分布在空间某区域内的一群波所组成，这群波的波长与传播方向彼此差得很小，它们迭加的结果，只有一个很小的空间区域中发生加强，而有很大的振幅，此即粒子的所在。而在其他区域，由于波群的干涉而振幅几乎为零。波的强度即标志着组成粒子介质密度的大小。这样的波群可称为波包，波包中心的运动速度即是粒子运动的速度。由此就认为粒子是由波组成的看法显然是错误的。第一，波包本身的形状及大小是随时间而改变的（可以扩大亦可以分散），因而势必得到粒子是一种不稳定的结构（稳定态的 $|\Psi|^2$ 应当不随时间而改变）。这与粒子所表现的稳定性不符合；第二，它亦与实验结果矛盾。波经过光栅绕射后可以分散朝各方向传播，这可以利用二个相同的仪器同时在二个地方都接受到波而得到证明。若原先的物质波是一个电子的，而认为电子是由波组成的话，则势必得出二个地方或二个仪器都接受了电子的半个或一部分。这岂不是与我们所熟知的电子具有粒子性相违背了吗？所以说粒子是由波组成的想法是不正确的。

波由粒子组成的想法亦是不正确的。若认为波性质的表现仅是一束粒子流（例如用来使电子衍射所用的电子束），这亦是不正确的。因为实验表明，在照相片上产生的衍射图样与入射粒子束的强度（即单位体积中的粒子数）无关。我们可尽量减少入射电子束的强度，如每刻只限于1个或2个电子穿过光栅（晶体），若按波是粒子组成的话，就不应该产生衍射图样，但事实并不如此，只要延长实验时间，亦能得到同样的衍射图。实验表明，每一电子的衍射不受其他电子的影响，亦就是说，每一粒子都有它的波动性，即使是只有一个电子的氢原子亦同样表现出相应的波动性。此外，若认为波是由粒子构成，这亦与能量守恒及物质守恒定律相违背。二个相角相差半波数的二个波可以发生干涉而抵消，那末就意味着组成二个波的粒子因此而消灭不存在了。

从上所述可知，认为波是由粒子组成的或粒子由波组成的想法都是不正确的，因为德布罗意波是一种几率波。

德布罗意波的实质是几率波 虽然物质波的实质迄今尚有争论，但科学界大多认为它是一种几率波。波恩从统计力学的观点出发，对德布罗意波获得了如下解释。实物微粒的运动并不服从适合宏观世界的牛顿定律，而是服从量子力学的统计规律。按照牛顿力学来说，只要知道电子原先的空间坐标及向 x 轴方向运动的速度，我们就可完全肯定在多少时间后，它将出现在 x 轴上的某处。但对微粒的运动，这种规律是不适用的。按照测不准原则，对于运动着的这些微粒，不可能确定它们某时刻在空间的准确位置，因为它们在空间各区域都可能出现。但亦不是乱七八糟毫无规律的运动。它们在每一瞬间在空间的各点出现有着一定的几率（或者称或然率）。

例如，一个电子穿过晶体经衍射后，可能落在 A 处亦可能落在 B 处。但一个电子在某一时刻终落在一个地方，在那里把它接收起来仍是整整一个电子，完全表现出它的粒子性。但若把此电子反复作无数次的实验，则由于多次落在 A 处，多次落在 B 处，多次落在那圆环上其他处，而落在环内环外其他地方的次数却很少，结果在底片上就呈现了一张完整的衍射图样。这就充分表现微粒运动的波动性，这表示微粒在各区域出现有一定的几率规律。它在空间各点分布的几率状态就是波动的状态。从衍射图样来看，显然单位空间内粒子出现的几率可称为几率密度 ρ ，几率密度最大的处所亦就是所谓波的强度最大的处所。亦就是说，在某处发现粒子的几率密度是和该物质波在该处的强度成正比。但我们熟知波的强度与波函数 Ψ 的模方 $|\Psi|^2$ 成正比。因而微粒在某点出现的几率密度 ρ 可用 $|\Psi|^2$ 来表示，即

$$\rho = |\Psi|^2 \quad (1-28)$$

（因为德布罗意波所着重的是在空间内的相对强度，而不是它们的绝对值本身，故可不考虑其比例常数）。这样就把粒子性和波动性真正统一起来了。粒子出现的几率决定于它运动的波状态。

上式亦表示了粒子性和波动性的相互联系,等式左边代表微粒性,右边代表波动性。

对于光子束来说,亦有它的波函数及与光子出现的几率成正比的光子密度(即单位体积内出现的光子数目),那末上式亦可以表示光子密度与那伴随大量光子运动而产生的电场或磁场强度 \mathcal{E} 的平方成正比。

从上所述可知波动性和粒子性这矛盾对立的两个方面是互相联系、互相渗透的。微粒的运动状态由波函数所规定,但是波动场亦是量子化的,如光波波动场的能量和动量亦不是连续地发出或接受,而是以一个个不连续的单位进行着。过去我们把微粒了解为服从牛顿力学的微粒,把波动了解为服从经典电磁波学说的以能量连续分布为特征的波动,这就无法统一这个矛盾,无法认识微观世界的运动规律。

量子力学的发展历史表明,通过实践发现真理,又通过实践证实真理和发展真理。

随着我们对微观世界规律性认识的不断深入,量子力学理论在化学、生物学等各方面得到了日益广泛深入的应用。

第二章

薛定谔方程和氢原子结构

我们要研究分子、原子的结构及其性能,重要问题之一就是要探求它们的电子云分布情形及体系的能量 E 。电子云的分布决定于所含电子在分子、原子中的运动状态。在绪论中曾说过,物质微粒运动的状态均可用波函数 Ψ 来表示,并且电子在空间分布的几率密度与 Ψ 的平方成正比。因此要研究原子(或分子)结构,就需知道 Ψ 及 E 。体系的能量 E 当然依赖于体系的状态,亦即与体系的波函数 Ψ 紧密联系着。一般情况表示体系波函数 Ψ 与能量 E 之相互关系的方程就是波动方程。

2-1 波动方程

波动方程实际上就代表微粒(如电子、原子及分子等)的运动规律,正象牛顿运动方程一样,常代表着宏观物体的运动规律。

波动方程常用偏微分方程来表示。上面已说过德布罗意曾假定自由电子运动的波动是简谐波,若只沿 x 轴方向传播,其波函数 Ψ 有如下形式:

$$\Psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)}$$

若把它对 x 及时间 t 作二次微分:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} \quad (2-1)$$

及

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} Ae^{\frac{2\pi i}{h}(px - Et)} \quad (2-2)$$

把式(1-26)的 Ψ 代入此二式,即可消去系数 A , 得到:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \Psi \quad (2-3)$$

及

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \Psi \quad (2-4)$$

把此二式合并, 即得到一个完全的波动方程:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{p^2}{E^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2-5)$$

这一方程描述了自由电子等微粒沿 x 轴方向运动的规律。若自由电子等微粒运动不限于 x 轴方向, 而包括 x, y, z 三轴方向的波动, 则应将波函数式(1-26)改写成:

$$\Psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} (p_x x + p_y y + p_z z - Et)} \quad (2-6)$$

p_x, p_y 及 p_z 各为 x, y 及 z 轴方向的动量, E 为电子的总能量(对自由电子等来说, 总能量就是动能), 故上式亦可写成:

$$\Psi = A e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} (p_x x + p_y y + p_z z)} \quad (2-7)$$

将此 x, y, z 及 t 作二次偏微分,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p_x^2 \Psi \quad (2-8)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p_y^2 \Psi \quad (2-9)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p_z^2 \Psi \quad (2-10)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \Psi \quad (2-11)$$

最后将它们合并, 即得:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{p^2}{E^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2-12)$$

这就是三度空间运动的包含时间因素的自由电子等微粒的波动方程。这类波动方程在研究其状态转变过程中的现象(如化学动力学中过渡状态传递系数, 电子隧道效应, 光谱吸收强度等问题)时要用到它们, 这将在以后加以讨论, 现在我们所要讨论的是那些不随时间改变的状态(例如驻波), 亦即那些不包含时间(t)变数在内的波动方程。

我们可把波函数 Ψ 分为二部分, 一部分是时间 t 的函数 $\phi(t)$; 另一部分 $\psi(x, y, z)$ 是空间坐标的函数①, 并令

$$\phi(t) = e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} \quad (2-13)$$

$$\psi(x, y, z) = A e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)} \quad (2-14)$$

则式(2-7)的 Ψ 可写成:

$$\Psi = \phi(t) \psi(x, y, z) \quad (2-15)$$

将此式代入波动方程(2-12)得:

$$\phi(t) \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right\} = \frac{p^2}{\hbar^2} \psi \frac{\partial^2 \phi(t)}{\partial t^2} \quad (2-16)$$

因为

$$\frac{\partial^2 \phi(t)}{\partial t^2} = \left(\frac{2\pi i E}{h} \right)^2 e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} \quad \text{或} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \phi(t) \quad (2-17)$$

将此式代入上式即可消去 $\phi(t)$, 而得到:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi \quad (2-18)$$

这就是自由电子等微粒的波幅方程。以上讨论都是以德布罗意假定的波函数 Ψ [参见式(1-26)] 为前提, 然后求得波动方程的。实际上我们不可能先知道微粒的状态函数 Ψ , 而是倒过来进行: 即先假定一个代表微粒运动状态的波动微分方程, 然后把此波动方程用数学方法解出而求得可能的 Ψ 及能量 E ; 从而就可知道电子云分布及分子、原子等稳定性等一系列问题。在化学上更重要的问题亦不是自由电子的运动(当然这类运动在某种程度上亦会遇到②), 而是电子在原子核所施力场中的运动, 亦就是说, 我们在化学上最感兴趣的是分子或原子中电子的运动状态, 或原子、分子等微粒本身运动的状态。但不论自由电子运动亦好, 原子中电子的运动也好, 我们都得先假定有一个代表它们运动规律的波动方程。这些要拟设的波动方程那就是薛定谔方程。

① 若假定 Ψ 是一驻波(即各空间位置的相对波强或波幅不随时间而改变), 当然可以采用这种变数分离法。

② 对于金属及其键分子中的 π 电子, 作为最简单的近似法, 可用自由电子模型来处理, 参见 §13-2 及 §16-3。

2-2 薛定谔方程及其物理意义

薛定谔方程就是把那些根据德布罗意假设基础上的自由电子等微粒的波动方程式(2-18)加以推广应用:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi$$

其中动量 p 为微粒质量 m 及速度 v 的乘积, 故

$$p^2 = (mv)^2 = 2m\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = 2m \times \text{动能} \quad (2-19)$$

若令 E 为体系的总能量, 则对于自由电子来说, 总能量就是它的动能. 但一般说来, 总能量 E 为动能及势能 V 的和, 故

$$p^2 = 2m(E - V) \quad (2-20)$$

将此式代入式(2-18)即得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2-21)$$

这就是薛定谔的波幅方程式. 它仅描述质量为 m 的一个微粒在稳定态运动的状态方程. 例如一个电子绕一个原子(例如氢原子)核旋转, 若设电子及核的电荷都是 e , 电子与核距离为 r , 则势能 $V = -\frac{e^2}{r}$, 因而描述氢原子状态的薛定谔方程为:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi = 0 \quad (2-22)$$

只要解出此微分方程, 就可得到 ψ 及相应的能量值 E . 知道了 ψ (亦即知道 ψ 与空间坐标 x, y, z 的关系)即可求得各区域的电子云密度 ψ^2 . 知道了 E 亦就可知道电离势及氢光谱数据等.

为着运算及书写简便起见, 我们用 $\nabla^2 \psi$ 来代替等号左方 (∇^2 称为拉普拉斯算符), 亦即令

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2-23)$$

即可把薛定谔方程式(2-21)简写为:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2-24)$$

在没有具体讨论应用薛定谔方程来解决原子结构及分子结构以前,我们首先来谈谈此方程的要求及 ψ^2 的物理意义,这是很必要的。

首先应注意的是上述薛定谔方程只是波幅方程,它不包含时间因素在内,包含时间的薛定谔波动方程应有式(2-12)那样的形式。此波幅方程的物理意义是表示微粒运动在稳定状态的规律,波函数 ψ 在此只是 x, y, z 的状态函数,所谓稳定状态就是微粒在空间各区域出现的几率是稳定的,并不随时间而改变,例如处在稳定状态的基态氢原子,其电子运动在核周围出现的几率始终以距核为 0.53\AA 附近的球面为最大,并不因时间而改变,换言之即与时间无关。我们所要研究的原子结构或分子结构大多数情形就指这种稳定状态。所谓分子或原子中电子云有一定分布,就是指稳定状态。若分子或原子在反应过程的瞬间,则电子云的分布当然就随时间而改变,在这瞬间就不是稳定态。在研究这种过程时,就需应用包含时间在内的薛定谔方程。在物理学中我们熟知,若可把 $\Psi(x, y, z, t)$ 分解成 $\phi(t)$ 及 $\psi(x, y, z)$ 时,亦即 $\Psi(x, y, z, t) =$

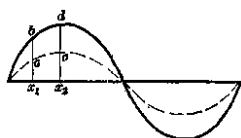


图 2-1 驻波示意

$\phi(t)\psi(x, y, z)$ 时, Ψ (或 ψ) 就代表一个驻波。所以上述代表微粒运动稳定状态的 Ψ 亦就相当于一种驻波。例如,下面一根琴弦上的驻波,虽然在不同时间,琴弦上各点的位移 Ψ 值在改变;在时间 t_1 时 x_1

处的位移在 a 点, x_2 处的位移在 c 点。在 t_2 时 x_1 处的位移达到 b 点, x_2 处的位移达到 d 点。但整个波形并没有改变,亦即 x_1 处的位移增大了多少倍, x_2 处的位移亦增大了多少倍。 x_1 与 x_2 处的相对波强度并没有改变,所谓稳定态即是各空间区域的相对波强度或 ψ^2 不随时间而改变。

用 ψ 代表微粒运动的状态是比较抽象的,但用 $|\psi|^2$ 表示微粒在空间某点 x, y, z 出现的相对几率密度 ρ , 这就相当具体:

$$\rho = |\psi|^2 \quad (2-25)$$

在此点 (x, y, z) 附近微体积 $d\tau$ 内出现的几率 dP 当然就是:

$$dP = |\psi|^2 d\tau \quad (2-26)$$

因为几率是对客观实在的描述,当然不能包含数学上的虚数(如 i 等);而从波动方程解出的波函数 ψ 有时常会包含虚数项,例如 $e^{\pm i\alpha}$ 或 $\cos \alpha \pm i \sin \alpha$ 等形式(其中 $i = \sqrt{-1}$)。因而 ψ^2 的数值或将是虚数,用它来表示几率密度是不妥当的,故正确的应该用 $|\psi|^2$ 或 $\psi\psi^*$ 来表示。 ψ^* 为 ψ 的共轭复数。例如,若 $\psi = a + ib$,则 $\psi^* = a - ib$,则 $\psi\psi^* = a^2 + b^2$ 为实数。相反地 $\psi^2 = (a + ib)^2 = a^2 + 2iab - b^2$ 却是虚数,所以 ψ 若是 $e^{i\alpha}$, ψ^* 即是 $e^{-i\alpha}$ 。 $|\psi|^2$ 的意思即是 $\psi\psi^*$ 。

对于含有时间变数在内波函数 Ψ 来说

$$dP = |\Psi|^2 d\tau \quad (2-27)$$

即表示在时间 t 时发现微粒在点 x, y, z 附近的微体积 $d\tau$ 内的几率, $|\Psi|^2$ 表示于时间 t 时在点 (x, y, z) 附近的几率密度。

$|\psi|^2$ 的物理意义很重要,因为我们研究原子结构及分子结构问题时,运动的微粒若指电子,则薛定谔方程中的 ψ 即指电子的运动状态。 $|\psi|^2$ 即指电子出现的几率密度,也就是指电子云密度。那么某区域的 $|\psi|^2$ 大小,亦即此区域的电子云密度的大小。

另一点要注意的是:薛定谔方程虽是一个数学上的方程式,但已和实际问题相结合,就需有合理的解。而纯粹数学上的方程就没有这种限制。薛定谔方程既代表微粒运动的规律, $|\psi|^2$ 既代表微粒在空间分布的几率密度,因而这种分布应该是连续的。不能想象在点 (x, y, z) 有出现的几率,而在 $(x+dx, y+dy, z+dz)$ 处,几率就没有了。因而所得的 ψ 应是 x, y, z 的连续函数。此外,这种几率在空间的改变亦应是连续的改变,亦即随着空间区域的改变逐渐增大或减小,不能想象有任何突变,因而所得的 ψ 不仅是 x, y, z 的连续函数,并且对 x, y, z 的一级微商也是连续函数。幸而,薛定谔方程原就是一种波动方程,已用平常的二阶微分方程来表示,所得的 ψ 能符合上述二条件是没有问题的。

薛定谔方程一般有很多的解,亦即符合此方程的 ψ 有很多个。

但每个合理的 ψ 必须有确定的单值, 亦即 ψ 应是 x, y, z 的单值函数. 在某 x, y, z 点 ψ 只能是一个确定的数值. 这样, 在这点才有确定的几率密度, 决不可能既是这一数值, 同时又是另一数值, 因为这样就没有物理意义. 例如若 $\psi = \cos m\phi$, ϕ 在 0° 或 360° 时代表空间同一个点, ψ 必须相同. 因而 m 必须是 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 整数时, ψ 这个解才是合理的. 若 $m = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \dots$ 时, 当 ϕ 用 0° 或 360° 代入 ψ 就有不同的二个数值, 则几率密度 $|\psi|^2$ 既可以这样又可以那样, 显然不合理.

此外, 在实际的物理条件下, 粒子运动总是在有限空间中进行, 所以一般情况, $|\psi|^2$ 应该可以积分. $|\psi|^2 d\tau$ 即表示微粒在 $d\tau$ 微体积中出现的几率, 在全部空间中(即 x, y, z 从 $-\infty \rightarrow +\infty$)的几率总和应等于1, 即

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (2-28)$$

或
$$\iiint |\psi|^2 dx dy dz = 1$$

其中 $d\tau$ 即表示 $dx dy dz$. 这个条件称为归一化条件^①.

总之, 要使薛定谔方程确能代表微粒运动的规律, 必须应有合理的解, ψ 应符合上述几个条件. 要符合这几个条件, 薛定谔方程的解 ψ 就不能是任意的, 只有某些可能的函数, 以及一定的相应的能量值 E . 这样, 就自然地得到能量量子化的结果. 而每一个合理的 ψ 相当于一种可能的运动状态. 例如在叙述氢原子的薛定谔方程式(2-22)中, 要得到连续的, 确定的并为单值的合理答案 ψ , 从下一节讨论中即可知道, 只当其能量 E 有如下一组数值:

$$E = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad (2-29)$$

时, 才能得到. 其中 n 须为 $1, 2, 3, \dots$ 正整数. 此即玻尔理论中根据纯粹假定的量子化条件 $mvr = nhv/2\pi$ 所导得的. 而现在它

^① 如果 ψ 代表的不是束缚态, 在空间中是发散的, 就不可能积分, 归一化就不可能. 并且平面波就不可能规格化为一, 而需采用其他合理的规格化方法.

却是数学上演算薛定谔微分方程的必然结果，波动力学的推论结果且较旧量子学说更为准确。

最后尚需注意的是，上述薛定谔波幅方程式(2-21)仅表示一个微粒的运动，对于多微粒运动的薛定谔方程将在第三章中加以讨论，所有薛定谔方程都是假设的，并不是从什么其他原理推导得来的，它的拟设是否正确，则需看它的结果。若此等方程所演绎的结果与实验事实符合，则证明它们的拟设是正确的，它们确能代表微粒运动的客观规律。现在对微观世界研究所获得的无数实验事实已证明了所拟设的薛定谔方程的正确性。如何拟设各种微粒体系的薛定谔方程的普遍方法或规则将在第三章中叙述。

2-3 氢原子结构

今以氢原子作为示例来讨论量子力学对原子结构研究方面的应用。氢原子及类氢离子 He^+ 、 Li^{+2} 、 Be^{+3} 等核外电子都只有一个。严格说来，在这类微粒体系中，电子及原子核都围绕着它们的质量中心在旋转。为处理方便起见，我们常假定核为静止，而只有电子的运动，这样就是只有一个微粒运动的体系。根据上节所说，它的薛定谔方程是：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M}}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

因为假定了核为静止不动，故若用电子的真正质量 m ，就有误差。所以我们采用折合过的电子质量 \mathcal{M} 来代替真实质量 m 。若原子核质量为 M ，则电子的折合质量 $\mathcal{M} = \frac{mM}{m+M}$ 。因为原子核质量 M 比电子质量 m 大得多，故 \mathcal{M} 与 m 的差别实际上是极微的。不过用 \mathcal{M} 表示更严格一些。

第二步，就需按微粒运动的实际情况，将具体的势能 V 代入上式。令原子核的电荷为 Ze ，电子的电荷为 e ，电子与核的距离为 r ，则势能 $V = -\frac{Ze^2}{r}$ ，将此代入(2-21)式，则得到代表一个电子在中心力场中运动的具体薛定谔方程为：

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M}}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2-30)$$

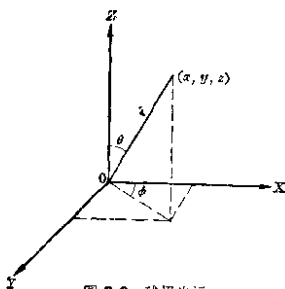


图 2-2 球极坐标

第三步,就是要解此方程。为有利于此方程的解决,首先需将它转换成极坐标 r, θ, ϕ 。我们熟知,正交坐标 x, y, z 与极坐标 r, θ, ϕ 之间有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (2-31)$$

上面薛定谔方程转换坐标后有如下形式(转换方法见附录1):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \\ + \frac{8\pi^2 \mathcal{M}}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (2-32)$$

要解此方程,可用变数分离法:先假定 ψ 是三个独立函数 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 及 $\Phi(\phi)$ 的乘积,即

$$\psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (2-33)$$

R 决定于 r , Θ 只决定于 θ , 而 Φ 只决定于 ϕ 。故只需找到 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\phi)$ 这些函数,便可求得 ψ 。

将上式代入极坐标表示的薛定谔方程(2-32),然后用 $R\Theta\Phi/r^2 \sin^2 \theta$ 除各项即得:

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \\ + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2 \sin^2 \theta}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2-34)$$

经排列后(并将偏微分改写为全微分)为:

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \\ + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2 \sin^2 \theta}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \end{aligned} \quad (2-35)$$

此式左边各项只决定于 θ 及 r ；右边一项只决定于 ϕ ，而与 r 、 θ 无关。因此，无论 r 、 θ 及 ϕ 怎样改动，要使左边始终恒等于右边，只有左右各边都为常数方属可能。若此常数用 m^2 表示时，则分别得到二个方程式：

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2 \quad (2-36)$$

及

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \\ & + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2 \sin^2\theta}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = m^2 \end{aligned} \quad (2-37)$$

后一式用 $\sin^2\theta$ 除之，移项后，为：

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \\ & = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \end{aligned} \quad (2-38)$$

此式左边只决定于 r ，右边只决定于 θ ；要保持二边恒等，只有二边同等于一常数。令此常数为 β ，因而又得到二个方程：

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (2-39)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \beta \quad (2-40)$$

分别将(2-36)、(2-39)、(2-40)三个方程式解出，以求得 Φ 、 Θ 及 R 三个函数，再将它们相乘即可得到 ψ 。

2-3a Φ 方程的解

将方程(2-36)式重排，则为：

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \quad (2-41)$$

随着常数 m 的不同，此方程有一组解，今用 Φ_m 表示之。我们熟知此方程的解为：

$$\Phi_m = A e^{im\phi} \quad (2-42)$$

亦即

$$\Phi_m = A \cos m\phi + iA \sin m\phi \quad (2-43)$$

A 为常数，可从归一化条件找出

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m \Phi_m^* d\phi = 1 \quad (2-44)$$

(因为 $\psi\psi^*d\tau$ 既可代表电子在微体积 $d\tau$ 内出现的几率, 则同样 $\Phi_m\Phi_m^*d\phi$ 可表示电子出现在 $d\phi$ 微角度内的几率. ϕ 从 0° 到 360° 转一周, 已把所有空间都包括在内, 总的几率 $\int_0^{2\pi} \Phi_m\Phi_m^*d\phi$ 应该等于 1.)

若 $\Phi_m = Ae^{im\phi}$, 则 $\Phi_m^* = Ae^{-im\phi}$, 故

$$A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-im\phi} d\phi = 1 \quad (2-45)$$

$$A^2 \cdot 2\pi = 1 \quad \text{或} \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (2-46)$$

故 Φ 方程的解为:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (2-47)$$

若常数 m 可以为任意值, 则 Φ_m 将有无穷多个. 但从图 2-2 可知, ϕ 自 0° 改变到 360° 时为一周. $\phi = 0^\circ$ 及 $\phi = 360^\circ$ 相当于同一空间, Φ_m 的值应该相等(即合理化的条件). 我们看一下式(2-43)则可了解. 若 m 不是整数, $\cos m\phi$ 及 $\sin m\phi$ (当 ϕ 在 0° 及 360° 时)的数值便不会相等, 因而 Φ_m 值相当于同一坐标就有几个数值, 而非单值. 要使 ψ 有合理的解, 其组成 ψ 的 Φ 函数亦需合理, 因而常数 m 必须是整数. 即只允许 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, 所以这常数不能任意, 这种用来规定一定状态的不连续的数字即为量子数, m 称为磁量子数, 它与电子云的分布方向密切相关, 这将在后面 (§2-5) 讨论.

要注意的是, 相当于每个 m 值均有一个相应的微分方程式及相应的解 Φ_m , 并以此描述电子的运动状态. 例如: $m=1$ 时,

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\Phi, \quad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \quad (2-48)$$

$m=2$ 时, 微分方程为

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -4\Phi, \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi} \quad (2-49)$$

但当 m 的绝对值相等时 (如 $m=2$ 或 $m=-2$ 时), 微分方程相同, 均是 $d^2\Phi/d\phi^2 = -m^2\Phi$, 相对于此, 可以有二个解:

$$\Phi_{|m|} = Ae^{+im\phi}$$

或

$$\Phi_{|m|} = A \cos |m|\phi + iA \sin |m|\phi \quad (2-50)$$

及

$$\Phi_{-m} = A^{-im\phi}$$

或

$$\Phi_{-|m|} = A \cos |m|\phi - iA \sin |m|\phi \quad (2-51)$$

从数学上我们知道同一线型微分方程若有二个独立答案 Φ 及 Φ' , 我们可把它们任意线性组合成另外二个独立的解, 例如 $\Phi + \Phi'$ 及 $\Phi - \Phi'$, 亦是此微分方程的解, 将式 (2-50) 及 (2-51) 相加或相减, 重新组成另二个独立解:

$$\Phi'_{|m|} = 2A \cos |m|\phi = B \cos |m|\phi \quad (2-52)$$

$$\Phi'_{-|m|} = 2iA \sin |m|\phi = B' \sin |m|\phi \quad (2-53)$$

组成上述二式的优点是可以消去复数形式, 而用惯用的三角函数来表示。常数 B 及 B' 需再从归一化条件求出: 亦即把它们分别代入下式求之

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 1 \quad (2-54)$$

分别求得的结果为:

$$B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} = B' \quad (2-55)$$

故

$$\Phi'_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m|\phi \quad (2-56)$$

$$\Phi'_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m|\phi \quad (2-57)$$

今将所得的各可允许的 Φ 函数列于表 2-1.

2.3b Θ 方程的解

现在再来解决包含 Θ 函数的方程式 (2-39)

$$-\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} - \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta$$

表 2-1 $\Phi(\phi)$ 值

$m=0$	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	
$m=1$	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{i\phi}$	$\Phi'_1 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \cos \phi$
$m=-1$	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{-i\phi}$	$\Phi'_{-1} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \sin \phi$
$m=2$	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{2i\phi}$	$\Phi'_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \cos 2\phi$
$m=-2$	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{-2i\phi}$	$\Phi'_{-2} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \sin 2\phi$
$m=3$	$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{3i\phi}$	$\Phi'_3 = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \cos 3\phi$
$m=-3$	$\Phi_{-3} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} e^{-3i\phi}$	$\Phi'_{-3} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{\pi}}} \sin 3\phi$

用 Θ 乘各项及移项后为:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{\Theta m^2}{\sin^2 \theta} + \beta \Theta = 0 \quad (2-58)$$

令

$$\cos \theta = z \quad (2-59)$$

且用另一函数 $P(z)$ 来代替 $\Theta(\theta)$, 使

$$\Theta(\theta) = P(z) \quad (2-60)$$

则

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\frac{dP}{dz} \sin \theta \quad (2-61)$$

而

$$\sin^2 \theta = 1 - z^2 \quad (2-62)$$

因而方程式(2-58)可变成如下形式:

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right\} + \left(\beta - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P(z) = 0 \quad (2-63)$$

这就是著名的联属勒氏(Legendre)微分方程。再令

$$P(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z) \quad (2-64)$$

或

$$\Theta(\theta) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z) \quad (2-65)$$

代入式(2-63) ($|m|$ 为 m 之绝对值) 则得:

$$(1-z^2) \frac{d^2 G}{dz^2} - 2(|m|+1)z \frac{dG}{dz} + \{\beta - |m|(|m|+1)\}G = 0 \quad (2-66)$$

此方程可用级数法解决, 即令

$$G(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \dots = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu} \quad (2-67)$$

微分后为:

$$\frac{dG}{dz} = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + \dots = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} \nu z^{\nu-1} \quad (2-68)$$

$$\frac{d^2 G}{dz^2} = 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 z + 3 \cdot 4a_4 z^2 + \dots = \sum_{\nu=2}^{\infty} a_{\nu} \nu(\nu-1) z^{\nu-2} \quad (2-69)$$

将这些代入方程式(2-66), 则

$$\begin{aligned} & 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 z + 3 \cdot 4a_4 z^2 + 4 \cdot 5a_5 z^3 + \dots - 1 \cdot 2a_2 z^2 \\ & - 2 \cdot 3a_3 z^3 - \dots - 2(|m|+1)a_1 z - 2 \cdot 2(|m|+1)a_2 z^2 \\ & - 2 \cdot 3(|m|+1)a_3 z^3 - \dots + \{\beta - |m|(|m|+1)\}a_0 \\ & + \{\beta - |m|(|m|+1)\}a_1 z + \{\beta - |m|(|m|+1)\}a_2 z^2 \\ & + \{\beta - |m|(|m|+1)\}a_3 z^3 + \dots = 0 \end{aligned} \quad (2-70)$$

要使对任意 z 值左边各项的和为零, 则只有 z^0 、 z^1 、 z^2 、 \dots 、 z^{ν} 各项的系数必须等于零, 即

$$\left. \begin{aligned} z^0 \text{ 项: } & 1 \cdot 2a_2 + \{\beta - |m|(|m|+1)\}a_0 = 0 \\ z^1 \text{ 项: } & 2 \cdot 3a_3 + [\{\beta - |m|(|m|+1)\} - 2(|m|+1)]a_1 = 0 \\ z^2 \text{ 项: } & 3 \cdot 4a_4 + [\{\beta - |m|(|m|+1)\} - 2 \cdot 2(|m|+1) \\ & \quad - 1 \cdot 2]a_2 = 0 \\ z^3 \text{ 项: } & 4 \cdot 5a_5 + [\{\beta - |m|(|m|+1)\} - 2 \cdot 3(|m|+1) \\ & \quad - 2 \cdot 3]a_3 = 0 \\ & \dots \dots \dots \\ z^{\nu} \text{ 项: } & (\nu+1)(\nu+2)a_{\nu+2} + [\{\beta - |m|(|m|+1)\} \\ & \quad - 2 \cdot \nu(|m|+1) - \nu(\nu-1)]a_{\nu} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-71)$$

最后的通式, 经移项后为:

$$\frac{a_{\nu-2}}{a_1} = \frac{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu + |m|(|m|+1) - \beta}{(\nu+1)(\nu+2)} \quad (2-72)$$

此式表示 G 函数中各项系数的关系。知道 a_0 就可知道 a_2 ，知道了 a_2 就可求 a_4 、 a_6 、 \dots 。同样知道了 a_1 ，即可求得 a_3 、 a_5 、 a_7 、 \dots 。不过到了某项以后，级数 $G = a_0 + a_1z + a_2z^2 + \dots$ 就应该中断才行，否则级数就不收敛，无穷无尽的下去，就得不到确定的数值。而合理的条件是要求 ψ 所包含的 Θ 函数有确定的值，由于

$$\Theta = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G$$

因而亦要求 G 有确定的数值。故 G 的多项式达到某项后（例如 z^{ν_0} 项）就没有 z^{ν_0+2} 、 z^{ν_0+3} 、 \dots 等项，亦即这些项的系数为 a_{ν_0+2} 、 \dots 都应等于零。

既 z^{ν_0} 项系数 a_{ν_0} 不等于零，而 a_{ν_0+2} 须等于零，只有将式(2-72)的分子项等于零，即①

$$\nu_0(\nu_0-1) + 2(|m|+1)\nu_0 + |m|(|m|+1) - \beta = 0 \quad (2-73)$$

或

$$\beta = (\nu_0 + |m|)(\nu_0 + |m| + 1) \quad (2-74)$$

故 β 不能是任意的常数，要使 Θ 状态或 ψ 状态确定， β 值必须符合上述条件。

ν 是表示项次的正整数即 0、1、2、3、 \dots ， $|m|$ 亦是正整数，故 β 亦是一定的正整数。现用 l 表示 $\nu + |m|$ 此正整数，即

$$l = \nu_0 + |m| \quad (2-75)$$

$$\beta = l(l+1) \quad (2-76)$$

l 称为角量子数。从方程式(2-39)可以看出 Θ 方程或 Θ 状态决定于常数 m (磁量子数) 及另一常数 β ，而 β 又决定于角量子数 l 。由于 $l = \nu + |m|$ ，故知

$$l \geq |m| \quad (2-77)$$

(因为 ν 可以是 0、1、2、 \dots 正整数)，而 $|m|$ 是从 0 开始的整数，故 l 可以是 0、1、2、3、 \dots 正整数。

① 上面通式(2-72)对各项次 ν 都适用，现特别研究某一项次，故用 ν_0 代替 ν 。

规定 Θ 函数的方程式(2-58)及(2-63)中包含 m 及 β 二常数, 亦即包含 m 及 l 二个量子数, 故需将一定的 l 及 m 的整数代入后方方程方才是确定的, 才可以求出具体的解, 将 $\beta=l(l+1)$ 代入式(2-58)和(2-63)得:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{\Theta m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1)\Theta = 0 \quad (2-78)$$

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dP}{dz} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right\} P = 0 \quad (2-79)$$

不过从上述可知, l 及 m 不可以是任意的常数, 而是不连续的一些整数。它们规定了与电子云形状密切相关的 Θ 函数, 并使它量子化了。因为 $l \geq |m|$, 故可允许代入的磁量子数 m 亦是受角量子数 l 所限制的。例如 $l=1$ 时, 只可有 $m=0$ 、 $m=1$ 及 $m=-1$ 三个可能值。对于 $l=0$ 时, 则只允许 $m=0$ 一个可能值, 对每个 l 数值只允许有 $2l+1$ 个 m 值。在下面讨论中即将看出电子云的角度分布或形状就决定于 l 及 m 这二个量子数, 而同样形状的电子云在空间位向的分布主要决定于磁量子数 m 。

要知道 Θ 函数, 只需知道式(2-65)的 G :

$$\Theta(\theta) = P(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z)$$

亦即

$$\Theta = (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{|m|}{2}} \{a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots + a_{\nu_0} z^{\nu_0}\} \quad (2-80)$$

(已经将式(2-59)及(2-67)的关系代入)或

$$\Theta = (\sin \theta)^{|m|} \{a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos^2 \theta + a_3 \cos^3 \theta + \cdots + a_{\nu_0} \cos^{\nu_0} \theta\} \quad (2-81)$$

上面已经说过 G 多项式只达到 ν_0 项为止。 ν_0 的项次受 l 及 m 二量子数的限制, 即 $l = \nu_0 + |m|$, 故 $\nu_0 = l - |m|$, 因而式(2-81)可写成:

$$\Theta_{l,m} = (\sin \theta)^{|m|} \{a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos^2 \theta + \cdots + a_{l-|m|} (\cos \theta)^{l-|m|}\} \quad (2-82)$$

a_0 、 a_1 、 a_2 、 \cdots 之间的关系可用式(2-72)求出:

① 这式有时用 $\Theta_{l,m} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|} \cos \theta$ 表示之。

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_{\nu}} = \frac{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu + |m|(|m|+1) - l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)} \quad (2-83)$$

例如, $l=1, m=0$ 时,

$$a_{l-|m|} \{\cos \theta\}^{l-|m|} = a_1 \cos \theta$$

故

$$\Theta_{1,0} = a_0 + a_1 \cos \theta \quad (2-84)$$

因 $a_2=0$, 将 $l=1, m=0, a_2=0$ (即 $a_{\nu+2}=0, \nu=0$) 及 $\nu=0$ 代入式(2-83)可知 $a_{\nu}=a_0=0$. 故结果是:

$$\Theta_{1,0} = a_1 \cos \theta \quad (2-85)$$

又例如, $l=2, m=0$ 时,

$$a_{l-|m|} (\cos \theta)^{l-|m|} = a_2 \cos^2 \theta$$

则

$$\Theta_{2,0} = a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos^2 \theta$$

因 $a_3=0$, 故 $a_1=0$, 则

$$\Theta_{2,0} = a_0 + a_2 \cos^2 \theta \quad (2-86)$$

将 $l=2, m=0, \nu=0$ 代入式(2-83)即可求得 a_2/a_0

$$\frac{a_2}{a_0} = \frac{0(0-1) + 2(0+1) \times 0 + 0(0+1) - 2 \times 3}{1 \times 2} = -3$$

将 $a_2 = -3a_0$ 代入式(2-86), 则得:

$$\Theta_{2,0} = -a_0(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2-87)$$

$-a_0$ 的值即可从归一化条件 $\int \Theta \Theta^* d\theta = 1$ 求得为 $\frac{\sqrt{10}}{4}$, 这样就完全确定了 $\Theta_{2,0}$ 函数为 $\frac{\sqrt{10}}{4}(3 \cos^2 \theta - 1)$.

今将这样求得的一些 Θ 函数分别列于表 2-2 以供参考.

2-3c $R(r)$ 方程的解

最后我们来解方程式(2-40)以求 R

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \beta$$

① 此等角度函数 Θ 亦适用于双原子分子, 不过量子数不用 l, m 表示, 而用 J, M 来表示.

表 2.2 $\Theta_{l,m}$ 值

		Θ	已 归 一 化 的 Θ
$l=0$	$m=0$	a_0	$\Theta_{0,0} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
$l=1$	$m=0$	$a_1 \cos \theta$	$\Theta_{1,0} = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
$l=1$	$m=\pm 1$	$a_1 \sin \theta$	$\Theta_{1,\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
$l=2$	$m=0$	$a_2(1-3\cos^2\theta)$	$\Theta_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta-1)$
$l=2$	$m=\pm 1$	$a_2 \sin \theta \cos \theta$	$\Theta_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
$l=2$	$m=\pm 2$	$a_2 \sin^2 \theta$	$\Theta_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$
$l=3$	$m=0$	$a_3\left(\cos \theta - \frac{5}{3} \cos^3 \theta\right)$	$\Theta_{3,0} = \frac{3\sqrt{14}}{4}\left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta\right)$
$l=3$	$m=\pm 1$	$a_3(1-5\cos^2\theta)\sin \theta$	$\Theta_{3,\pm 1} = \frac{\sqrt{42}}{8}(5\cos^2\theta-1)\sin \theta$
$l=3$	$m=\pm 2$	$a_3 \sin^2 \theta \cos \theta$	$\Theta_{3,\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$
$l=3$	$m=\pm 3$	$a_3 \sin^3 \theta$	$\Theta_{3,\pm 3} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{2}} \sin^3 \theta$

将 $\beta=l(l+1)$ 代入, 经移项后, 则得:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{h^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{h^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (2-88)$$

这方程对于各种距离 r 都应符合, 当 r 很大 (如 $r \rightarrow \infty$) 时, 上式就变成极限式:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{h^2} R = 0 \quad (2-89)$$

令

$$\frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{h^2} = -\alpha^2 \quad (2-90)$$

即可简化为:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = \alpha^2 R \quad (2-91)$$

此方程的解为:

$$R = ce^{\pm \alpha r} \quad (2-92)$$

其中唯 $R = ce^{-\alpha r}$ 符合要求, 而 $R = ce^{+\alpha r}$ 是不合理的, 因为 $r \rightarrow \infty$ 时, R 将是无穷大, 这与我们对波函数 ψ 需为确定值的要求不符合. $R = ce^{-\alpha r}$ 只是方程式(2-88)的一个特解, 要使 R 对各种 r 都适用则需求其普遍解. 假定 R 是未知函数 $f(r)$ 与 $e^{-\alpha r}$ 的乘积, 即

$$R = f(r)e^{-\alpha r} \quad (2-93)$$

将此代入方程式(2-88), 则得:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} - 2\alpha \right) \frac{df}{dr} + \left\{ \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{h^2 r} - \frac{2\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} f = 0 \quad (2-94)$$

用级数法求 $f(r)$, 即令

$$f(r) = \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} r^{\nu} \quad (2-95)$$

则

$$\frac{df}{dr} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu b_{\nu} r^{\nu-1} \quad (2-96)$$

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \sum_{\nu=2}^{\infty} b_{\nu} \nu(\nu-1) r^{\nu-2} \quad (2-97)$$

将此三式代入式(2-94), 即可得到:

$$\begin{aligned} & \{\dots\} r^0 + \{\dots\} r^1 + \{\dots\} r^2 + \dots \\ & + \left\{ b_{\nu} \left(\frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{h^2} - 2\alpha\nu - 2\alpha \right) \right. \\ & \left. + b_{\nu+1} [\nu(\nu+1) + 2(\nu+1) - l(l+1)] \right\} r^{\nu} = 0 \end{aligned} \quad (2-98)$$

要使左边各项的和始终为零, 则只有各项系数都等于零, 即

$$\begin{aligned} & b_{\nu} \left(\frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{h^2} - 2\alpha\nu - 2\alpha \right) \\ & + b_{\nu+1} [\nu(\nu+1) + 2(\nu+1) - l(l+1)] = 0 \end{aligned} \quad (2-99)$$

经移项后, 得:

$$\frac{b_{\nu+1}}{b_{\nu}} = \frac{2\alpha(\nu+1) - \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{h^2}}{(\nu+1)(\nu+2) - l(l+1)} \quad (2-100)$$

或

$$\frac{b_\nu}{b_{\nu+1}} = \frac{(\nu+1)(\nu+2) - l(l+1)}{2\alpha(\nu+1) - \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{\hbar^2}} \quad (2-101)$$

这样,当知道了某项系数后,即可利用此关系式求另一项的系数.

不过当项次 $\nu = l-1$ 时, 式 (2-101) 中的 $(\nu+1)(\nu+2) - l(l+1) = 0$, 故 r^ν 项的系数 $b_\nu = 0$, 亦即 $b_{l-1} = 0$, 根据式 (2-101) b_{l-2} 亦必须等于零, 如此类推下去 b_{l-3}, b_{l-4}, \dots 都是零, 由此可知 $f(r)$ 的级数是由 $b_l r^l$ 项开始的, 亦即

$$\nu \geq l$$

(l 是角量子数)

不仅如此, 我们可知此级数亦是有限项:

$$f(r) = b_l r^l + b_{l+1} r^{l+1} + \dots \quad (2-102)$$

否则 $r \rightarrow \infty$ 时, $f(r)$ 将变成无穷大, 这与波有一定的强度性质矛盾. 所以上面级数在若干项后必须中断, 亦即若干项后的系数均须是零. 例如达到 ν_0 项后即中断, 即 b_{ν_0+1} 的系数必须是零, 从式 (2-100) 可以看出

$$\frac{b_{\nu_0+1}}{b_{\nu_0}} = \frac{2\alpha(\nu_0+1) - \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{\hbar^2}}{(\nu_0+1)(\nu_0+2) - l(l+1)} \quad (2-103)$$

要使 $b_{\nu_0+1} = 0$, 则须符合如下条件:

$$2\alpha(\nu_0+1) - \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{\hbar^2} = 0 \quad (2-104)$$

亦即

$$2(\nu_0+1) \left(-\frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{\hbar^2} = 0 \quad (2-105)$$

或

$$E = -\frac{2\pi^2 \mathcal{M} e^4 Z^2}{\hbar^2 (\nu_0+1)^2} \quad (2-106)$$

这亦是体系总能量所必须符合的条件. 要使波动方程有合理确定的 $R(r)$ 解, 总能量 E 不能是任意的. ν_0 是某一项次, 当然是整数, 因而 ν_0+1 亦是整数. 今令另一整数 n 代表, 即

$$n = \nu_0 + 1 \quad (2-107)$$

则

$$E = -\frac{2\pi^2 \mathcal{M} e^4 Z^2}{n^2 \hbar^2} \quad (2-108)$$

此即氢原子及类氢离子的能量公式， n 为主量子数。因为 $n = \nu_0 + 1$ ，而此项 $\nu_0 \geq l$ ，故

$$n \geq l + 1 \quad (2-109)$$

这就是主量子数 n 和角量子数 l 的关系。相应于 E_n 能量的波函数 R 可从式(2-93)及(2-102)求得。

$$R = f(r) e^{-\alpha r} = e^{-\alpha r} \{b_l r^l + b_{l+1} r^{l+1} + \dots + b_n r^n\} \quad (2-110)$$

将式(2-107)的 $\nu_0 = n - 1$ 代入，得：

$$R = e^{-\alpha r} \{b_l r^l + b_{l+1} r^{l+1} + \dots + b_{n-1} r^{n-1}\} \quad (2-111)$$

$b_l, b_{l+1}, \dots, b_{n-1}$ 等系数间的关系可从式(2-100)求得。根据式(2-90)

$$\alpha = \left(-\frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

将式(2-108)的 E 代入，则得：

$$2\alpha n = \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{\hbar^2} \quad (2-112)$$

因而式(2-100)即转变为：

$$\begin{aligned} \frac{b_{\nu+1}}{b_\nu} &= \frac{2\alpha(\nu+1) - 2n\alpha}{(\nu+1)(\nu+2) - l(l+1)} \\ &= 2\alpha \frac{\nu+1-n}{(\nu+1)(\nu+2) - l(l+1)} \end{aligned} \quad (2-113)$$

以 $\nu = l$ 代入得：

$$b_{l+1} = \frac{l+1-n}{l+1} \cdot \alpha b_l \quad (2-114)$$

当 $\nu = l+1$ ，代入得：

$$\begin{aligned} b_{l+2} &= \frac{l+2-n}{(l+2)(l+3) - l(l+1)} \cdot 2\alpha b_{l+1} \\ &= \frac{l+2-n}{2l+3} \times \frac{l+1-n}{l+1} \alpha^2 b_l \end{aligned} \quad (2-115)$$

.....

将这些系数代入式(2-111), 则得:

$$R_{n,l} = b_l e^{-\alpha r} \left\{ r^l + \frac{l+1-n}{l+1} \alpha r^{l+1} + \frac{(l+2-n)(l+1-n)}{(2l+3)(l+1)} \alpha^2 r^{l+2} + \dots \right\} \quad (2-116)$$

又因

$$\alpha = \frac{8\pi^2 \mathcal{M} e^2 Z}{2n\hbar^2}$$

若令

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \mathcal{M} e^2} \quad (2-117)$$

则

$$\alpha = \frac{Z}{na_0} \quad (2-118)$$

故

$$R_{n,l} = b_l e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left\{ r^l + \frac{l+1-n}{l+1} \left(\frac{Z}{na_0} \right) r^{l+1} + \frac{(l+2-n)(l+1-n)}{(2l+3)(l+1)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^2 r^{l+2} + \dots \right\} \quad (2-119)$$

系数 b_l 可从归一化条件: $\int R R^* dr = 1$ 求出, 将 n, l 的数值及 b_l 系数代入即可得到如表 2-3 中的一组 R .

表 2-3 $R(r)$ 值

$n=1$	$l=0$	1s	$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
$n=2$	$l=0$	2s	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
$n=2$	$l=1$	2p	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
$n=3$	$l=0$	3s	$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
$n=3$	$l=1$	3p	$R_{3,1} = \frac{1}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
$n=3$	$l=2$	3d	$R_{3,2} = \frac{1}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

2.3.1 波函数 ψ

知道了 $R_{n,l}$ 、 $\Theta_{l,m}$ 及 Φ_m 三函数后, 即可根据式(2.33)而求类氢离子或氢原子的波函数 $\psi_{n,l,m}$.

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l} \cdot \Theta_{l,m} \cdot \Phi_m$$

亦即要求得处于某量子态 n, l, m 的波函时, 只需从表 2-1、

表 2-4 氢原子的 $\psi_{n,l,m}$

n	l	m		$\psi_{n,l,m}$
1	0	0	ψ_{1s}	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
2	0	0	ψ_{2s}	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$
2	1	0	ψ_{2p_z}	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$
2	1	± 1	ψ_{2p_x}	$\psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi$
			ψ_{2p_y}	$\psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi$
3	0	0	ψ_{3s}	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$
3	1	0	ψ_{3p_z}	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \cos \theta$
3	1	± 1	ψ_{3p_x}	$\psi_{311} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \phi$
			ψ_{3p_y}	$\psi_{31-1} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \sin \phi$
3	2	0	$\psi_{3d_{z^2}}$	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} (3\cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{3d_{xz}}$	$\psi_{321} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
			$\psi_{3d_{yz}}$	$\psi_{32-1} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3	2	± 2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}}$	$\psi_{322} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
			$\psi_{3d_{xy}}$	$\psi_{32-2} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

2-2 及 2-3 查出 m 量子数的 Φ_m ; l 及 m 量子数的 $\Theta_{l,m}$ 和 n, l 量子数的 $R_{n,l}$. 今将一些氢原子 ($Z=1$) 的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 列于表 2-4, 以供参考.

2-4 四个量子数

波动力学对于氢原子的处理所获得结果是符合事实的. 对于基态氢原子, 根据所得能量公式 (2-108),

$$E = \frac{-2\pi^2 M e^4}{h^2}$$

计算, 其值为 13.6 电子伏特 (基态时主量子数 $n=1$), 这与电离势的实验值 13.6 电子伏特完全符合.

此外, 氢原子中电子运动状态由 n, l, m 三个量子数决定, 而 n, l, m 三个量子数之间又有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ n &\geq l+1, \quad l=0, 1, 2, 3, \dots \\ l &\geq |m| \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{aligned} \right\} \quad (2-120)$$

因而可能的运动状态只有如下组合 (每种运动状态亦常称为原子轨道, 但应与玻尔假设的轨道概念严格区别):

$$\begin{aligned} n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad & 1s \text{ 轨道 } 1 \text{ 个} \\ n=2 \quad & \left\{ \begin{array}{l} l=0 \quad m=0 \quad 2s \text{ 轨道 } 1 \text{ 个} \\ l=1 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \end{array} \right\} 2p \text{ 轨道 } 3 \text{ 个} \end{array} \right\} \text{ 共 } 4 \text{ 个轨道} \\ n=3 \quad & \left\{ \begin{array}{l} l=0 \quad m=0 \quad 3s \text{ 轨道 } 1 \text{ 个} \\ l=1 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \end{array} \right\} 3p \text{ 轨道 } 3 \text{ 个} \\ l=2 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \\ m=\pm 2 \end{array} \right\} 3d \text{ 轨道 } 5 \text{ 个} \end{array} \right\} \text{ 共 } 9 \text{ 个轨道} \end{aligned}$$

$$n=4 \left\{ \begin{array}{l} l=0 \quad m=0 \quad 4s \text{ 轨道 } 1 \text{ 个} \\ l=1 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \end{array} \right\} 4p \text{ 轨道 } 3 \text{ 个} \\ l=2 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \\ m=\pm 2 \end{array} \right\} 4d \text{ 轨道 } 5 \text{ 个} \\ l=3 \quad \left\{ \begin{array}{l} m=0 \\ m=\pm 1 \\ m=\pm 2 \\ m=\pm 3 \end{array} \right\} 4f \text{ 轨道 } 7 \text{ 个} \end{array} \right\} \text{ 共 } 16 \text{ 个轨道}$$

$n=5 \dots\dots\dots$ 共 25 个轨道

$n=n \dots\dots\dots$ 共 n^2 个轨道

在量子力学中,电子绕核运动虽已放弃轨道的概念,但原子轨道这一名称仍常沿用迄今,它并不代表一种真实轨道,而只是代表一种运动状态或某一波函数.例如 4s 轨道即是 ψ_{400} 状态.按 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 次序,我们称它们为 s、p、d、f、g、h、 \dots 轨道,前面的数字代表主量子数 n 值.

对于其他原子,若上面推论仍可适用,则 $n=1$ 的轨道有 1 个 (1s), $n=2$ 的轨道有 4 个 (1 个 2s, 3 个 2p), $n=3$ 的轨道有 9 个, $n=4$ 的轨道有 16 个.总之, n 的轨道共有 n^2 个.

因为能量主要决定于主量子数 n , n 值越小,能量越低 (E 的负值越大),所以我们可按 $n=1, 2, 3, \dots$ 称这些轨道为第一层、第二层、第三层 $\dots\dots$ 等,或 K、L、M、N、 \dots 等电子壳层.而每层中的轨道又按角量子数 l 的不同 (以 0、1、2、3、 \dots),而可分为 s、p、d、f、 \dots 等组别 (电子云的形状主要决定于 l 值),它们的电子云形状各不相同.每种组别或形状的电子云或原子轨道又可因磁量子数 m 的不同而有不同的取向. $l=0$ 的 s 轨道只有一种, $l=1$ 的 p 轨道 (或电子云) 有三种取向而有 3 个, $l=2$ 的 d 轨道有 5 个 (有 5 种取向), $l=3$ 的 f 轨道有 7 个.若把氢原子的研究成果推广应用到其他原子,则电子壳将可分为若干层组,而每层将有 n^2 个

轨道。若根据泡利原理：每轨道最多只能容纳二个电子，则几层中最多只能容纳 $2n^2$ 个电子，亦即在原子的 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、…层中最多各有 2、8、18、32、50、…个电子。这个结论与从元素周期表中所观察到的事实完全符合。

电子除绕核运动外，现在已知尚有自旋运动。并且自旋运动亦是量子化的，其自旋角动量 p_s 只允许是：

$$p_s = \frac{m_s \hbar}{2\pi} \quad (2-121)$$

m_s 为自旋量子数，其数值为 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。电子本身的自旋现象或自旋量子数虽不能从普通薛定谔方程导出，但确能从实验方面得到证实（高特斯密脱及乌伦贝克最先假定有自旋存在，后用来解释碱金属光谱的精细结构及银的原子束在磁场中的分裂等现象），并求得其自旋角动量。此外，包括相对论的笛拉克量子力学亦可导出此自旋量子数 m_s 。因而决定电子运动状态的就有 n 、 l 、 m 及 m_s 四个量子数。现在已知同一原子中，不可能有四个量子数完全相同的电子或运动状态。所以说同一轨道（即有相同的 n 、 l 、 m ）最多只有二个电子（一个为 $m_s = \frac{1}{2}$ ，一个为 $m_s = -\frac{1}{2}$ 或一个顺时针方向自旋，另一个作逆时针方向自旋），这就是泡利原理。这在第六章中还要提到。

总之，若把解氢原子的薛定谔方程所得的结果推广到其他原子，则四种量子数与电子运动状态的关系可总结在表 2-5 中。

2-5 电子云的分布及形状

原子的化学性质，与其电子云的分布范围、形状及方向密切相关。就因为各种电子云有一定的形状及取向，所以二个原子以共价键结合成分子时，就有一定的方向性。电子云伸展范围的大小，亦直接影响着它的成键能力。此外，原子半径的大小、磁性等亦都和电子云有关。因为氢原子的研究结果常可定性地推广到其他原子，所以我们就根据氢原子的各种波函数 $\psi_{n,l,m}$ 来讨论电子云

表 2-5 n, l, m, m_s 与电子运动状态的关系

n 量子数主要决定体系能级或电子壳层次	$n=1$ K 层	$n=2$ L 层	$n=3$ M 层	$n=4$ N 层
l 量子数主要决定电子云形状或轨道组别	$1s$ ($l=0$)	$2s$ $2p$ ($l=0$) ($l=1$)	$3s$ $3p$ $3d$ ($l=0$) ($l=1$) ($l=2$)	$4s$ $4p$ $4d$ $4f$ ($l=0$) ($l=1$) ($l=2$) ($l=3$)
m 量子数主要决定电子云的取向, 不同的 m 值数目即是轨道数目	1 $(m=0)$	1 3 $(m=0)$ $(m=\pm 1)$	1 3 5 $(m=0)$ $(m=\pm 1)$ $(m=\pm 2)$	1 3 5 7 $(m=0)$ $(m=\pm 1)$ $(m=\pm 2)$ $(m=\pm 3)$
m_s 量子数决定自旋状态(每一轨道的两个电子)	2 $(m_s=\pm \frac{1}{2})$	2 6 $(m_s=\pm \frac{1}{2})$	2 6 10 $(m_s=\pm \frac{1}{2})$	2 6 10 14 $(m_s=\pm \frac{1}{2})$
每轨道电子数的最大容量	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14

的分布及形状。

因为 ψ^2 表示电子在空间某点 (r, θ, ϕ) 出现的几率密度, 在一段时间后的统计值来看 ψ^2 亦可看作空间某点的电子云密度。亦即 ψ 越大, 电子云密度越大。 ψ 既是 r, θ, ϕ 的函数, 所以不同的 r, θ, ϕ 值的各空间区域就有不同的电子云密度。要严格地求出各种电子云的分布及形状, 应将空间所有各点的 r, θ, ϕ 值分别代入 $\psi(r, \theta, \phi)$ 函数以计算 ψ 值或 ψ^2 值, 然后在空间模型中标出电子云密度的数字或以黑点数目(或密度)来表示电子云密度。这方法是很麻烦的。我们亦可以一定方法求出有相同 ψ 或 ψ^2 (即有相同电子云密度)的空间区域的坐标值 r, θ, ϕ 。然后将这些等密度的空间各点相连, 绘出等密度线或等密度面(这正好象我们在地形图中绘等高线一样)。从这些等密度面可一目了然地看出电子云的分布情形^①, 但这种表示方法亦是不简单的。而模型表示法比较简单, 但平常只供定性的研究或作物理意义的探讨及说明用, 因为不是很准确的。它的表示方法有两种:

(1) 绘出电子云分布的界面图: 因为电子云大多集中在核周围的某个范围内, 例如 90% 的电子云都分布在较小半径范围内。在此半径以外, 电子出现的几率很少, 例如只占 10%, 可以略去不计。因而就可以此半径作一界面图, 作为电子云分布的范围。从而可大概地知道此自由原子的半径(若此原子大小主要由此电子云的分布决定时)。例如基态氢原子的界面半径 r 可从下式求出:

$$\int_r^{\infty} \psi^2 4\pi r^2 dr = e^{-\frac{2r}{a_0}} \left\{ 1 + \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2} \right\} = 0.1 \quad (2-122)$$

(其中 $4\pi r^2 dr$ 表示球面 $4\pi r^2$ 上的微体积 $d\tau$, 而 $\int_r^{\infty} \psi^2 d\tau$ 表示界面以外电子分布几率的总和)。这样求得的界面半径约为 $2.6a_0 = 1.4\text{\AA}$ (氢原子范氏半径约为 1.2\AA)。

(2) 简单的表示法: 将 ψ 或 ψ^2 分成二部分,

^① 其方法详见徐光宪: 物质结构, 上册 63~64 页, 人民教育出版社出版, 1961 年 8 月。

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2-123)$$

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = R^2(r)Y^2(\theta, \phi) \quad (2-124)$$

其中 $R(r)$ 只与核距或半径有关, 称为径向部分; $Y(\theta, \phi)$ 即 $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ 与角度 θ, ϕ 有关, 称为角度部分。我们可以固定 r 或 $R(r)$ 值(即令 $R(r)$ 为一常数), ψ 就与 $Y(\theta, \phi)$ 成比例, 以 $Y(\theta, \phi)$ 或 $Y^2(\theta, \phi)$ 对不同的 θ 及 ϕ 角作图, 就可以看出电子云密度 ψ^2 在不同 θ 及 ϕ 角方向的分布情形。从这种角度分布图就可大概地知道各种电子云的形状。

我们再固定某 θ 及 ϕ 值, 亦即令 $Y(\theta, \phi)$ 为常数, 这样电子云密度 ψ^2 即与 $R^2(r)$ 成比例。以 R^2 对距离 r 作图, 即表示在某固定方向(在一定 θ 及 ϕ 角方向)在不同核距处的电子云密度或分布范围(伸长程度)。有时候我们不仅以 R^2 对 r 作图, 且常以 $R^2 4\pi r^2$ (表示半径为 r 的球面上电子出现的几率, 常称为径向分布函数)对 r 作图。

然后将表示 $Y(\theta, \phi)$ 和 θ 及 ϕ 关系的角度分布图及表示 $R^2(r)$ 和 r 关系的径向分布图合并起来加以考虑, 即可了解各种电子云分布及形状的全貌。现分别对 s, p, d 等电子云作为示例分别加以讨论。

2-5a s 电子云

从 $1s, 2s, 3s$ 等电子的 ψ_{100}, ψ_{200} 及 ψ_{300} 等可以看出:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (2-125)$$

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (2-126)$$

$$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} \left(27 - 18\frac{r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \quad (2-127)$$

它们都是不含任何 θ 及 ϕ 的函数, ψ^2 或电子云密度与 θ 及 ϕ 无关, 只决定于与核的距离 r , 而且与方向也无关, 亦即电子云是对称地分布在核的周围。就是说, 所有 s 电子云都是球形对称的。所以对 s 电子云亦就不必再作角度分布图了。

虽然 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 电子云同为球形对称, 但它们的径向分布情形却有不同。我们若以它们的 ψ^2 (或 R^2) 对 r 作图, 则有如图 2-3 所示的图形。

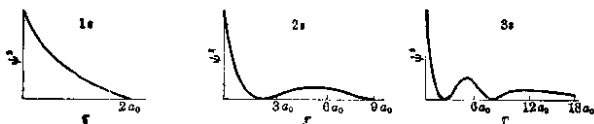


图 2-3 ψ^2 对 r 所作的 s 电子云径向分布

$2s$ 电子云在 $r=2a_0$ 处的电子云密度 ψ^2 为零; 而在比 $2a_0$ 较小或较大的地方都有较大的电子云密度, 这意味着 $2s$ 电子云有一个空心层, 平常称它有一个节面。 $3s$ 电子云在 $r=2a_0$ 及 $7a_0$ 左右的 ψ^2 也是零, 因而就有二个空心层或 2 个节面。以此类推, $4s$ 电子云就有 3 个节面。但 $1s$ 电子云没有节面而是实心的。

各种 s 电子云的径向分布虽有不同, 但亦有一个共同点, 即距核很近处 (即 $r \rightarrow 0$) 的电子云密度都特别大, 因而 s 电子对其他电子的屏蔽作用亦特别大。

为比较不同球面上电子出现的几率的大小, 我们可以 $\psi^2 \cdot 4\pi r^2$ 或 $R^2 \cdot 4\pi r^2$ 对 r 作图 ($\psi^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$ 表示某球面层的几率, 若令 $dr=1$, 则 $\psi^2 \cdot 4\pi r^2$ 亦可表示此球面层的几率), 则 $1s$ 、 $2s$ 及 $3s$ 的径向分布图如图 2-4 所示。

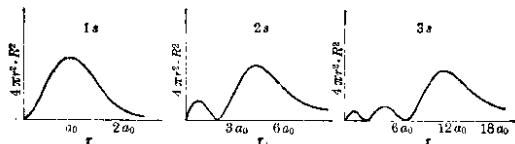


图 2-4 $4\pi r^2 \cdot \psi^2$ 对 r 所作的 s 电子云径向分布

图中最高峰的位置即是电子出现几率最大的球面。对于基态氢原子 $1s$ 轨道来说, 最高峰即相当于 $r=a_0=0.53\text{\AA}$ 处, 这可从

$$\frac{d[4\pi r^2 \psi^2]}{dr} = 0 \quad (2-128)$$

的关系求出:

$$\frac{d}{dr} \left[\frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \right] = 0 \quad (2-129)$$

解之得到:

$$r = a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.53 \text{ \AA} \quad (2-130)$$

这相当于玻尔半径。从上面讨论可以看出, 近核处的电子云密度 ψ^2 虽然很大, 但因球面积很小, 所以出现的总几率反不如在适当距离的球面层上大。

2-5b p 电子云

角量子数 $l=1$ 的 p 电子, 其波函数 ψ_{n10} 、 ψ_{n11} 及 ψ_{n1-1} (根据表 2-4) 均可写成如下形式:

$$\psi_{pz} \quad \psi_{n10} = f(r) r \cos \theta \quad (2-131)$$

$$\psi_{px} \quad \psi_{n11} = f(r) r \sin \theta \cos \phi \quad (2-132)$$

$$\psi_{py} \quad \psi_{n1-1} = f(r) r \sin \theta \sin \phi \quad (2-133)$$

其中 $f(r)$ 是 r 的函数。因为从坐标转换关系可知, $z = r \cos \theta$, $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, 故

$$\psi_{n10} = f(r) \times z \quad np_z \text{ 电子云} \quad (2-134)$$

$$\psi_{n11} = f(r) \times x \quad np_x \text{ 电子云} \quad (2-135)$$

$$\psi_{n1-1} = f(r) \times y \quad np_y \text{ 电子云} \quad (2-136)$$

比较式(2-134)、(2-135)和(2-136), 可知道这三个 p 电子云的形状完全相同。不过 ψ_{n10} 电子云沿着 Z 轴方向, 并围绕 Z 轴作对称分布(即不论 θ 及 ϕ 角度如何只要有相同的 r 及 Z 值的区域, 均有相同的电子云密度)。 ψ_{n11} 及 ψ_{n1-1} 电子云各沿着 x 轴及 y 轴, 所以 ψ_{n10} 、 ψ_{n11} 及 ψ_{n1-1} 亦可写成 ψ_{np_z} 、 ψ_{np_x} 及 ψ_{np_y} , 简称为 p_z 、 p_x 及 p_y 电子云。从这里亦可明了, 角量子数 l 相同的电子云形状基本上相同, 但因磁量子数 m 值的不同而可有不同的取向, np_x 、 np_y 及 np_z 三种电子云的取向互相垂直。

其电子云的形状及分布可用角度分布图及径向分布图来表

示:

(1) 角度分布: 令 r 为常数, 则 (2-131) 式中的 $f(r)r$ 也为常数, 并假定它的大小为 1 个单位, 则

$$\psi_{np_z}^2 = \cos^2 \theta \quad (2-137)$$

以各种 θ 值如 $\theta = 0^\circ$ 、 45° 、 90° 、 135° 、 180° 、... 等代入, 即可计算出 $\cos^2 \theta$ 值 [即 $Y^2(\theta, \phi)$] 或 $\psi_{np_z}^2$ 值:

$$\left. \begin{aligned} \theta = 0^\circ & \quad \psi^2 = \cos^2 \theta = 1 \\ \theta = 45^\circ & \quad \psi^2 = \cos^2 \theta = \frac{1}{2} \\ \theta = 90^\circ & \quad \psi^2 = \cos^2 \theta = 0 \\ \theta = 135^\circ & \quad \psi^2 = \cos^2 \theta = \frac{1}{2} \\ \theta = 180^\circ & \quad \psi^2 = \cos^2 \theta = 1 \end{aligned} \right\} \quad (2-138)$$

虽然我们亦可以 ψ^2 为纵坐标, θ 为横坐标来表示 ψ^2 与 θ 的关系, 但常用的表示法却以原子核为原点, 从原点在不同的 θ 方向作出直线, 并以直线的长度表示 ψ^2 , 然后连接各直线顶端即可描绘出角度分布的形状图。显然其形状是二个圆球构成的 8 字形。图 2-5 中之 P_z , 即表示相同核距 r 的空间各点, 在 Z 轴方向上的电子云密度 ψ^2 最大, 而在 XY 平面上 (即 $\theta = 90^\circ$ 时) 电子云密度为零。所以 np_z 电子云有一个节面 (XY 平面)。 np_x 及 np_y 电子云的角度分布图与 np_z 类似, 不过它们的电子云密度各以 X 轴及 Y 轴方向为最大, 它们亦各有一个节面 (np_x 的节面是 YZ 平面;

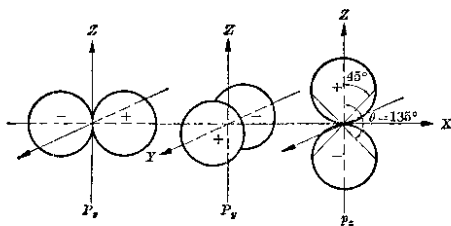


图 2 5 p 电子云的角度分布

np_y 的节面是 XZ 平面)。

我们亦可以 $\psi = \cos \theta$ (p_z 电子) 对 θ 用同样方法作角度分布图, 所得的形状亦是 8 字形, 不过不是二个圆球而是二个椭圆形的球构成。还有一点不同, 即当 $\theta = 45^\circ$, $\psi = \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 当 $\theta = 135^\circ$ 时, $\psi = \cos \theta = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ 。对于 ψ^2 来说, 二者都是 $\frac{1}{2}$ (电子云密度无所谓正负), 对于 ψ 来说二者就是符号不同, 在节面 XY 平面上半个的 ψ 为正值, 节面下半个图形为负值。这在化学键的形成过程中很重要, 这将在 §7-2 中再加以讨论。这样的角度分布图不再另绘。现只将 ψ 的正负值各注明在上一种图中, 以供比较。

电子云的取向与所组成的分子形状很有关系。在第六、七章中, 即将谈到共价键的形成, 可认为是二原子电子云的重迭。 s 电子云是球形对称分布的。任何方向均可与其他原子的电子云相迭合, 而无所谓选择。但当原子与另一些原子形成数个共价键时, 除用 s 电子外, 必涉及到 p 、 d 等电子。原子中的 p 、 d 等电子云却是有方向性的, p_x 、 p_y 及 p_z 主要分布在 x 、 y 及 z 三轴方向, 因此用 p_x 、 p_y 及 p_z 电子来构成共价键时 (例如 PH_3), 只有在 x 、 y 及 z 三个轴的方向上的电子云的重迭为最大, 亦为最稳定。所以 PH_3 分子中于三个 P-H 键间的键角接近于 90° (实验值为 93°), 这些在以后将再加以讨论。

此外, 尚需注意的是有三个 p 电子的原子 (如 N 原子), 在它未与其他原子化合时, 原子中的电子云本身亦可自相重迭起来, 并且所构成的总电子云是球形对称分布的。这可从下式看出, ψ^2 是 p_x 、 p_y 及 p_z 三个电子的总电子云密度, 则

$$\psi^2 = \psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2 \quad (2-139)$$

将上面 (2-134) 等式代入, 则得:

$$\psi^2 = f^2(r) \{x^2 + y^2 + z^2\} = f^2(r) r^2 \quad (2-140)$$

亦就是说 ψ^2 只与半径 r 有关, 而与 θ 、 ϕ 无关。这表示电子云的球形对称分布。

含有 p_x 及 p_y 的自由原子, 其总的 p 电子云密度 ψ^2 为

$$\begin{aligned}\psi^2 &= \psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 = f^2(r)r^2\sin^2\theta\cos^2\phi + f^2(r)r^2\sin^2\theta\sin^2\phi \\ &= f^2(r)r^2\sin^2\theta(\cos^2\phi + \sin^2\phi) = f^2(r)r^2\sin^2\theta \quad (2-141)\end{aligned}$$

亦即电子云的分布以 xy 的平面上 ($\theta = 90^\circ$) 为最大, 与 ϕ 无关。当 $\theta = 0$ 时, $\psi^2 = 0$, 这样的分布就象环绕 Z 轴的一个圆环。

(2) 径向分布图: 要看 p 电子云的伸展程度如何, 则可看它的径向分布。亦即固定某方向 (使 θ 及 ϕ 为定值) 或令 $Y(\theta, \phi)$ 为常数, 则 $R^2(r)$ 就与 ψ^2 成比例。以 $R^2(r)$ 对 r 作图, 即可知道在此固定方向, 在各种核距 r 处的电子云相对密度。

例如 $2p_x$ 电子云

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta \quad (2-142)$$

$$\psi = R(r)\cos\theta \quad (2-143)$$

若令 $\cos\theta = 1$, 则

$$\psi^2 = R^2(r) \quad (2-144)$$

以各种 r 值代入, 计算出 $R^2(r)$ 或 ψ^2 , 然后以 $R^2(r)$ 为纵坐标, r 为横坐标作图, 则可得到图 2-6(a) 的径向分布图。用同样方法, 根据表 2-4 中所列的 $\psi_{n,l,m}$, 可以绘出 $3p$ 及 $4p$ 电子云的径向分布图 (例如 $\cos\theta = 1$ 的方向)。

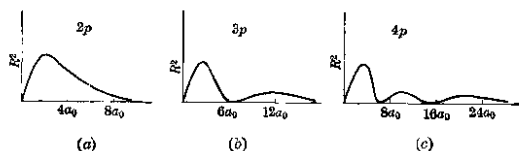


图 2-6 R^2 对 r 所作的 p 电子云径向分布

从图中可以看出 $4p$ 电子云比 $3p$ 伸展得要远, $3p$ 又比 $2p$ 伸展得远一些。 $3p$ 和 $4p$ 各有 1 个及 2 个节面。

无论是 s 电子云, p 电子云或 d 、 f 电子云, 它们径向分布的节面数可用一个通式表示, 即

$$\text{径向分布的节面数} = n - l - 1 \quad (2-145)$$

这可从式(2-119)的 $R_{nl}(r)$ 函数看出:

$$R_{nl} = b_l e^{-\frac{Zr}{na_0}} r^l \left\{ 1 + \frac{l+1-n}{l+1} \left(\frac{Z}{na_0} \right) r + \frac{(l+1-n)(l+2-n)}{(l+1)(2l+3)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^2 r^2 + \dots \right\}$$

其中 $e^{-\frac{Zr}{na_0}} r^l$ 项除非 $r=0$ 或 $r=\infty$ 时不会等于零, 要有节面, 即需在极限以内某些 r 值时, R_{nl} 才为零, 这就需括弧内一项为零, 即符合

$$1 + \frac{l+1-n}{l+1} \left(\frac{Z}{na_0} \right) r + \frac{(l+1-n)(l+2-n)}{(l+1)(2l+3)} \left(\frac{Z}{na_0} \right)^2 r^2 + \dots = 0 \quad (2-146)$$

这条件的 r 值数目就是节面数目, 因而亦即是这方程的根数. 这代数方程有几个根值决定于 r 的阶次, 而此多项式中可能出现的最高 r 阶次就决定于 $l+1-n$ 值. 所以径向分布的节面数即是 $n-l-1$.

我们亦可以 $4\pi r^2 \cdot R^2(r)$ 对 r 作径向分布图. 这表示不同核距 r 的球面上电子云的多少, $2p$ 、 $3p$ 、 $4p$ 的情形如图 2-7 所示.

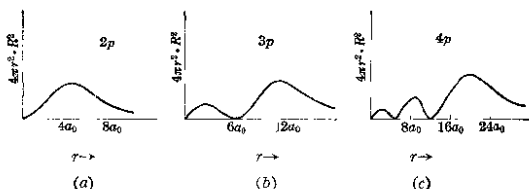


图 2-7 $4\pi r^2 \cdot R^2$ 对 r 所作的 P 电子云径向分布

2-5c d 电子云

角量子数 $l=2$, 有 5 种取向的 d 电子云 ψ_{n20} 、 ψ_{n21} 、 ψ_{n2-1} 、 ψ_{n22} 、 ψ_{n2-2} , 其角度分布函数 $Y(\theta, \phi)$ 为:

$$Y_{2,0} = 3 \cos^2 \theta - 1 \quad d_{z^2} \quad (2-147)$$

$$Y_{2,1} = \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad d_{xz} \quad (2-148)$$

$$Y_{2,-1} = \sin \theta \cos \theta \sin \phi \quad d_{ye} \quad (2-149)$$

$$Y_{2,2} = \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad d_{x^2-y^2} \quad (2-150)$$

$$Y_{2,-2} = \sin^2 \theta \sin 2\phi \quad d_{xy} \quad (2-151)$$

它们的电子云形状亦可从角度分布图大概看出，要绘平面图就需固定 θ 或 ϕ 二变数中的一个。表示方法常有两种：一种是取电子云分布最多的切面。对于 d_{z^2} 电子云只包含 θ ，与 ϕ 无关。它是沿着 Z 轴方向作对称分布的，包含 Z 轴的任何切面上都一样。

对于 d_{z^2} 电子云，在 xz 平面上分布最多，因而可作 xz 面上的角度分布图，亦即取 $\phi=0^\circ$ ，作 Y^2 与 θ 的关系图。

对于 d_{yz} 电子云，在 YZ 平面上分布最多，因而可令 $\phi=90^\circ$ ，作 YZ 面上 Y^2 与 θ 的角度分布图。

对于 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{xy} 电子云，它们都在 XY 面分布最广，我们可以令 $\theta=90^\circ$ ，作 Y^2 与 ϕ 关系的角度分布图。

这种表示法的图形如图 2-8 所示。

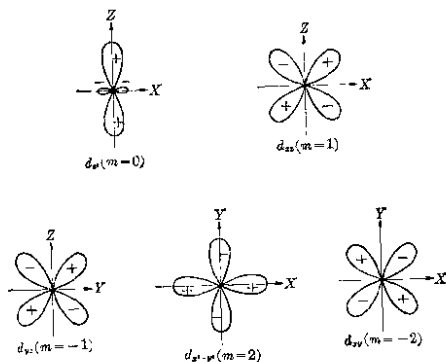


图 2-8 d 电子云角度分布

$d_{x^2-y^2}$ 及 d_{xy} 电子云虽都以 XY 切面上分布最大，但二者取向不同。 $d_{x^2-y^2}$ 电子云的二对哑铃形电子云各朝向 x 及 y 轴，而 d_{xy} 的二对哑铃形电子云各朝向与 x 轴成 45° 方向。把它旋转 45° ，即与 $d_{x^2-y^2}$ 完全相同。从图 2-8 中可以看出各 d 电子云的共同特点

即都具有哑铃形，好象二对 p 电子云合在一起一样。不过 ψ 的正负值分布情形[若以 $Y(\theta, \phi)$ 对 θ 或 ϕ 作角度分布图，即可显示出正负值。今同时标明在图 2-8 中]与 p 电子云的单哑铃是不同的。

另一种角度分布的切面取法就是固定 ϕ 值：对于 d_{xz} 固定 $\phi=0^\circ$ ，对于 d_{yz} 固定 $\phi=90^\circ$ ，对于 $d_{x^2-y^2}$ 固定 $\phi=0^\circ$ ，对于 d_{xy} 固定 $2\phi=90^\circ$ 。在这样切面上角度的分布图形如图 2-9 所示。

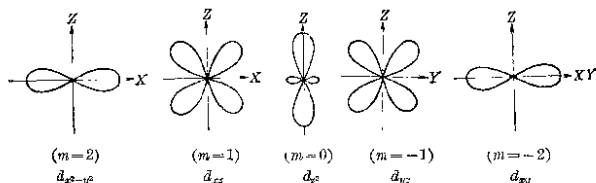


图 2-9 切面上的 d 电子云角度分布

d 电子云的角度分布有二个节面，在节面上的电子云密度等于零。对于 s 、 p 、 d 、 f 电子云的角度分布，节面数即等于这种电子云的 l 值。这因为 $Y(\theta, \phi)$ 所包含的 θ 或 ϕ 之正弦、余弦等的总阶次就是 l 值(参见表 2-4)。

此外，我们若把 $\frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi$ ， $\frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi$ 及 $\frac{z}{r} = \cos \theta$ 的坐标转换关系代入 (2-147) 等式所表示的角度函数 $Y(\theta, \phi)$ 中去，再代入 (2-123) 式，则 5 个 d 电子云的波函数为①：

$$d_{z^2}: \quad \psi_{n20} = \frac{f(r)}{\sqrt{\frac{3}{2}}} (3z^2 - r^2) \quad (2-152)$$

$$d_{xz}: \quad \psi_{n21} = f(r) \times 2xz \quad (2-153)$$

$$d_{yz}: \quad \psi_{n2-1} = f(r) \times 2yz \quad (2-154)$$

$$d_{x^2-y^2}: \quad \psi_{n22} = f(r) \times (x^2 - y^2) \quad (2-155)$$

$$d_{xy}: \quad \psi_{n2-2} = f(r) \times 2xy \quad (2-156)$$

(因为 $\sin 2\phi = 2 \sin \phi \cos \phi$ ， $\cos 2\phi = \cos^2 \phi - \sin^2 \phi$)

① 或将坐标转换关系直接代入表 2-4 中的 ψ_{20} 、 ψ_{21} 、 \dots 等中去。

因为有如上关系，所以我们常称 ψ_{n20} 、 ψ_{n21} 、 ψ_{n2-1} 、 ψ_{n22} 及 ψ_{n2-2} 5 种 d 电子为 d_{z^2} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{xy} 。

d_{z^2} 电子云的形状较为特别的理由将在下面再加讨论。

d 电子的径向分布图，如图 2-10 及图 2-11 所示。

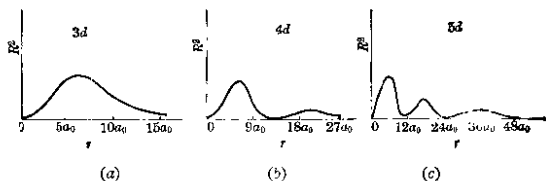


图 2-10 R^2 对 r 所作的 d 电子云径向分布

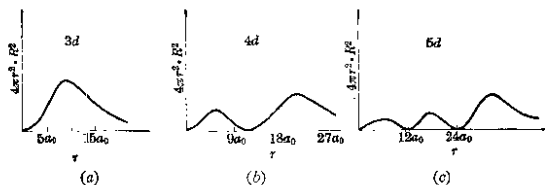


图 2-11 $4\pi r^2 R^2$ 对 r 所作的 d 电子云的径向分布

从径向分布图上可以看出， d 电子云一般伸展得很远，近核处分布很小。这点亦和 s 及 p 电子云有显著不同。对于主量子数相同的 s 、 p 及 d 电子云加以比较时，差别尤为显著，径向节面数减小的次序为 $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$ ，角度节面增加的次序亦是 $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$ 。电子云伸展的程度亦以相同的次序增加。这和原子的化学性质很有关系。由于 d 电子云的伸展较远，而在近核处较小，故对其他电子的屏蔽效应较小。为便于比较起见，今将一些 s 、 p 、 d 电子的径向分布图绘在一起，以供比较。这在第四章讨论时还要用到。

若自由原子有 5 个 d 电子（假定其波函数和氢原子类似），则其总的电子云形状是球形对称的（10 个 d 电子的情况亦是这样），

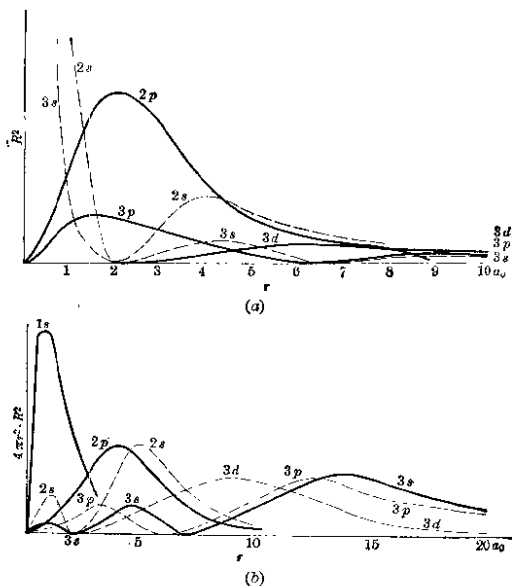


图 2-12 s、p 和 d 电子的径向分布

这可从下式看出

$$\psi^2 = \psi_{d_{x^2-y^2}}^2 + \psi_{d_{xz}}^2 + \psi_{d_{yz}}^2 + \psi_{d_{xy}}^2 + \psi_{d_{z^2-y^2}}^2 \quad (2-157)$$

把(2-152)等式代入, 则得:

$$\begin{aligned} \psi^2 &= \frac{f^2(r)}{3} [3z^2 - (x^2 + y^2 + z^2)]^2 + f^2(r) 4x^2 z^2 + f^2(r) 4y^2 z^2 \\ &\quad + f^2(r) (x^2 - y^2)^2 + f^2(r) \times 4x^2 y^2 \\ &= \frac{4}{3} (x^2 + y^2 + z^2)^2 f^2(r) - \frac{4}{3} r^2 f^2(r) \end{aligned} \quad (2-158)$$

亦就是说电子云的分布与角度坐标 θ 及 ϕ 无关, 只决定于核距 r 。

若自由原子只含 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{xy} 二个电子, 则其总的 d 电子云分布为:

$$\begin{aligned}\psi^2 &= \psi_{d_{x^2-y^2}}^2 + \psi_{d_{xy}}^2 = f^2(r)(x^2 - y^2)^2 + f^2(r)4x^2y^2 \\ &= f^2(r)(x^2 + y^2)^2\end{aligned}\quad (2.159)$$

这表示电子云形状是环绕 Z 轴的一个圆环, 沿 Z 轴方向(即 $x=0, y=0$)的电子云密度为零。

2-5d f 电子云

f 电子云的角度量子数 $l=3$, 其角度分布图上就有 3 个节面, 其形状就如合在一起的三对哑铃, 若固定角度 ϕ , 并根据表 2-1 及表 2-2 所列的角度函数 $Y(\theta, \phi) = \Theta_{3m}\Phi_m$ 所作的角度分布图(如图 2-13 所示)。

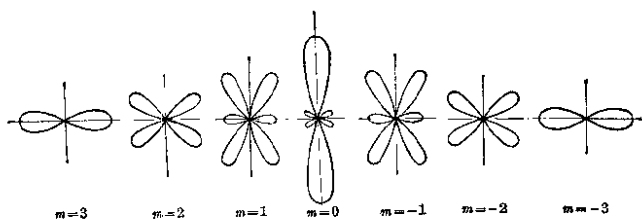


图 2-13 f 电子云角度分布

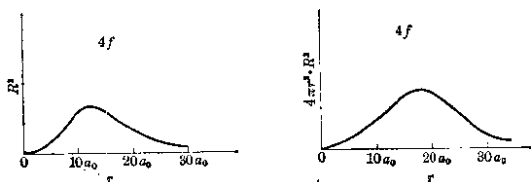


图 2-14 f 电子云的径向分布

f 电子云比有相同主量子数的 d 电子云更要伸展得远些, 其径向分布的节面数却较同层的 d 电子为少。

若自由原子含有 7 个 f 电子或 14 个 f 电子时, 则其总电子云密度的分布亦是球形对称的。这种情况和上面所说的 3 个 p 电子云(或 6 个 p 电子)的总和是球形; 5 个 d 电子云(或 10 个 d 电子

云)的总和亦是球形相同。总结起来说对于一定角量子数 l 的所有各角度分布函数 $Y^2(\theta, \phi)$ 的总和是和 θ, ϕ 无关的常数,即

$$\sum_{m=-l}^{m=l} Y^2(\theta, \phi) = \text{常数} \quad (2-160)$$

或

$$\sum_{m=-l}^{m=l} \Theta_{lm}^2 \Phi_m^2 = \text{常数} \quad (2-161)$$

这称为 **Unsold 定理**, 上述关系可方便地根据表 2-1 及表 2-2 所列的 Θ 及 Φ 函数验证。

既然 2 个 s 电子, 6 个 p 电子, 10 个 d 电子及 14 个 f 电子的电子云各为球形, 则 s^2p^6 (8 个电子组成的电子壳)、 $s^2p^6d^{10}$ (18 个电子组成的电子壳) 及 $s^2p^6d^{10}f^{14}$ (32 个电子组成的电子壳) 亦都是球形的电子云。由此可以说明惰性气体元素 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn 及 Na^+ 、 Mg^{++} 、 \cdots 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 \cdots 等离子都是球形的。总之, 凡是全充满电子层(或半充满电子层)的原子及离子均有球形对称性的电子云分布。

在讨论了各种电子云之后, 在遇到节面问题时, 不免会发生一个疑问。既然节面上的电子云密度为零(这是根据 ψ 看出的), 例如 $2s$ 电子云, $r=2a_0$ 处是一个节面, 当 r 小于 $2a_0$ 或大于 $2a_0$ 处, 电子都可出现, 独在 $r=2a_0$ 处电子出现的几率等于零。这里好象是一条鸿沟, 电子怎样从 $2a_0$ 的外面运动到 $2a_0$ 的内层去呢? 事实上无论电子以怎样的速度越过 $2a_0$ 处, 但仍难免在此处有少许的出现几率。这用一般的薛定谔波动力学是无法解释的, 不过考虑到相对论的狄拉克理论, 则有更为正确的推论。根据狄拉克理论, 在节面上的电子云密度是极微的, 并不完全等于零。

2-6 ψ 的某些性质

2-6a 线性独立函数

一个薛定谔波动方程(如氢原子的)有一组解, 即使在相同的体系能量 E 时, ψ 也有好多个, 例如 p 轨道有三个线性独立的 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} ; d 轨道有 5 个线性独立的 $\psi_{d_{z^2}}$ 、 $\psi_{d_{xz}}$ 、 $\psi_{d_{yz}}$ 、 $\psi_{d_{xy}}$ 及 $\psi_{d_{x^2-y^2}}$ 。

根据微分方程原理，若 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 是某线型微分方程的解，则它们任何的线性组合而成的 ψ 亦是此方程的解。

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3 \quad (2-162)$$

这样， ψ_{p_x}, ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} 等就可组合成无数的 p 轨道函数，亦即是 p 轨道有无数的 ψ_p 。但这些都不是独立函数，独立函数只有三个，一切的 ψ_p 都可由此三个线性独立函数组成出来， ψ_p 等好似空间矢量一样，它们都可还原成三个独立的基本矢量，平常称 p 电子有三个轨道，意思就是指三个独立的 ψ_p 。同样， d 电子亦可说有无穷的 ψ_d ，例如除 $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 外，亦可有 $d_{x^2-x^2}, d_{y^2-y^2}, \dots$ 等；但是独立的轨道函数却只有 5 个，其他的都可由这 5 个线性组合而成。

例如由 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 二函数就可构成 $d_{x^2-z^2}$ 及 $d_{x^2-y^2}$ ，反过来亦可说前二者可由后二函数构成。根据上述(2-155)等式的原理，可知：

$$\psi_{d_{x^2-z^2}} = f(r)(z^2 - x^2) \quad (2-163)$$

$$\psi_{d_{x^2-y^2}} = f(r)(x^2 - y^2) \quad (2-164)$$

二者相加及相减后所得二函数 ψ_{d_1} 及 ψ_{d_2} 则为：

$$\begin{aligned} \psi_{d_1} &= \psi_{d_{x^2-z^2}} + \psi_{d_{x^2-y^2}} = f(r)(2z^2 - x^2 - y^2) \\ &= f(r)(3z^2 - x^2 - y^2 - z^2) = f(r)(3z^2 - r^2) \end{aligned} \quad (2-165)$$

$$\psi_{d_2} = \psi_{d_{x^2-z^2}} - \psi_{d_{x^2-y^2}} = f(r)(x^2 - y^2) \quad (2-166)$$

将此与上述式(2-152)及(2-155)比较，显然 ψ_{d_1} 即是 ψ_{z^2} (只差归一化因子)， ψ_{d_2} 即是 $\psi_{x^2-y^2}$ 。

因此我们亦可认为 d 电子有 $\psi_{xy}, \psi_{yz}, \psi_{xz}, \psi_{x^2-y^2}$ 及 ψ_{z^2} 五个独立函数。后二者的电子云形状，根据它们的 ψ^2 绘起来，就与 $d_{x^2-y^2}$ 或 ψ_{xy}, \dots 等完全相同。这样 5 个电子云的形状就完全一致，不过取向不同而已。所以我们说角量子数 l 相同的电子云有相同的形状，而取向决定于磁量子数 m 。

d_{z^2} 电子云表面看起来好象有些特殊，但从 $d_{x^2-z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 的迭加来看就很自然了，这可用图 2-15 来表示。

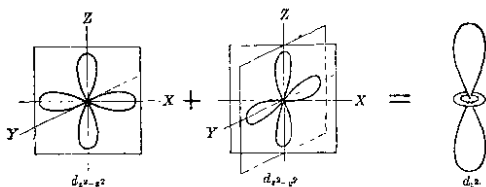


图 2-15 d_{xy} 电子云形状

2-6b 线性独立函数的选择

应采取那些函数作为基本的独立函数呢？原则上说都是可以的，这主要取决于研究时的方便及处理某些问题时所受的限制。例如我们以 p_x 、 p_y 及 p_z 三个为 p 电子的基本函数，就可把它们看作为三个互相垂直的基本矢量。由它们线性组合的任何 p 轨道 ψ_p

$$\psi_p = a\psi_{p_x} + b\psi_{p_y} + c\psi_{p_z} \quad (2-167)$$

亦可认为这一矢量是这三个方向的分矢量之和。当然我们亦可采取另外三个方向互不垂直的矢量作为基本函数来构成此 ψ_p 的矢量。但用 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} 作为基本矢量表示时， a 、 b 、 c 实际上就是矢量 ψ_p 与此三个矢量（即 x 、 y 及 z 轴方向）夹角的余弦。即

$$a = \cos \alpha \quad b = \cos \beta \quad c = \cos \gamma \quad (2-168)$$

因而式(2-168)就可写成：

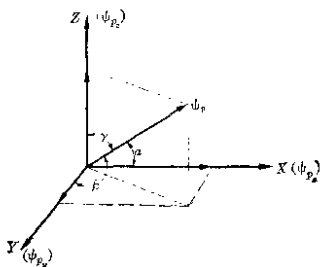


图 2-16

$$\psi_p = \cos \alpha \psi_{p_x} + \cos \beta \psi_{p_y} + \cos \gamma \psi_{p_z} \quad (2-169)$$

若采取任何其他三个互不垂直的 ψ_p 作基本向量时, 就不能有这简单的关系式。此外 $\cos \alpha$ 、 $\cos \beta$ 及 $\cos \gamma$ 间, 从几何上知道有如下的关系:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (2-170)$$

并且这样选择的基本独立函数 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} 间尚符合如下的关系:

$$\int \psi_{p_x} \psi_{p_y} d\tau = 0 \quad (2-171)$$

$$\int \psi_{p_x} \psi_{p_z} d\tau = 0 \quad (2-172)$$

$$\int \psi_{p_y} \psi_{p_z} d\tau = 0 \quad (2-173)$$

这种关系称为正交关系或正交条件, 上述关系是很容易证明的, 只需将(2-131)等式代入上式, 就可知道, 例如:

$$\begin{aligned} \int \psi_{p_x} \psi_{p_y} d\tau &= \int f^2(r) r^2 \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty f^2(r) r^4 dr \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin \phi \cos \phi d\phi = 0 \end{aligned} \quad (2-174)$$

这由于
$$\int_0^{2\pi} \sin \phi \cos \phi d\phi = \frac{1}{2} \sin^2(2\pi) = 0$$

(其中 $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$)

$$\begin{aligned} \int \psi_{p_x} \psi_{p_z} d\tau &= \int f^2(r) r^2 \sin \theta \cos \phi \cos \theta \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty f^2(r) r^4 dr \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos \phi d\phi = 0 \end{aligned} \quad (2-175)$$

选择一些符合上述正交条件的 ψ 作为基本的独立函数, 在处理分子结构或其他体系时有许多方便与好处。例如若用任何三个独立的 p 轨道函数组成某一新的 ψ_p , 用来表示一个 p 电子的轨道, 电子在空间出现的总几率当然应等于 1, 即

$$\int \psi_p^2 d\tau = 1 \quad (2-176)$$

很易证明由 p_x 、 p_y 及 p_z 所组成的 ψ_p [即上述式(2-167)所代表的 ψ_p] 是满足这要求的。

$$\begin{aligned}\int \psi_p^2 d\tau &= \int (a\psi_{p_x} + b\psi_{p_y} + c\psi_{p_z})^2 d\tau \\ &= a^2 \int \psi_{p_x}^2 d\tau + b^2 \int \psi_{p_y}^2 d\tau + c^2 \int \psi_{p_z}^2 d\tau \\ &\quad + 2ab \int \psi_{p_x} \psi_{p_y} d\tau + 2ac \int \psi_{p_x} \psi_{p_z} d\tau + 2bc \int \psi_{p_y} \psi_{p_z} d\tau \\ &= a^2 \int \psi_{p_x}^2 d\tau + b^2 \int \psi_{p_y}^2 d\tau + c^2 \int \psi_{p_z}^2 d\tau \quad (2-177)\end{aligned}$$

若所取的 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} 均已归一化的, 即

$$\int \psi_{p_x}^2 d\tau = 1 \quad \int \psi_{p_y}^2 d\tau = 1 \quad \int \psi_{p_z}^2 d\tau = 1$$

则

$$\int \psi_p^2 d\tau = a^2 + b^2 + c^2 = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (2-178)$$

若选用任何其他三个作为独立 p 电子函数可能就不符合上述条件。

为着某些其他目的(例如磁性的了解)我们亦可选用另外三个 p 电子函数作为基本独立函数, 有时甚至可以包含虚数 i 。例如根据表 2-1 及表 2-2 中的 Φ_m 及 $\Theta_{l,m}$ 值可写出如下三个 p 电子的波函数:

$$\psi_{n10} = R(r) \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (2-179)$$

$$\psi_{n11} = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \quad (2-180)$$

$$\psi_{n1-1} = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} \quad (2-181)$$

但这三个函数是不符合正交条件的。

我们既可认为 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_y} 是由上述式 2-180 表示的 ψ_{n11} 及 ψ_{n1-1} 所组合(可参见薛定谔方程之 Φ 方程的解一节), 亦可认为后者是由 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_y} 组成。

$$\psi_{n11} = \psi_{p_x} + i\psi_{p_y} \quad (2-182)$$

$$\psi_{n1-1} = \psi_{p_x} - i\psi_{p_y} \quad (2-183)$$

只要把

$$\psi_{p_x} = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad (2-184)$$

及

$$\psi_{p_y} = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad (2-185)$$

两式代入即可验证上述关系:

$$\begin{aligned} \psi_{p_x} + i\psi_{p_y} &= R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta (\cos \phi + i \sin \phi) \\ &= R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi} = \psi_{n11} \end{aligned} \quad (2-186)$$

$$\begin{aligned} \psi_{p_x} - i\psi_{p_y} &= R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta (\cos \phi - i \sin \phi) \\ &= R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} = \psi_{n1-1} \end{aligned} \quad (2-187)$$

我们亦可以把上述式(2-180)及(2-181)的 ψ_{n11} 及 ψ_{n1-1} 写成如下形式:

$$\psi_{n11} = f(r) \rho e^{i\phi} \quad (2-188)$$

$$\psi_{n1-1} = f(r) \rho e^{-i\phi} \quad (2-189)$$

其中

$$f(r) = \frac{R(r)}{r} \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

而

$$\rho = r \sin \theta \quad (2-190)$$

ρ 即是核距 r 在 XY 平面上的投影。

从物理学上我们知道, 上面二方程各相当于一个围绕 Z 轴作顺时针或反时针方向进行着的波, 亦可说它们是二个反向旋流的微电流, 似图 2-18 中所示意的一样, 这些电流将产生微磁矩, 各相当于 1 个波尔磁子(即 $eh/4\pi m_0 c$), 不过方向相反而已。其数值即是磁量子数 m 值即 ± 1 , 磁量子数 $m=0$ 的 ψ_{n10} , 在 Z 轴方向

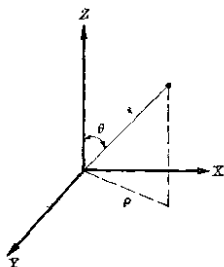


图 2-17

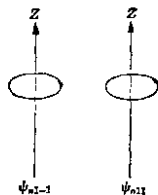


图 2-18

的磁矩为零,把 m 称为磁量子数的理由亦与此有关。

对于5个 d 电子来说,波函数为 $R\Theta(\theta)e^0$ 、 $R\Theta e^{i\phi}$ 、 $R\Theta e^{-i\phi}$ 、 $R\Theta e^{2i\phi}$ 及 $R\Theta e^{-2i\phi}$ 。由于电子轨道运动所引起沿 Z 轴方向的磁矩各为0、1、-1、2及-2个单位。

不包含虚数 i 的 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_y} 等可看作是定态波,我们可认为它们是由二个(或二个以上)相差适当周相角以不同方向的前进波迭加而成。

由于磁量子数及磁矩的不同,各种 np 或 nd 轨道在外界磁场或不均匀电场的影响下,能阶亦会发生差别,从而影响原子或离子中的电子的配布及形成化学键的能力。

2-6c ψ 的正交性

上面已经提到过二个波函数 ψ_A 及 ψ_B 是否正交,在处理许多问题时常需判别,在某些场合亦需用到一系列的正交波函数。所谓正交就是满足如下条件:

$$\int \psi_A^* \psi_B d\tau = 0 \quad (2-191)$$

哪些波函数是正交的呢?概括起来可以这样说:

(1) 若 ψ_A 及 ψ_B 相当于不同能阶(即 $E_A \neq E_B$),而它们是同一薛定谔方程的正确解(不是近似解)时,它们必定是正交的。例如氢原子的 ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 是正交的。对于氢原子及类氢离子,能量决定于主量子数 n ,因而凡主量子数 n 不同的 ψ 是正交的。但对于

其他原子, 能量亦与角量子数 l 有关 (参见 § 4-1 及 4-2), 因而 s 、 p 、 d 、 f 电子的能阶亦就不同。在磁场中或非对称性的电场下, 原来能阶相同的 3 个 ψ_p (或 5 个 ψ_d) 亦会有能量的差别。

(2) 同一原子若具有不同对称性的 ψ (亦即电子云角度分布形状不同的 ψ) 是正交的, 如 ψ_s 、 ψ_p 、 ψ_d 及 ψ_f 都是相互正交的函数。

(3) 能量相等, 对称性亦相同的 ψ_A 、 ψ_B 等, 它们之间可以是正交的, 亦可以是非正交的, 但平常选用的 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 及 ψ_{p_z} 之间及 5 个 ψ_d 之间都是相互正交的。在量子化学中, 通常都选用正交的, 并且是归一化的 (即满足 $\int \psi_A^2 d\tau = 1$) 波函数。

上面 (1) 点的证明及另一些规则列于附录二以供参考, 而 (2) 点的说明详见 § 7-2。

因为正交波函数应用起来有许多好处 (可参考 § 8-3), 对于薛定谔方程的二个相同能量的 ψ_A 及 ψ_B , 我们总可把它们重新组成另二个正交的函数 (例如 ψ_1 及 ψ_2) 来应用。其方法如下: 令

$$\psi_1 = \psi_A \quad (2-192)$$

而 ψ_2 是 ψ_A 及 ψ_B 的线性组合 (因为 ψ_A 及 ψ_B 既是薛定谔方程之解, 则它们的任意线性组合如 $\psi = a\psi_A + b\psi_B$ 亦必是此方程之解), 即令

$$\psi_2 = (1 - \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} (\psi_B - \alpha\psi_A) \quad (2-193)$$

α 是系数, 需我们去找。找到适当的 α , 则 ψ_1 及 ψ_2 就符合正交条件。将 ψ_1 及 ψ_2 代入下式:

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0 \quad (2-194)$$

得

$$\begin{aligned} & \int (1 - \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} \psi_A (\psi_B - \alpha\psi_A) d\tau \\ &= (1 - \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} \left[\int \psi_A \psi_B d\tau - \alpha \int \psi_A^2 d\tau \right] \\ &= (1 - \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} \left(\int \psi_A \psi_B d\tau - \alpha \right) = 0 \end{aligned} \quad (2-195)$$

故所找的

$$\alpha = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (2-196)$$

ψ_A 及 ψ_B 是已知的, 故可知道 $\int \psi_A \psi_B d\tau$ 从而亦就确定了 α . 这样求得的 ψ_1 及 ψ_2 不仅是正交的, 并且 ψ_2 亦是归一化的(因为 ψ_1 就是原来的 ψ_A 本已归一化的, 故它是不必说的), 这亦可从下面验证之:

$$\begin{aligned} \int \psi_1 \psi_2 d\tau &= (1-\alpha^2)^{-1} \left\{ \int \psi_B^2 d\tau + \alpha^2 \int \psi_A^2 d\tau - 2\alpha \int \psi_A \psi_B d\tau \right\} \\ &= (1-\alpha^2)^{-1} \left\{ 1 + \alpha^2 - 2\alpha \int \psi_A \psi_B d\tau \right\} \\ &= (1-\alpha^2)^{-1} \{1 + \alpha^2 - 2\alpha^2\} = 1 \end{aligned}$$

第 三 章

量子力学基本原理及变分法

3-1 微观世界状态的量子化

上一章曾以氢原子结构作为应用量子力学来研究物质结构问题的一个示例。本章拟将所应用的方法提到更广泛的范围内来讨论。微粒运动的波动性或能量不连续的特征是一个较普遍的原理。上面曾说过氢原子结构只能处于某些允许的稳定状态，亦即核外的电子运动不能是任意的，而只能是某些电子云状态。每种状态有一定的波函数；而每种波函数都由一组量子数来规定。这不只是氢原子是这样，微观世界的状态均可由波函数来表征。这是波动力学的基本原理之一。每种稳定状态都有它的波函数，亦都有规定它状态的量子数。例如，分子中的原子在平衡位置的振动，这些振动的振幅或振动能亦不是任意的或连续地改变。稳定状态的振动只允许某些振幅或不连续的能阶；并各有相应的量子数与它们联系着。同样，分子的转动亦不可能任意地具有各种能量；亦即旋转速度只能是一些一定的数值。每种转动状态均由转动量子数所规定的波函数来表示。分子中电子的运动亦是这样。应用量子力学处理这些问题的方法，原则上与处理氢原子结构类似。首先要写出表示运动状态的薛定谔方程，然后解此方程，求出 ψ 及 E ，从而获知有关的性质。今再以双原子分子的转动及振动问题的处理作为示例进行讨论。

3-1a 双原子分子的转动问题的处理

虽然分子中的二个原子都同时绕着质量中心转动(设这二个原子距质量中心的距离各为 r_1 及 r_2)，但这样的旋转可认为相当于一个有折合质量 \mathcal{M} 的单粒子(距质量中心或旋转中心的距离为 r)在转动，亦即二者的转动惯量完全相当。

$$\mathcal{M}r^2 = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 \quad (3-1)$$

(m_1 及 m_2 各为二原子的质量.)

再根据单粒子运动的薛定谔方程通式:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2\mathcal{M}}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

并以极坐标形式表示(参见 2-32 式), 则为

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{8\pi^2\mathcal{M}}{h^2} W\psi = 0 \end{aligned} \quad (3-2)$$

式中 W 为动能, 即 $W = E - V$.

如果假定二个原子与质量中心的距离在旋转时保持不变(即刚性转体模型), 即 r 为一常数, 则上式的第一项当然不见, 上式即为:

$$\frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2\mathcal{M}}{h^2} W\psi = 0 \quad (3-3)$$

或

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} W\psi = 0 \quad (3-4)$$

式中 I 为转动惯量, 即 $I = \mathcal{M}r^2$.

与氢原子薛定谔方程(2-32)比较, 二者的角度部分(即包含 θ 及 ϕ 的部分)是很类似的. 在转动问题中势能 $V=0$, 故动能 W 亦即是体系能量 E , 上式亦可写成:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 I E}{h^2} \psi = 0 \quad (3-5)$$

因在刚性转体中, ψ 只是 θ 及 ϕ 的函数, 故可令

$$\psi = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3-6)$$

代入上式, 即得

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 I E}{h^2} \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} \quad (3-7)$$

左边为 θ 之函数, 右边为 ϕ 之函数, 要使二边恒等, 二边必须都等于同一常数, 今用 m^2 表示此常数, 则得到二式:

$$-\frac{1}{\varphi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = m^2 \quad (3-8)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 I E}{h^2} \sin^2 \theta = m^2 \quad (3-9)$$

移项(将偏微分改写为全微分)后得

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -\frac{8\pi^2 I E}{h^2} \quad (3-10)$$

$\frac{8\pi^2 I E}{h^2}$ 是一常数, 今若用 β 表示之, 则得

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (3-11)$$

方程式(3-8)及(3-11)的形式就与氢原子结构一章中的 Φ 方程式(2-36)及 Θ 方程式(2-39)完全相同。所以解决的方法及所获得结果亦完全可以移用到这里, 即 Φ 的解及 Θ 的解各为:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\Theta_{l,m} = (\sin \theta)^{|m|} \{a_0 + a_1 \cos \theta + a_2 \cos^2 \theta + \cdots + a_{l-|m|} (\cos \theta)^{l-|m|}\}$$

而获得合理解的条件是: m 及 β 都不是任意的常数, 而

$$\beta = l(l+1)$$

或

$$\frac{8\pi^2 I E}{h^2} = l(l+1) \quad (3-12)$$

$$|m| \leq l$$

m 是 0、 ± 1 、 ± 2 、 \cdots 量子数, l 是 0、1、2、3、 \cdots 量子数。不过在分子转动问题中 l 称为转动量子数, 且常用 J 符号代替 l , 同样用 M 代替 m 。因而分子转动的函数 $\psi_{J,M}$ 为:

$$\psi_{J,M} = \Phi_M(\phi) \Theta_{J,M} \quad (3-13)$$

或

$$\begin{aligned} \psi_{J,M} = & \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} (\sin \theta)^{|M|} \{a_0 + a_1 \cos \theta + \cdots \\ & + a_{J-|M|} (\cos \theta)^{J-|M|}\} \quad (3-14) \end{aligned}$$

① 3-14 式有时简写成: $\psi_{J,M} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi} \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{2(J+|M|)!}} P^{|M|}_J(\cos \theta)$ 。

而

$$|M| \leq J \quad (3-15)$$

$$\frac{8\pi I E}{h^2} = J(J+1) \quad (3-16)$$

亦即相当于 J, M 转动量子数的能量 $E_{J, M}$ 为:

$$E_{J, M} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (3-17)$$

这就是双原子分子(刚性转子模型时)的转动能量公式。意即分子转动时,只能赋有符合上式的转动能 E 。 J 是不连续的整数(如 0, 1, 2, ...), 亦即分子的转动能或转动速度只能跳跃式地增加。从而知道转动的角动量亦是量子化的。因为转动能 $E = \frac{1}{2} I \omega^2$, ω 是角速度, 故

$$I^2 \omega^2 = \frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2} \quad (3-18)$$

亦即角动量

$$I \omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)} \quad (3-19)$$

3-1b 量子力学对双原子分子中振动问题的处理

单粒子运动的薛定谔方程是

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

若初步假定双原子分子中的原子只有单方向(即沿着化学键方向或 x 轴方向)的简谐振动, 且认为它相当于一个有折合质量 \mathcal{M} 的单向谐振子。

$$\mathcal{M} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3-20)$$

因为谐振子的势能 $V = \frac{1}{2} k x^2$ (k 是力常数), $\nabla^2 \psi$ 即 $d^2 \psi / dx^2$, 故薛定谔方程变为:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M}}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} k x^2 \right) \psi = 0 \quad (3-21)$$

其中 k 与谐振子的机械振动频率 ν_0 (即原子的振动频率) 有如下

关系:

$$k = 4\pi^2 \mathcal{M} \nu_0^2 \quad (3-22)$$

因而式(3-21)可化为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mathcal{M}}{h^2} (E - 2\pi^2 \mathcal{M} \nu_0^2 x^2) \psi = 0 \quad (3-23)$$

若令

$$\lambda = \frac{8\pi^2 \mathcal{M} E}{h^2} \quad (3-24)$$

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \mathcal{M} \nu_0}{h} \quad (3-25)$$

则式(3-23)可简化为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2) \psi = 0 \quad (3-26)$$

解决此方程的原则与解决氢原子结构径向部分 $R(r)$ 的方程有些类似。即先求出一个特解 (例如极限时的解), 然后用级数法求其普遍解。

当振幅 α 很大时, λ 相对于 $\alpha^2 x^2$ 是小到可以忽略不计, 因而式(3-26)即成为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha^2 x^2 \psi \quad (3-27)$$

此式之解为:

$$\psi = e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2} \quad (3-28)$$

但只有 $\psi = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ 为合理。因为对于 $\psi = e^{+\frac{\alpha}{2} x^2}$ 来说, 当 $x = \infty$ 时, $\psi = e^{\frac{\alpha}{2} x^2}$ 将变为 ∞ , 这与波动的性质不符。

现在来求 x 在不同范围内都适用的普遍解 ψ (即 $-\infty < x < +\infty$)。可令

$$\psi = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} f(x) \quad (3-29)$$

只要求出 $f(x)$, 即可知道 ψ 。将其二次微分之, 得:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} \left\{ \alpha^2 x^2 f - \alpha f - 2\alpha x \frac{df}{dx} + \frac{d^2 f}{dx^2} \right\} \quad (3-30)$$

代入波动方程式(3-26), 得:

$$e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \left\{ \alpha^2 x^2 f - \alpha f - 2\alpha x \frac{df}{dx} + \frac{d^2 f}{dx^2} \right\} + (\lambda - \alpha^2 x^2) f e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} = 0 \quad (3-31)$$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - 2\alpha x \frac{df}{dx} + (\lambda - \alpha) f = 0 \quad (3-32)$$

然后引入另一变数 g , 并令 $g = \sqrt{\alpha} x$, 又用 g 的另一函数 $H(g)$ 来代替 $f(x)$, 即令

$$H(g) = f(x) \quad (3-33)$$

则式(3-32)变成:

$$\frac{d^2 H}{dg^2} - 2g \frac{dH}{dg} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) H = 0 \quad (3-34)$$

这就是数学上的赫米(Hermite)微分方程, 可用如下方法解之。
令

$$H(g) = a_0 + a_1 g + a_2 g^2 + \cdots = \sum_{\nu} a_{\nu} g^{\nu} \quad (3-35)$$

则

$$\frac{dH}{dg} = a_1 + 2a_2 g + 3a_3 g^2 + \cdots = \sum_{\nu} \nu a_{\nu} g^{\nu-1} \quad (3-36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 H}{dg^2} &= 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 g + \cdots \\ &= \sum_{\nu} (\nu-1) \nu a_{\nu} g^{\nu-2} \end{aligned} \quad (3-37)$$

将上面三式代入方程式(3-34), 则得:

$$\begin{aligned} &1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 g + \cdots - 2g(a_1 + 2a_2 g + 3a_3 g^2 + \cdots) \\ &+ \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) (a_0 + a_1 g + a_2 g^2 + \cdots) = 0 \end{aligned} \quad (3-38)$$

移项后, 得:

$$\begin{aligned} &\left[2a_2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_0 \right] + \left[2 \cdot 3a_3 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2 \right) a_1 \right] g + \cdots \\ &+ \left[(\nu+1)(\nu+2)a_{\nu+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu \right) a_{\nu} \right] g^{\nu} + \cdots = 0 \end{aligned} \quad (3-39)$$

要使方程式之左边等于零, 则需各项之系数都为零, 即

$$\left. \begin{aligned} 1 \cdot 2a_2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right)a_0 &= 0 \\ 2 \cdot 3a_3 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\right)a_1 &= 0 \\ (\nu+1)(\nu+2)a_{\nu+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right)a_\nu &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-40)$$

亦即 $H(g) = a_0 + a_1g + a_2g^2 + \dots$ 中各项系数需符合上述条件.

或者

$$a_{\nu+2} = - \frac{\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right)}{(\nu+1)(\nu+2)} a_\nu \quad (3-41)$$

这样, 当知道级数中的一项系数 a_ν , 即可利用此通式推求另一项系数, 从而可以确定 $H(g)$.

但因 $\psi = e^{-\frac{\alpha}{2}g^2} f(x) = e^{-\frac{\alpha}{2}g^2} H(g)$, 而 ψ 必须有合理的解, 则 $H(g)$ 就不能是无限级数 (否则 ψ 值就不能有确定的数值). 故需达到某项后 (例如 g^n 项) 级数即将中断, 即

$$H(g) = a_0 + a_1g + a_2g^2 + \dots + a_ng^n \quad (3-42)$$

换言之, $a_{n+1}g^{n+1}$ 、 $a_{n+2}g^{n+2}$ 、 \dots 的系数 a_{n+1} 、 a_{n+2} 、 \dots 等必须是零. 但从式(3-41)可以看出 a_{n+2} 与 a_n 间有如下关系:

$$a_{n+2} = - \frac{\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2n\right)}{(n+1)(n+2)} a_n \quad (3-43)$$

a_n 不是零, 而 a_{n+2} 需是零, 只有

$$\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2n\right) = 0 \quad (3-44)$$

亦即需符合这条件:

$$\lambda = (2n+1)\alpha \quad (3-45)$$

以式(3-24)的 λ 值及式(3-25)的 α 值代入, 则得:

$$\frac{8\pi^2 \mathcal{H}E}{h^2} = (2n+1) \frac{4\pi^2 \mathcal{H}v_0}{h} \quad (3-46)$$

或

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h v_0 \quad (3-47)$$

这就是双原子分子的谐振子能量公式，意即原子振动的能量是不能任意的，必须符合上述条件。 n 是 $H(g)$ 多项式的项次，当然是 0、1、2、3、…等正整数。它们是不连续的数字，所以振动能亦是不连续的。 n 称为振动量子数。当 $n \rightarrow 0$ 时（即分子处在最低振动能阶时），振动能 $E \approx \frac{1}{2} h\nu_0$ ；亦就是说尚保留 $\frac{1}{2} h\nu_0$ 的振动能。平常称此为零点能。从上述振动能关系式可以看出，振动能的改变亦是跳跃式的。例如从能阶 $n=1$ 改变为 $n=0$ 的能阶时，放出的能量 ΔE

$$\Delta E = \left(1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(0 + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 = h\nu_0 \quad (3-48)$$

若从分子光谱测出 ΔE ，即可算出原子的振动频率 ν_0 ，并可从 $k = 4\pi^2 M \nu_0^2$ 求出此化学键的力常数 k 等，这是很有意义的物质结构数据。显然力常数越大，这种化学键越强。

相当于各种振动量子数的振动状态波函数 ψ_n 为：

$$\begin{aligned} \psi_n &= e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} H_n(g) \\ &= e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \{a_0 + a_1 g + \cdots + a_n g^n\} \\ &= e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \{a_0 + a_1 \sqrt{\alpha} x + a_2 \sqrt{\alpha} x^2 + \cdots + a_n \sqrt{\alpha} x^n\} \end{aligned} \quad (3-49)$$

a_0, a_1, a_2, \cdots 系数可利用式(3-41)将已知 $\lambda = (2n+1)\alpha$ 代入求得。

$$\begin{aligned} a_{\nu+2} &= -\frac{\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right)}{(\nu+1)(\nu+2)} a_\nu \\ &= -\frac{\{(2n+1) - 1 - 2\nu\}}{(\nu+1)(\nu+2)} a_\nu \end{aligned} \quad (3-50)$$

$$a_{\nu+2} = -\frac{2n - 2\nu}{(\nu+1)(\nu+2)} a_\nu \quad (3-51)$$

故当

$$\left. \begin{aligned}
 n=0 \quad H_0 &= a_0 \\
 n=1 \quad H_1 &= a_1 \sqrt{\alpha} x \\
 n=2 \quad H_2 &= a_0 (1 - 2\sqrt{\alpha} x^2) \\
 n=3 \quad H_3 &= a_1 \left(\sqrt{\alpha} x - \frac{2}{3} \sqrt{\alpha} x^3 \right) \\
 n=4 \quad H_4 &= a_0 \left(1 - 4\sqrt{\alpha} x^2 + \frac{4}{3} \sqrt{\alpha} x^4 \right) \\
 n=5 \quad H_5 &= a_1 \left(\sqrt{\alpha} x - \frac{4}{3} \sqrt{\alpha} x^3 + \frac{4}{15} \sqrt{\alpha} x^5 \right) \\
 n=6 \quad H_6 &= \dots\dots\dots
 \end{aligned} \right\} \quad (3-52)$$

式中 a_0 或 a_1 可从归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \cdot \psi_n^* dx = 1 \quad (3-53)$$

求得。结果就得到

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad \psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}, \quad \dots \quad (3-54)$$

上面所求得的 E_n 及 ψ_n 均系假定双原子分子中的原子振动是简谐振动。实际上当振动能态相当高时，原子的振动已不再谐振，尚需以较正确的势能函数 V 代替式(3-21)中的 $-\frac{1}{2} kx^2$ ，重写薛定谔方程而解之。例如若振子采用摩斯势能函数，即 V 有如下形式时：

$$V = D_e \{1 - e^{-\beta x}\}^2 \quad (3-55)$$

代入薛定谔方程式(2-21)解之，则可得到较准确的振动能公式：

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 a h\nu_0 \quad (3-56)$$

上述 D_e 、 β 及 a 均为常数。

3-2 物理量由算符来表示

对于多粒子运动的体系及角动量方程等的研究，就需进一步地来讨论薛定谔方程的拟设问题。其所根据的是量子力学的另一基本原理，即是物理量可由某种算符来表示。前一章虽说过薛定

薛方程只是一种假说，其能否代表客观规律，是依靠实践来证明的。但拟设一个薛定谔方程亦必须凭借一套经得起实践考验的规律。如能这样，我们就不仅可写出一个微粒运动的薛定谔方程，亦就可推广到拟设多微粒运动的薛定谔方程。所根据的规则就是物理量可用适当算符来表示这原理。这原理本身亦只是一种假说，不过由它推出的结论确能符合客观实际，因此就被证明是正确的。

这里所指的物理量即是动量、角动量、能量等，或者其他可以表征微粒性的物理量。它们常是坐标 x, y, z 与动量 p_x, p_y 及 p_z 的函数。所谓算符就是数学上的一些运算符号，如 2×2 中的“ \times ”号， $\sqrt[3]{8}$ 中的“ $\sqrt[3]{}$ ”号，实际上都是算符。 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ 中的“ $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ”亦是一种算符。拉普拉斯算符 ∇^2 就是 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。算符间加减乘除当然有它一套规则。各种物理量可由适当的算符来表示这一原理，可用一个微粒运动的情形来作示例：

一个实物微粒既有它的微粒性，则有表征微粒性的动量。若它在 x, y, z 轴方向的分动量各为 p_x, p_y 及 p_z ，或它在势场（势能为 V ）中各方向运动的速度各为 \dot{x}, \dot{y} 及 \dot{z} ，微粒的质量为 m ，则

$$\text{动能 } T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (3-57)$$

总能量 E 当为动能 T 及势能 V 之和，即

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V = E \quad (3-58)$$

二边各乘以 ψ ，即得：

$$\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V \right) \psi = E \psi \quad (3-59)$$

把此与我们熟知的代表一个微粒运动的薛定谔方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

或

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi = E \psi \quad (3-60)$$

比较之,可知

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

即相当于

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \quad (3-61)$$

或

$$\begin{aligned} p_x^2 & \text{ 相当于 } -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ p_y^2 & \text{ 相当于 } -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ p_z^2 & \text{ 相当于 } -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (3-62)$$

亦即动量 p_x 、 p_y 及 p_z 与如下的算符相当:

$$\begin{aligned} p_x & \longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \left(\text{或} -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ p_y & \longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \quad \left(\text{或} -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ p_z & \longrightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \quad \left(\text{或} -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3-63)$$

换言之,我们若用 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$ 及 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ (其中 $i = \sqrt{-1}$)

这三算符来代替式(3-59)中的 p_x 、 p_y 及 p_z , 即可获得一个微粒运动的薛定谔方程式(3-60)。这就是物理量可用适当算符来表示的一个例子。

3-2a 多粒子体系的薛定谔方程

根据上述原理我们就可以写出多粒子运动体系的薛定谔方程。

若体系有质量各为 m_1 、 m_2 、 m_3 、…的 1、2、3、…粒子运动。体系各粒子的势能总和为 V 。

粒子 1 的各方向分动量为 p_{x_1} 、 p_{y_1} 及 p_{z_1} 。

粒子 2 的各方向分动量为 p_{x_2} 、 p_{y_2} 及 p_{z_2} 。

.....

则它们的总动能 T 为:

$$T = \frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2}{2m_1} + \frac{p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2}{2m_2} + \dots \quad (3-64)$$

体系的总能量 E 为动能 T 及势能 V 之总和:

$$\frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2}{2m_1} + \frac{p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2}{2m_2} + \dots + V = E \quad (3-65)$$

即

$$\left(\frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2}{2m_1} + \frac{p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2}{2m_2} + \dots + V \right) \psi = E\psi \quad (3-66)$$

p_{x_1}, p_{y_1}, \dots , 这些动量分别以算符 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_1}, \dots$ 代入;

p_{x_2}, p_{y_2}, \dots , 这些动量分别以算符 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_2}, \dots$ 等代入, 则可得到代表多粒运动的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{h^2}{8\pi^2 m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \dots + V \right] \psi = E\psi \quad (3-67)$$

或

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_1} \nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m_2} \nabla_2^2 + \dots + V \right] \psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V \right] \psi = E\psi \quad (3-68)$$

上述单粒子运动的薛定谔方程亦就包括在此通式中了。上式左方括弧内亦可以认为是一个总的算符, 称为哈密顿算符, 常用 H 来表示它。因而薛定谔方程的通式可写成:

$$H\psi = E\psi \quad (3-69)$$

因为式(3-68)左边括弧内算符是相当于体系的总能量。故哈密顿算符 H 亦就是能量算符。换言之, 对于 $E\psi = E\psi$ 一式, 若左方物理量 E 用能量算符 H 代替时, 即可获得我们所需的薛定谔方程。

在具体应用时, 我们当需将上述通式(3-69)转化成所需的形式, 或弄清通式中的 H 指什么, 例如, 对于 He 原子有二个电子运动(假定核为静止的), 根据上述通式(3-68), 其薛定谔方程将是

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (3-70)$$

(因电子质量 $m_1 = m_2$, 今用 m 表示之), 移项后, 得

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (3-71)$$

若其中二个电子与核的距离各用 r_1 及 r_2 表示, 核电荷为 $2e$, 电子电荷为 e , 则势能 V 将包括核对此二电子的吸引能 $-\frac{2e^2}{r_1}$ 及 $-\frac{2e^2}{r_2}$, 和二电子本身间的排斥能 $\frac{e^2}{r_{1,2}}$ ($r_{1,2}$ 为二电子间的距离), 故上式的 V 需用

$$V = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}} \quad (3-72)$$

代入, 因而 H_2 原子的薛定谔方程就成为:

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}} \right) \psi = 0 \quad (3-73)$$

对于 H_2 分子来说亦有二个电子运动(若认为二个原子核不动), 根据上述通式(3-68), 其薛定谔方程应是

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

不过势能 V 的形式与 H_2 原子不同, 在具体应用时, 需将 V 的函数代入, 然后求解, 这将在第六章中讨论。

从上面的一些讨论可以看出, 物理量可用适当算符来表示这一原理的一个重要应用, 那就是可根据它来拟设薛定谔方程。薛定谔方程实际上是一个能量的方程。解此方程可以求得体系的能量 E 及相应的状态函数 ψ 。

3-2b 角动量方程及应用

从广义来说, 除能量方程以外, 我们亦可以有表征微粒运动而包含其他物理量的方程。如角动量方程在量子化学中亦是常常碰到的。角动量方程亦可代表微粒运动的规律。解此方程亦可求得状态函数 ψ 。此外, 还可求得相应的角动量。角动量方程的拟设方法亦和拟设薛定谔方程相同。例如微粒的角动量为 M , 波函数为 ψ , 即

$$M\psi = M\psi \quad (3-74)$$

根据物理量可用算符来代替这一原理, 上式左边的 M 亦可用适当算符(如角动量算符 \mathcal{M}) 代替之, 即可得到所需的角动量方程。

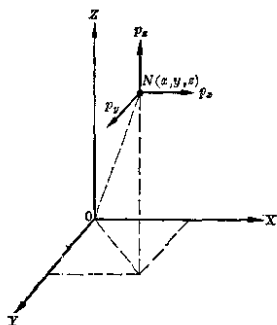


图 3-1

角动量算符 \mathcal{M} 是怎样的呢? 可以这样来找。例如微粒 N (如电子) 绕 O 点(例如原子核所在)转动, 其坐标为 x, y, z , 沿三轴方向的动量分量各为 p_x, p_y 及 p_z 。

显然沿 Z 轴的动量矩或角动量 M_z 为:

$$M_z = xp_y - yp_x \quad (3-75)$$

(动量 p_x 对 Z 轴来说是逆时针方向, 而 p_y 是顺时针方向), 同样可得到

$$M_x = yp_z - zp_y \quad (3-76)$$

$$M_y = zp_x - xp_z \quad (3-77)$$

总角动量的平方(M^2)为:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (3-78)$$

亦即

$$M^2 = (yp_z - zp_y)^2 + (zp_x - xp_z)^2 + (xp_y - yp_x)^2 \quad (3-79)$$

现在就可把 p_x, p_y 及 p_z 的算符 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ 代入, 即可得到角动量算符 $\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y, \mathcal{M}_z$ 及 \mathcal{M}^2 :

$$\mathcal{M}_x = y \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right) - z \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \right) - \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3-80)$$

$$\mathcal{M}_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3-81)$$

$$\mathcal{M}_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3-82)$$

$$\mathcal{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (3-83)$$

式(3-74)或等式 $M^2\psi = M^2\psi$ 的左方角动量 M 值或 M^2 值用此等算符来代替时即得到角动量方程:

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi = M_z \psi \quad (3-84)$$

(相当于 $M_z\psi = M_z\psi$)

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\} \psi = M^2 \psi \quad (3-85)$$

(相当于 $M^2\psi = M^2\psi$)

解此等角动量方程就可得到微粒运动的角动量值及相应的波函数 ψ , 这正和解一般薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ (即能量方程) 可得到能量及相应的 ψ 一样. 解角动量方程亦可得到角量子数 l 及磁量子数 m (这对氢原子等而言).

物理量可用适当算符来表示这一原理的好处之一就是在某些情况下, 我们可根据此特定物理量的方程 $\mathcal{L}\psi = L\psi$ 及已知的 ψ 来直接求出此物理量 L . 例如用角动量算符对 ψ 运算, 即可求出角动量值. 这对微粒运动情况的了解很有助益. 今举氢原子中电子运动状况为例说明之.

为运算方便起见, 可先将角动量算符转换成极坐标的形式(转换方法见附录三)

$$\mathcal{M}_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (3-86)$$

$$\mathcal{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (3-87)$$

以 \mathcal{M}_z 对氢原子波函数 ψ

$$\psi = R_{nl}(\Theta) \Phi_m - R\Theta(Ae^{im\phi}) \quad (3-88)$$

运算, 即得到 Z 轴方向的角动量 M_z

$$\begin{aligned}
 M_z &= \frac{1}{\psi} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = \frac{1}{R\Theta A e^{im\phi}} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi} [R\Theta A e^{im\phi}] \\
 &= \frac{1}{A e^{im\phi}} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial (A e^{im\phi})}{\partial \phi} = \frac{m\hbar}{2\pi}
 \end{aligned} \quad (3-89)$$

这表示电子绕核运动的角动量沿 Z 轴的分量等于磁量子数 m 乘 $\hbar/2\pi$ 。

以 M^2 算符对氢原子波函数 ψ 运算，同样可求得角动量的平方值 M^2 为

$$M^2 = l(l+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \quad (3-90)$$


或角动量 M 为

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad (3-91)$$

从式(3-89)及(3-91)可知氢原子中电子的运动，其角动量是量子化的，角动量的量子化不只限于一个电子的运动，对于其他微粒的体系亦是普遍的，这证明将在 §5-3 中讨论。

虽然我们对电子绕核运动的实际情况无法知道，而只知道电子云的分布，但对角动量量子化的认识至少使我们对它的运动获得进一层的了解。

在 §2-5 中谈过电子云的形状及这类型的可能轨道数主要决定于角量子数 l ，而这种电子云的取向和磁量子数 m 联系着。现在又知此量子数 m 又和角动量沿 Z 轴的分量 M_z 联系着，因而可说沿 Z 轴的分角动量亦关联着电子云的取向。

我们若以  表示电子绕核旋转的总效果(注意这并不表示具体轨道，轨道是没有的)及角动量(其大小用矢量长度表示，单位可用 $\frac{\hbar}{2\pi}$)， p 电子的角动量为 $\sqrt{2} \left(M = \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{\hbar}{2\pi} \right)$ ， d 电子的角动量为 $\sqrt{6} \left(M = \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi} = \sqrt{6} \frac{\hbar}{2\pi} \right)$ ，电子云方向与角动量的取向比较如图 3-2 和图 3-3 所示。

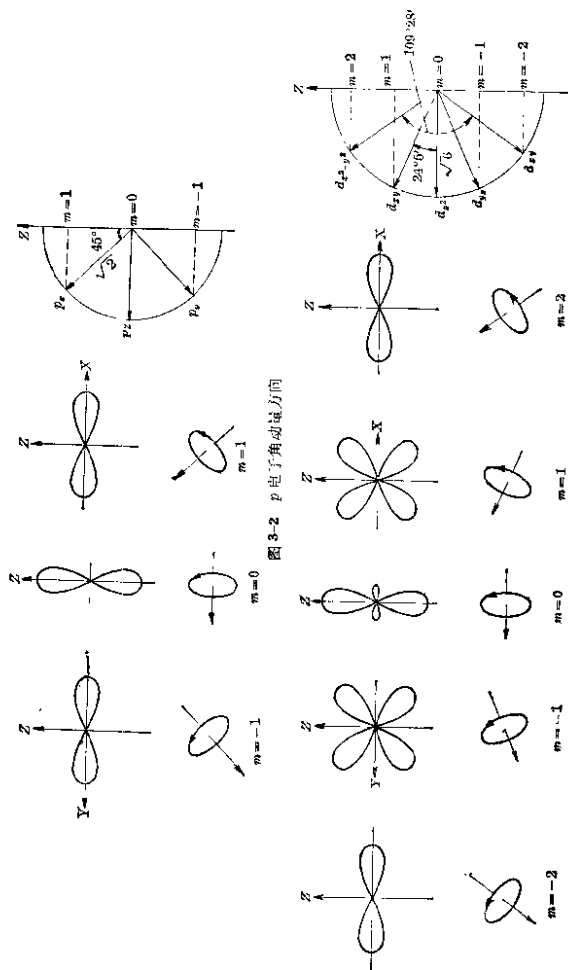


图 3-2 p 电子角动量方向

图 3-3 d 电子角动量方向

p_z 、 p_x 及 p_y 电子①的角动量都是 $\sqrt{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 单位；沿 Z 轴方向的分量各为0、1及-1。 $d_{xy}(m=-2)$ 、 $d_{yz}(m=-1)$ 、 $d_{zx}(m=0)$ 、 $d_{xx}(m=1)$ 及 $d_{x^2-y^2}(m=2)$ 的角动量都是 $\sqrt{6}$ ，而它们沿 Z 轴方向分量各为-2、-1、0、1及2个单位。 d_{xz} 与 d_{z^2} 二角动量的夹角为 $24^\circ 5'$ ； $d_{x^2-y^2}$ (或 d_{xy})与 d_{z^2} 二角动量的夹角为 $54^\circ 44'$ ；亦即 $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{xy} 二角动量的夹角为 $109^\circ 28'$ ，这些都可从图3-3中看出(角动量与物质结构的研究关系很大，将在第五章中再加讨论)。

尚需注意的是薛定谔方程($H\psi=E\psi$)中的波函数 ψ 虽然就是 $\mathcal{M}_z\psi=M_z\psi$ 及 $\mathcal{M}^2\psi=M^2\psi$ 中的状态函数 ψ ，但并不一定就是其他算符表示的物理量方程中的 ψ 。例如 $\mathcal{M}_z\psi=M_z\psi$ 中的 ψ 及动量方程(根据 $p\psi=p\psi$ 拟设)：

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p\psi \quad (3-92)$$

中的 ψ 就和薛定谔方程 $H\psi=E\psi$ 的 ψ 不同。它们的 ψ 均需根据自己的方程而解得。例如上面动量方程(3-92)的解就是

$$\psi = e^{ipx/2\pi} \quad (3-93)$$

只有当二种算符可以交换运算时，例如 $\mathcal{M}_z(H\psi)=H(\mathcal{M}_z\psi)$ (证明见附录四)，这二种算符代表的物理方程(如 $\mathcal{M}_z\psi=M_z\psi$ 及 $H\psi=E\psi$)才有共同的解 ψ 。为着今后在量子化学各部分中的运算，故对所见算符的性质需作一些简单的讨论。

3-2c 线性自轭算符(即厄米算符)

上面说过量子力学中一个重要的原理或假说，即是可测的物理量或力学量均可用适当的算符来代替。根据此假说即可拟设能量方程(即薛定谔方程)、角动量方程、动量方程等等。数学上的算符种类很多， \times 、 \div 、 $\sqrt{\quad}$ 、 $\frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 、 \cdots 等都是。但量子力学中用来拟设状态方程的算符却有限制，亦就是必须“合适”。量子力学中所用的合适算符都是厄米算符，它们的特征即是线性的，并且是自轭的。

① 这里 $\psi_{p_{x1}}$ 、 $\psi_{p_{y1}}$ 意指 $\psi_{n,2,1}$ 及 $\psi_{n,1,-1}$ ，实际上前二者由后二者线性组合而成。

任意一算符 \mathcal{L} , 若对任意函数 $C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 运算符合如下条件即称为线性的:

$$\mathcal{L}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1\mathcal{L}\psi_1 + C_2\mathcal{L}\psi_2 \quad (3-94)$$

(其中 C_1 及 C_2 是任意常数)

例如开方算符“ $\sqrt{\quad}$ ”, 就不是线性算符, 显然 $\sqrt{\psi_1 + \psi_2} \neq \sqrt{\psi_1} + \sqrt{\psi_2}$, 而 $\frac{\partial}{\partial x}$ 就是线性算符, $\frac{\partial}{\partial x}(\psi_1 + \psi_2) = \frac{\partial\psi_1}{\partial x} + \frac{\partial\psi_2}{\partial x}$.

薛定谔方程中的哈密顿算符 H 及角动量算符 \mathcal{M}_z 等都是线性算符, 它们都可作如下运算:

$$H(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1H\psi_1 + C_2H\psi_2 \quad (3-95)$$

$$\mathcal{M}_z(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1\mathcal{M}_z\psi_1 + C_2\mathcal{M}_z\psi_2 \quad (3-96)$$

任意一算符 \mathcal{L} 对任意二函数 $\psi_1^*(x)$ 及 $\psi_2(x)$ 作 $\int \psi_1^*(x) \mathcal{L}\psi_2(x) dx$ 运算时 (这样的运算在量子力学中最常用到), 若符合如下条件即称为自轭的:

$$\int \psi_1^*(x) \mathcal{L}\psi_2(x) dx = \int \psi_2(x) \mathcal{L}^*\psi_1^*(x) dx \quad (3-97)$$

其中 \mathcal{L}^* 是出现在 \mathcal{L} 中的 i 都应换作 $-i$, 其他相同. 例如 \mathcal{L} 若是动量算符 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$, 则 $\mathcal{L}^* = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$. 如果有几个变数时, 则 dx 可了解为 $dx, dy, dz \cdots$ 等.

薛定谔方程中的算符 H , 角动量算符 $\mathcal{M}_z, \mathcal{M}^2$ 及动量算符 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 都是线性自轭算符, 亦即

$$\int \psi_1^* H \psi_2 d\tau = \int \psi_2 H^* \psi_1^* d\tau \quad (3-98)$$

$$\int \psi_1^* \mathcal{M}_z \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \mathcal{M}_z^* \psi_1^* d\tau \quad (3-99)$$

$$\int \psi_1^*(x) \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_2(x) dx = \int \psi_2(x) \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^*(x) dx \quad (3-100)$$

证明见附录五, 不是自轭的算符在数学上当然亦很普遍, 例如 $\frac{\partial}{\partial x}$

虽是线型但就不是自轭的。

为什么量子力学中常用的合适算符都是线性自轭算符呢？这因为厄米算符有二个特征：① 它的本征值是实数；② 它的属于不同本征值的本征函数是正交的。并且本征函数亦有完全性。这是需要加以解释的。

薛定谔方程($H\psi = E\psi$)的一组解 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ ，就是一组本征态的本征函数，相应的能量 E_1, E_2, \dots, E_n 就是本征值。符合角动量方程 $\mathcal{M}^2\psi = M^2\psi$ 的一组状态函数亦称为本征函数，与其相当的一组角动量平方值 M^2, M_3^2, \dots 亦即是本征值。这亦可推广到其他的算符如 \mathcal{L} 。凡对任何函数 ψ_n 以此算符运算的结果应等于一常数(如 L_n)乘此函数，即

$$\mathcal{L}\psi_n = L_n\psi_n \quad (3-101)$$

时， ψ_n 即称为此算符的本征函数，常数 L_n 即为此算符的本征值。

对于薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 来说，这常数就是能量 E 。对于角动量方程 $\mathcal{M}^2\psi = M^2\psi$ 来说，这常数就是 M^2 。在这些本征值中，能量 E 及角动量平方 M^2 都是可从实验观察或测定的，当然要求的是实数而不是虚数，厄米型算符 H 及 \mathcal{M}^2 具有“本征值是实数”这一特征，可以符合要求(证明见附录五)。

此外，厄米算符(如 H 及 $\mathcal{M}^2, \mathcal{M}_3$ 等)还有一个特征，就是属于不同本征值(如 E_m, E_n)的本征函数是正交的，亦即符合如下条件：

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \quad (3-102)$$

(证明见附录五)这条件很重要，在上面一节已说过。

所谓本征函数的完全性，意即任何函数 ψ 与本征函数 ψ_n ，如果在变数相同的区域内确定，并且满足同样边界条件，则就可用这些本征函数把此函数 ψ 表示为级数的形式，即

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots = \sum_n C_n\psi_n \quad (3-103)$$

换言之，体系的任何状态的状态函数 ψ 均可用各本征态的本征函数的迭加来表示。这种表示方法在数学上是被普遍承认的。在量

子化学中亦常遇到,例如某个氢原子在基态时,能阶为 E_1 , 本征函数为 ψ_{1s} , 假如在 $2s$ 激发态时, 能量为 E_2 , 本征函数为 ψ_{2s} ; 但此原子亦可能正处在激发的过程中, 那末它既可能以基态出现, 亦可能以激发态出现. 这时氢原子的状态函数 ψ 就可用本征函数 ψ_{1s} 及 ψ_{2s} 的迭加来表示:

$$\psi = C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2s} \quad (3-104)$$

这亦就是态的迭加原理. 其中 C_1 及 C_2 是任意数(亦即 ψ_{1s} 及 ψ_{2s} 的振幅), 它们可利用本征函数的正交性求出(正交性的最大用处之一就在于此). 只需以 ψ_{1s}^* 乘上式积分之, 得:

$$\int \psi_{1s}^* \psi d\tau = C_1 \int \psi_{1s}^* \psi_{1s} d\tau + C_2 \int \psi_{1s}^* \psi_{2s} d\tau \quad (3-105)$$

因 ψ_{1s} 与 ψ_{2s} 的正交性, 故

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{2s} d\tau = 0 \quad (3-106)$$

由于 ψ_{1s} 、 ψ_{2s} 又都是归一化的, 故 $\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} d\tau = 1$, 即得到:

$$C_1 = \int \psi_{1s}^* \psi d\tau \quad (3-107)$$

同样地若以 ψ_{2s}^* 乘式(3-104)积分之, 可得:

$$C_2 = \int \psi_{2s}^* \psi d\tau \quad (3-108)$$

只要知道 ψ , 及其组成函数 ψ_{1s} 及 ψ_{2s} , 即可计算出 C_1 及 C_2 .

不过要注意 ψ 所代表的氢原子状态并不是本征态. 因为将 $\psi = C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2s}$ 代入薛定谔方程($H\psi = E\psi$)时, 并不符合.

$$H(C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2s}) = C_1H\psi_{1s} + C_2H\psi_{2s} = C_1E_1\psi_{1s} + C_2E_2\psi_{2s} \quad (3-109)$$

并不等于 $E(C_1\psi_{1s} + C_2\psi_{2s})$. C_1 及 C_2 有何物理意义呢? 这将在 § 3-3 中说明.

3-2d 包含时间的薛定谔方程

研究稳定状态的分子及原子结构时, 所用的薛定谔方程都是波幅方程, 如:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V \right] \psi = E\psi$$

或 $H\psi = E\psi$

其中 ψ 只是空间坐标 x_i, y_i, z_i 的函数, 与时间 t 无关。但在研究某些与时间有关系的过程, 如光的吸收, 反应过程中的过渡状态, 则体系状态随着时间而改变。我们就需用到包含时间在内的波函数 $\Psi(x_i, y_i, z_i, t)$ 及包含 Ψ 的薛定谔方程。

根据 § 2-1 所述, 包含时间的波函数 Ψ 为:

$$\Psi = e^{-\frac{2\pi i E t}{\hbar}} \cdot \psi$$

[根据式(2-13)及(2-14)]。因此我们只要将式(3-69)的二边各乘以 $e^{-\frac{2\pi i E t}{\hbar}}$, 即可得到包含时间的薛定谔方程:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3-110)$$

若将式(2-7)对 t 微分, 得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i \frac{2\pi}{\hbar} E\Psi,$$

将此代入式(3-110), 则可得薛定谔方程的第二式:

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3-111)$$

实际上此薛定谔方程比式(3-69)更为普遍, 因式(3-69)波幅方程只是一个特殊情况, 即体系处于稳定态。所以上面的示例不能算作为推导。推导总要求从普遍到特殊, 而不能从特殊到普遍。在上面我们早已说过薛定谔方程并不是从什么基础上推导求得的, 而纯粹是量子力学的基本假定之一。实际上式(3-111)是由假定得到的。然后由此导出(3-69)等式。

或者说, 先根据经典的牛顿力学方程, 如:

$$H(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = T(p_x, p_y, p_z) + V(x, y, z) = E$$

(即总能量 E 等于动能 T 及势能 V , 因而等于哈密顿函数 H), 再引入物理量 (可用适当算符代替的假定) 而把它转化成薛定谔方程。上式可写成 (如为单粒子体系):

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V = E$$

如果我们假定,可用算符

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \text{ 来代替 } p_x, p_y \text{ 及 } p_z,$$

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \text{ 代替 } E,$$

然后在方程的二边引入 $\Psi(x, y, z, t)$, 则可直接得到式(3-111):

$$H\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

或

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3-112)$$

3-3 态的迭加原理

态的迭加原理亦是量子力学的重要的基本假说之一。它可解释实验所得的粒子性和波动性的矛盾, 亦解决了有关微粒之力学量的测量问题。

例如偏振光通过一偏振片的实验如图 3-4 所示。偏振片在一定的方向时, 偏振光可以完全通过, 当偏振片方向旋转 90° 后, 偏振光就完全被阻止了。当旋转不到 90° , 则有一部分光通过, 强度较弱(强度与 $\sin^2 \alpha$ 成正比), 这种现象用平常波动说就完全可以解释(α 为偏振片轴向与偏振光振动方向的夹角), 并表示光是一种横波。

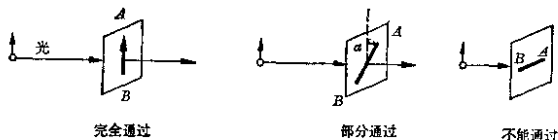


图 3-4

根据量子理论, 认为光是由光子组成的, 怎样来解释上述现象呢? 当然亦可认为偏振光是由一束单向振动的光子组成, 例如用 \uparrow 来表示此光子的振动方向, 当偏振片的轴向和光子振动方向平

行时,光子就可通过,当偏振片的轴向(好象一些狭缝)与光子振动方向垂直时,光子就不能通过,这用粒子说即可解释。困难就发生于当偏振片旋转某一角度($<90^\circ$)后,仍有一部分光可以通过。因为依经典的粒子概念,能通过的就全都能通过,不能通过的连一个亦不能通过。现在根据量子力学对粒子波动性的正确理解就可完全解释这个现象。光子束中的光子亦可能处于二种不同的状态,一种是与偏振面平行的状态今用 ψ_{\parallel} 表示之,一种是和偏振面垂直的状态可用 ψ_{\perp} 来表示。因而光子的状态 ψ 可假定由此二状态迭加而成:

$$\psi = C_1\psi_{\parallel} + C_2\psi_{\perp} \quad (3-113)$$

并可假定 C_1 与 $\sin\alpha$ 成比例, C_2 与 $\cos\alpha$ 成比例,如令 $C_1 = \sin\alpha$, $C_2 = \cos\alpha$ 则

$$\psi = \sin\alpha\psi_{\parallel} + \cos\alpha\psi_{\perp} \quad (3-114)$$

光子存在总几率为

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (\sin\alpha\psi_{\parallel} + \cos\alpha\psi_{\perp})^2 d\tau \\ &= \sin^2\alpha \int \psi_{\parallel}^2 d\tau + \cos^2\alpha \int \psi_{\perp}^2 d\tau = \sin^2\alpha + \cos^2\alpha = 1 \end{aligned}$$

从

$$\sin^2\alpha + \cos^2\alpha = 1 \quad (\text{总几率}) \quad (3-115)$$

可以看出, $\sin^2\alpha$ (即 C_1^2) 可表示光子通过偏振片的几率,当 $\alpha=0^\circ$, 即通过的几率为 1(100%), 当 $\alpha=90^\circ$, 通过的几率为零; 其他任意角度时, 通过的几率为 $\sin^2\alpha$, 这亦就完全合理地解释了上述偏振光的实验。

上面只是态迭加原理的一个例子, 而此原理是量子力学的基础之一。这原理普遍地说: 如果任何一体系(粒子或粒子集合)有二个用 ψ_1 与 ψ_2 来表示的可能状态, 则必还有第三个态存在, 此可由波函数

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \quad (3-116)$$

来表示。其中 C_1 及 C_2 是任意常数(C_1 及 C_2 可说是本征态 ψ_1 及 ψ_2 的振幅)。亦可以这样说: 如果任何一体系能在波函数 ψ_1 所表

示的态中找到,又能在 ψ_2 所表示的态中找到,则它一定也能在用波函数 ψ 所表示的态中找到。

态的迭加原理且可用如下通式表示之:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots = \sum C_n\psi_n \quad (3-117)$$

O_1^2, O_2^2, \cdots 或 O_n^2 表示体系处于本征态 ψ_1, ψ_2, \cdots 或 ψ_n 的几率。这些几率的总和为1,即

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \cdots = 1 \quad (3-118a)$$

若 C_1, C_2 等包含虚值时,可用它们的共轭数 C_1^*, C_2^*, \cdots 即

$$C_1 C_1^* + C_2 C_2^* + \cdots = 1 \quad (3-118b)$$

来表示。态的迭加原理在化学动力学上研究过渡状态时就要用到它(参见§17-3)。

物理量的平均值 态迭加原理的另一应用,是和各种物理量(或力学量)的平均值问题的解决有关系。

力学量 L 在 ψ 状态时的平均值 \bar{L} 例如,无数个在转动的分子,若它们百分之百都处在能阶 J ,角动量为 M_J ,则测定它们角动量的结果无疑就是 M_J 。若它们完全处在 J' 状态,则测定的角动量无疑是 $M_{J'}$ 。但如果分子中有一部份在能阶1,另有一部份在能阶2 \cdots ,并且此体系的状态用 ψ 来表示,则测得的角动量就是一个平均值 \bar{M} 。若体系的状态函数 ψ 为已知(或能从其他方法求出),则可用下面公式来计算其平均值:

$$\bar{M} = \int \psi^* \mathcal{M} \psi d\tau \quad (3-119)$$

其中 \mathcal{M} 为角动量算符。

若有一多电子的体系(如分子或原子),其某些电子可处于运动状态 ψ_1 (有偶极矩 ex_1),另一些处于 ψ_2 有偶极矩 ex_2, \cdots ,则处于此总状态 ψ 的体系,其平均偶极矩 \overline{ex} 则为

$$\overline{ex} = \int \psi^*(ex)\psi d\tau \quad (3-120)$$

[这里 (ex) 表示一个算符],可把上述关系推广到任何其他力学量,如能量、动量 \cdots 等等,通式为

$$\bar{L} = \int \psi^* \mathcal{L} \psi d\tau \quad (3-121)$$

这是一个表示力学量平均值的普遍定理，可根据量子力学迭加原理推导得到。因为根据迭加原理，体系的状态函数可用各本征函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 等来表示。

即
$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots = \sum C_i\psi_i$$

现在来看 $\int \psi^* \mathcal{M} \psi d\tau$ 是否代表角动量的平均值。

$$\begin{aligned} \int \psi^* \mathcal{M} \psi d\tau &= \int (C_1^*\psi_1^* + C_2^*\psi_2^* + \dots) \mathcal{M} (C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots) d\tau \\ &= C_1^*C_1 \int \psi_1^* (\mathcal{M}\psi_1) d\tau + C_2^*C_2 \int \psi_2^* (\mathcal{M}\psi_2) d\tau + \dots \\ &\quad + C_1^*C_2 \int \psi_1^* (\mathcal{M}\psi_2) d\tau + C_1C_2^* \int \psi_1 (\mathcal{M}\psi_2^*) d\tau + \dots \end{aligned} \quad (3-122)$$

因为 ψ_1, ψ_2, \dots 等都是角动量方程 $\mathcal{M}\psi = M\psi$ 的本征函数，故

$$\mathcal{M}\psi_1 = M_1\psi_1, \quad \mathcal{M}\psi_2 = M_2\psi_2, \dots$$

所以上式即是：

$$\begin{aligned} \int \psi^* \mathcal{M} \psi d\tau &= C_1^*C_1M_1 \int \psi_1^*\psi_1 d\tau + C_2^*C_2M_2 \int \psi_2^*\psi_2 d\tau + \dots \\ &\quad + C_1^*C_2M_2 \int \psi_1^*\psi_2 d\tau + C_1C_2^*M_2 \int \psi_1\psi_2^* d\tau + \dots \end{aligned} \quad (3-123)$$

又因 ψ_1, ψ_2, \dots 等是归一化及正交的函数，故

$$\int \psi_1^*\psi_1 d\tau = 1, \int \psi_2^*\psi_2 d\tau = 1, \dots, \int \psi_1^*\psi_2 d\tau = 0, \int \psi_1^*\psi_3 d\tau = 0, \dots,$$

结果得

$$\int \psi_1^* \mathcal{M} \psi d\tau = C_1^*C_1M_1 + C_2^*C_2M_2 + \dots = \sum C_i^*C_iM_i, \quad (3-124)$$

既然 $C_1^*C_1, C_2^*C_2, \dots$ 各表示出现 ψ_1, ψ_2, \dots 各转动状态的几率(或分子的百分率)，而各态的角动量分别为 $M_1, M_2, \dots, \sum C_i^*C_iM_i$ 就表示角动量的平均值 \bar{M} ，故

$$\bar{M} = \int \psi^* \mathcal{M} \psi d\tau$$

这里可能发生一个疑问：既然知道某状态占百分之几，另一状态占

百分之几……，直接就可求出平均值 \bar{M} 或其他物理量的平均值 \bar{L} ，何必要用上面关系来表示呢？这因为有时我们只知道体系的状态函数 ψ ，而不知道 C_1, C_2, \dots 等，并且后者亦可随 \mathcal{L} 的不同而不同，且在运算过程亦无需知道它们。若 C_1, C_2, \dots 等为已知，则任何物理量的平均值当是：

$$\bar{L} = \sum C_i^* C_i L_i \quad (3-125)$$

上述用波函数来表示平均值的关系，在分子、原子、极化等问题的研究中亦常用到（参见 § 14-4, § 15-1）。

此外，上面平均值的量子力学表示法不只适用于多粒子的体系，而且对于一个微粒的体系同样适用，并有其意义。假如一个微粒完全肯定地处在某本征态，例如它的动量为 p_1 ，则测定动量的结果肯定是 p_1 ，若这粒子并不处在某本征态，那末它可能以本征态 ψ_1 出现，可以测得 p_1 ，亦可能按一定的几率，以本征态 ψ_2 出现，第二次测得的动量就是 p_2 ，它和第一次的测定结果相差很大，但若对此粒子的动量测定无数次后，其结果的平均值倒是一定符合 $\int \psi^* \mathcal{L} \psi d\tau$ 的规律性。换言之，对于一般状态，微粒性质的测定，所得的常是统计的平均值。同时测定大量相同微粒体系（称为系综）所得的结果和对同一个微粒体系测量多次的结果相同。例如，测定一束被晶体（或分子）衍射的电子流的位置图样，正如一个电子衍射多次所获得的衍射图一样。这在前面 (§ 1-3) 已曾说过。

3-4 量子力学原理的数学概念及其物理意义

近代有许多学者把量子力学看作是一些由人们创造出来的纯粹的数学符号系统和演算，从而堕入了唯心主义的泥坑。实际上量子力学的产生和发展都是基于人类实践上面的，数学语言无非是表达客观规律的工具。下面我们将谈一下作为量子力学基础的几个最基本公理代表的物理意义，以及如何从实践中应用数学抽象而得出的过程。

态的迭加原理是量子力学最基本的原理之一，它表示什么物

理意义呢?

我们知道任何一个波函数 ψ , 它是描述微观世界的某一状态的。这一状态亦可以是电子运动, 例如在原子或分子中, 电子云以一定的几率分布着, ψ 是 x 、 y 、 z 及 t 的函数, 就是描述电子某一时刻 t 在某一点(x 、 y 、 z)出现几率的情况。任一 ψ 可以分解为其他一些态的线性迭加。

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots$$

这可以理解为: 任何一个状态 ψ 可以把它看做是微粒可能处在 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 \dots 、 ψ_n 等态中的任何一个, 其中系数 C_1^2 、 C_2^2 、 \dots 可以看作处在这些态的相应几率。这样, 当然任何一个微粒运动状态是可以看成一会儿处于 ψ_1 这个状态, 一会儿处于 ψ_2 那个状态……, 这样综合而成的状态。因此迭加原理实际上只是表示任何一个微粒状态可以被看作是某些特定状态以特定几率组合起来的情况。

量子力学中另一个概念是力学量。力学量在量子力学中表示成作用于态的算符, 或者说是态的变换。我们知道, 在经典物理学中, 或者在宏观世界, 力学量是作为状态的确定值出现的。例如一颗石子在空间运动, 对于这个运动状态本身, 我们可以得到一些确定的值, 如动量、能量、坐标位置等等。然而, 在动量、坐标、能量这些值的确定中, 明显已含有这样一个假定: 即我们在测量这些力学量时, 这个状态本身没有改变, 没有被我们的观察所扰乱, 这样我们才可以说这个力学量是属于这个状态的。这点在常识看来是非常自然的。可是到了微观世界, 应用这些常识必须非常小心。例如我们要测定一颗电子的位置, 可在一个屏上钻一小孔, 让电子流打到屏上, 当有电子穿过小孔时, 我们就可以说电子这时的位置就是小孔所在的位置。然而, 我们发现这个观察只对某些特别的电子态是适用的, 即电子的坐标刚好符合小孔位置的那些状态。对一个电子的一般状态 ψ , 它是由各状态以不同几率迭加而成的。 $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots$ 它表示着“电子可能处在 ψ_1 态, 可能处于 ψ_2 、 \dots ”这样的状态。因此以这种方能观察得到的力学量是不能算属于 ψ , 而只能算属于构成 ψ 的 ψ_1 、 \dots 、 ψ_n 中的某一个态的。所以,

在量子力学中,对于某些状态,是没有确定的力学量数值的。每次测得的值是不一样的,它只有可能出现的数值。那末,对于哪一些状态,算符(相当于一定的观察)有确定值呢?显然,要满足这个性质或要求,只有当一个算符(例如 \mathcal{L})作用于状态后不使状态改变,或者说对 ψ 态进行观察后,不扰乱这个态。用数学语言表示,则为:

$$\mathcal{L}\psi = L\psi$$

L 是一个常数。

因此,我们可得出量子力学中另一条基本公理:任何可观察量(力学量)都是算符的本征值。物理量可由适当算符来表示,可说是基此而来的通俗说法。既然对于某一些态(即满足 $\mathcal{L}\psi = L\psi$ 的态称为本征态),算符是有确定值的,那末对于一般的态,算符的确定值是什么意思呢?

例如一个态是由一些本征态迭加而成:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots$$

对 ψ 实行某种观察 \mathcal{L} , 等于对 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 分别实行观察,用公式表示,则为:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}\psi &= C_1\mathcal{L}\psi_1 + C_2\mathcal{L}\psi_2 + \cdots + C_n\mathcal{L}\psi_n \\ &= C_1L_1\psi_1 + C_2L_2\psi_2 + \cdots + C_nL_n\psi_n\end{aligned}$$

我们知道 ψ 处于 ψ_n 的几率是 $C_nC_n^*$, 因此对 ψ 实行某种观察 \mathcal{L} , 就得到各次观察的平均值。这平均值 \bar{L} 就是

$$C_1C_1^*L_1 + C_2C_2^*L_2 + \cdots + C_nC_n^*L_n,$$

而我们发现 $\int \psi^* \mathcal{L}\psi d\tau$ 刚好等于这个数值,于是,我们便可得量子力学的一个重要原理:即任何算符 \mathcal{L} 在 ψ 态的平均值是:

$$\bar{L} = \int \psi^* \mathcal{L}\psi d\tau$$

在这里,读者可能会提出一个问题:既然对某一算符只有那些被它作用后不改变的态,这个算符在这个态中才有确定值可言,那末,会不会出现这样的情况:对于一个算符,某个态有确定值,而这同一个态对另外算符却没有确定值呢?的确,这种情况是有的,这就

是量子力学中的一个著名原理——测不准原理所描述的情况。

我们先来看，要二个力学量（即对二种观察或算符）同时有确定值，需要满足什么条件？显然，条件是清楚的，那就是这个态同时是这二个算符的本征态，例如二个算符是 F 和 G ，它们的本征值为 λ 及 n ，即

$$F\psi = \lambda\psi$$

$$G\psi = n\psi$$

因为 $FG\psi = F n\psi = nF\psi = n\lambda\psi = G(\lambda\psi) = GF\psi$

亦即 $FG\psi = GF\psi$

亦就是说 F 、 G 二个算符可以对易，二个力学量就可以同时有确定值，否则就不可能。

我们知道动量算符 $p_x = -\frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx}$ ，和坐标算符 x 存在着如下关系（参见 18-2b）：

$$xp_x - p_x x = \frac{h}{2\pi i}$$

亦即 $xp_x \neq p_x x$

动量算符和坐标算符既不能对易，那末可以得出结论，要同时测得一个态的动量和坐标是不可能的。这个结论——测不准关系从物理意义上来理解也是显然的。例如用电子显微镜对准某一个电子观察到它的坐标值，但电子显微镜放出的电子本身即干扰了原电子的状态，使能原电子状态的动量变得不确定了。用其它的测量方法亦是一样。

上面我们鸟瞰了一下量子力学一些最基本的公理的物理意义，并可知道量子力学的发展实际上是基于对微观世界的观察与实验，并在从实践中抽象出来的公理基础上，运用大量数学工具，而发挥其指导再实践的作用。

3-5 薛定谔方程的近似解法

当解比氢原子稍为复杂一些的原子或分子的薛定谔方程，要求得其波函数 ψ 及能量 E 时，就不能应用准确的解法，而需采用

近似的解法。这一方面可能由于薛定谔方程中所包含的势能 V 项相当复杂,以致整个微分方程变得难解。另一原因,是较复杂体系常是多粒子运动体系,变数很多,使微分方程变得非常复杂,即使是简单的双原子分子,如 H_2 分子只有二个电子及二个核,但它除电子运动外,还有原子的振动及分子的转动,后二种运动都可归之于核的运动。四个运动的微粒就有 $4 \times 3 = 12$ 个独立变量(需 12 个坐标数来表示)。因此要代表 H_2 状态的完全薛定谔方程已够复杂了。要严格解之,其困难已可想而知。

对于这类较复杂的原子及分子结构问题的研究,第一步我们常近似地先把核的运动及电子的运动分开处理。因为核的质量要比电子质量大几千倍,而且核的运动要比电子的运动迟缓得多。原子核振动一次,电子绕核的转动就有千百次了。因此研究电子运动状态时,就可假定原子核不动。这样的假定事实上几乎不影响准确度。例如在 H_2^+ 中曾证明其误差不超过 0.0075 电子伏特,而在平衡核距时电子总能量有 32 电子伏特。

所以在处理分子问题时,常将分子的振动及转动状态和电子运动状态分开处理,亦即分别用不同的独立波函数来表示振动、转动及电子的运动(如化学键)。代表整个分子运动的总状态函数就是电子运动波函数、振动波函数及转动波函数等的乘积。

但是,研究多电子运动问题时,即使假定原子核位置固定,但薛定谔方程还是相当繁难,不易正确解之,仍需要用近似的数学方法处理。

最重要而常用的近似法有二种,一种是摄动理论法(或称微扰法),这将在第十四章中进行讨论,另一种是变分法。

如果我们能够有方法获知一个体系的状态函数,那末就极易求得此体系的能量。这只需将 ψ 用能量算符 H 对它运算一下,就得到能量 E 和 ψ 的乘积,即 $H\psi = E\psi$,这在 § 3-2 中曾已说过。但事实上我们既不知道 ψ ,亦不知道 E ,而这二者正是互相交织在一起,而都需要去求得的。变分法就是先去觅求最合适的近似函数 ψ ,然后根据它再去求出最接近于事实的能量。今举氢原子

结构为例来说明变分法的应用。

3-5a 变分法

根据式(3-73)所示, 氢原子的薛定谔方程为:

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{ze^2}{r_1} + \frac{ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{1,2}}\right)\psi = 0$$

其中 r_1 、 r_2 表示电子 1 及电子 2 与核的距离, $r_{1,2}$ 为二个电子间的距离。把上式移项转化一下, 则得:

$$H\psi = E\psi \quad (3-126)$$

其中

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}} \quad (3-127)$$

对于任何其他原子及分子体系, 亦常可把薛定谔方程写成式(3-126)的形式, 不过哈密顿算符 H 所包含的内容是不同的。为普遍起见, 我们就以 $H\psi = E\psi$ 为基础来讨论。

以 ψ^* 乘等式二边, 并积分之, 得:

$$\int \psi^* H \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau \quad (3-128)$$

故

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3-129)$$

若 ψ 为归一化过的函数, 则

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (3-130)$$

则

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (3-131)$$

这是一个很重要的公式。若已知状态函数 ψ , 即可利用它来计算体系的能量 E 。若我们不知道波函数, 亦可用估计的(或试验的)波函数 ϕ 来求近似的能量 ϵ , 亦即将假定的 ϕ 代入式(3-129)或式(3-131);

$$\varepsilon = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (3-132a)$$

或

$$\varepsilon = \int \phi^* H \phi d\tau \quad (3-132b)$$

我们可假定一些试验函数(或称为变分函数) $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$, 一个一个地加以试验, 则可分别得到一些能量的近似值 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$, 其中最低的一个能量值 ε_i 一定比较接近体系基态的真实能量 E_0 。因为稳定状态的体系一定处于最低的能量 E_0 。只当选择的 ϕ 适是基态体系的真实波函数时, 所得的 $\varepsilon = E_0$ 。若选择的 ϕ 与真实波函数稍有不同, 所得的 ε 一定大于 E_0 即

$$\varepsilon \geq E_0$$

(证明见注)。所以经过一组变分函数的试验, 我们就可断定所得较低的那个能量计算值 ε_i 是个较近似的答案。所用来试验的那个函数 ψ_i 亦就接近真实波函数。这就是变分法的原理。

[注] 变分法定理的证明:

会不会发生这种情形: 即所用变分函数 ϕ 虽不代表体系的真实函数, 而求得的 ε 会低于体系基态时的真实能量 E_0 ? 变分法定理否定了这种可能性。此定理说 $\varepsilon \geq E_0$ 亦即

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (3-133)$$

今证明如下:

若 $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_n, \dots$ 为体系 H 的一组完全的、归一化的正交波函数, 相应的本征值为 $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$ (ψ_0 及 E_0 代表基态), 即

$$H\psi_0 = E_0\psi_0, \dots, H\psi_n = E_n\psi_n$$

今有变分函数 ϕ , 总可将它展开成一个包含所有 $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_n, \dots$ 的级数, 即令

$$\phi = a_0\psi_0 + a_1\psi_1 + \dots = \sum_n a_n\psi_n$$

各系数间符合 $\sum a_n^* a_n = 1$ 的关系。将此代入式(3-132b), 得:

$$\varepsilon = \int \sum a_n^* \psi_n H \sum_n a_n \psi_n d\tau = \sum_n \sum_{n'} a_n^* a_n \int \psi_n^* H \psi_n d\tau \quad (3-134)$$

其中 n' 及 n 注脚可以是不同值,亦可以是相同的。但因

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

故

$$\varepsilon = \sum_n \sum_{n'} a_n^* a_n E_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau \quad (3-135)$$

$$\text{当 } n' = n \text{ 时,} \quad \int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1$$

$$\text{当 } n' \neq n \text{ 时,} \quad \int \psi_n^* \psi_n d\tau = 0$$

故

$$\varepsilon = \sum_n a_n^* a_n E_n \quad (3-136)$$

二边各减以基态能量 E_0

$$\varepsilon - E_0 = \sum a_n^* a_n E_n - E_0$$

因为 $\sum a_n^* a_n = 1$, 故

$$E_0 = \sum a_n^* a_n E_0 \quad (3-137)$$

因而上式可写成:

$$\varepsilon - E_0 = \sum a_n^* a_n (E_n - E_0) \quad (3-138)$$

除非 E_n 即是基态 E_0 , 则 $E_n - E_0$ 一定大于零, 而 $a_n^* a_n$ 又都是正数, 故立即可知 $\varepsilon - E_0 > 0$, 或 $\int \phi^* H \phi d\tau > E_0$, 若包括 $E_n = E_0$ 在内, 则得 $\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0$ 这样就获得了证明。

但这样任意选择函数, 并逐一试验, 手续非常麻烦。简便的方法就是利用分子、原子结构的知识, 用类似的或有关联的体系的已知函数, 并引入一些可变的参数 C_1, C_2, \dots 等组成的变分函数 ϕ 来代入式(3-132), 然后选择最合适的 C_1, C_2, \dots , 以使 ε 为最低。既然变分函数的 ϕ 值随所用参数 C_1, C_2, \dots 等的不同而改变, 那么 ε 值亦将随 C_1, C_2, \dots 等的选择而变化。可是在什么情形下所得的 ε 为最低呢? 根据微分原理, 显然一定符合 $\partial\varepsilon/\partial C_1 = 0$, $\partial\varepsilon/\partial C_2 = 0$, \dots 这些条件时, ε 为最低。利用这些条件就可求得最合适的 C_1, C_2, \dots 等参数及这组试验函数可能得到的最低值 ε 。这

就是变分法的要点,下节以氦原子结构为例来说明之。

3-5b 氦原子

氦原子与类氢离子很类似,不同点就是有二个电子。因此就可以选择类氢离子的已知的波函数 ψ_1 , 稍加变化后, 用来构成试验函数(以后常称之为变分函数)。已知类氢离子的 ψ_{1s} 为:

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (3-139)$$

今有 2 个 1s 电子, 假定它们彼此间无干涉作用, 则体系函数为:

$$\psi = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \times \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \quad (3-140)$$

其中 r_1 为电子 1 和核的距离; r_2 为电子 2 和核的距离; Z 为原子序数; a_0 为波尔半径。

因为事实上二个电子一定有互相排斥作用, 所以上述的 ψ 决不会是氦原子的真正波函数。但我们却可把它稍加改变(引入可变参数 O)作为变分函数。

即令变分函数 ϕ 为

$$\phi = \sqrt{\frac{(OZ)^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{OZr_1}{a_0}} \times \sqrt{\frac{(OZ)^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{OZr_2}{a_0}} \quad (3-141)$$

假定的理由是: 由于二个电子的相互影响, 因而可看作为原子核对电子的各别引力都改变了。好象原子序数已经由原来的 Z 改变为 OZ (有效原子序数)。 O 是一个校正系数。这个可变的参数就需我们去选择。目的要使 O 选择得合适, 结果可使求得的 ε 为最低, 此就可作为氦原子的近似能量。把这样求得的 O_1 代入上式, 我们亦就得到近似的波函数 ψ 了。

第一步是先将上述变分函数 ϕ 代入式(3-132b)

$$\varepsilon = \int \phi^* H \phi d\tau$$

根据式(3-129), 其中

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

$$e - \int \frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} e^{\frac{CZr_1 - CZr_2}{a_0}} \Pi \frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} e^{\frac{-CZr_1 - CZr_2}{a_0}} d\tau \quad (3-142)$$

把 H 改写一下, 可写成:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \\ &\quad - CZ e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{1,2}} + CZ e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_1^2 - \frac{CZ e^2}{r_1}\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_2^2 - \frac{CZ e^2}{r_2}\right] \\ &\quad - (Z - CZ) e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{1,2}} \\ &= 2H_{(H)} - (Z - CZ) e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{r_{1,2}} \quad (3-143) \end{aligned}$$

其中 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 - \frac{CZ e^2}{r_i} = H_{(H)}$, 就是一个类氢离子 (视原子序数为 CZ) 的哈密顿算符 [参见式 (3-64)] ① 故

$$\begin{aligned} \epsilon &= \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3}\right]^2 \int e^{\frac{-CZ(r_1+r_2)}{a_0}} \left[2H_{(H)} - (Z - CZ) e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\right. \\ &\quad \left.+ \frac{e^2}{r_{1,2}}\right] e^{\frac{-CZr_1}{a_0}} e^{\frac{-CZr_2}{a_0}} d\tau - \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3}\right]^2 \left\{ \int e^{\frac{-CZ(r_1+r_2)}{a_0}} (2H_{(H)}) \right. \\ &\quad \times e^{\frac{-CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau \left. \right\} - \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3}\right]^2 \left\{ -(Z - CZ) e^2 \right. \\ &\quad \times \int e^{\frac{-CZ(r_1+r_2)}{a_0}} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) e^{\frac{-CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau \\ &\quad \left. + e^2 \int \frac{1}{r_{1,2}} e^{\frac{-2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau \right\} \quad (3-144) \end{aligned}$$

其中第一项即是二个类氢离子 (原子序数为 CZ) 的能量即

① 类氢离子的薛定谔方程为:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

亦即

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E\psi$$

或

$$H\psi = E\psi$$

$-2(CZ)^2 E_H$ (E_H 是氢原子能量, 类氢离子的能量比氢原子能量大(原子序数)² 倍, 这可从式(2-108)看出), 这因为第一项中所包括的算符 $H_{(H)}$ 即是类氢离子的算符, 所包括的函数亦是类氢离子的波函数。

上式第二项中所包括的可作如下的计算:

$$\begin{aligned} & \int e^{-\frac{CZ(r_1+r_2)}{a_0}} \left(\frac{1}{r_1} \right) e^{-\frac{CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau = \int \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} d\tau_1 \int e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} d\tau_2 \\ &= \int \frac{1}{r_1} e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dr_1 \times \int e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2^2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 dr_2 \\ &= \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\ & \quad \times \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \\ &= (4\pi)^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1 dr_1 \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2^2 dr_2 = \frac{\pi^2 a_0^5}{C^3 Z^3} \quad (3-145) \end{aligned}$$

同样

$$\int \frac{1}{r_2} e^{-\frac{2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau = \frac{\pi^2 a_0^5}{C^3 Z^3} \quad (3-146)$$

故

$$\begin{aligned} & \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} \right]^2 \int -(Z-CZ)e^2 \int e^{-\frac{CZ(r_1+r_2)}{a_0}} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) e^{-\frac{CZ(r_1+r_2)}{a_0}} \\ & \quad \times d\tau = \frac{-2CZ}{a_0} (Z-CZ) C^3 \quad (3-147) \end{aligned}$$

此外式(3-144)中右方第三项积分的计算结果(参见附录六)

为:

$$\left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} \right]^2 e^2 \int \frac{1}{r_{1,2}} e^{-\frac{2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} d\tau = +\frac{5}{4} CZ E_H \quad (3-148)$$

将式(3-147)、(3-148)(第一项 $-2(CZ)^2 E_H$)代入式(3-144), 即得:

$$\varepsilon = -2(CZ)^2 E_H - 2CZ(Z-CZ) \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{4} CZ E_H \quad (3-149)$$

因为 $E_H = \frac{e^2}{2a_0}$, 故

$$\varepsilon = \left\{ -2(CZ)^2 - 4CZ(Z-CZ) + \frac{5}{4} CZ \right\} E_H \quad (3-150)$$

从式(3-150)可以看出,我们选择不同的参数 C , 则得到的能量近似值 ε 亦就不同。

第二步,我们应选择适当的 C , 使 ε 为最低, 即使 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} = 0$,

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} = \left\{ -4Z^2C - 4Z^2 + 8Z^2C + \frac{5}{4}Z \right\} E_H = 0 \quad (3-151)$$

亦即

$$4ZC - 4Z + \frac{5}{4} = 0 \quad (3-152)$$

这样就得到:

$$ZC = Z - \frac{5}{16} \quad (3-153)$$

或

$$C = \frac{Z - 5/16}{Z} \quad (3-154)$$

得到这最合适的参数 C 值后, 为求得氢原子的近似能量 ε 及近似波函数 ϕ , 只需将 C 值分别代入式(3-149)及(3-141)即可。

$$\varepsilon = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H \quad (3-155)$$

$$\phi = \left(\frac{Z - 5/16}{Z} \right)^3 \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) e^{-\frac{Z - 5/16}{a_0}(r_1 + r_2)} \quad (3-156)$$

对氢原子来说, $Z=2$, $E_H=13.53$ 电子伏特, 计算结果 $E=-77.0$ 电子伏特。与实验值 -78.99 电子伏特比较, 仅相差 2%。

以上是利用变分法来研究氢原子结合能的一个例子。对于变分法还有值得注意的几点:

(1) 应用变分法来求体系的能量, 其结果的准确程度与变分函数的选择优劣很有关系。我国科学工作者^①采用下列变分函数来计算 He 原子

$$\phi = e^{-Z'(r_1+r_2)} [1 + C_1(r_1^2 + r_2^2) + C_2 r_1 r_2] \quad (3-157)$$

的结合能。里面包含三个参变数 Z' , C_1 及 C_2 , 把上述变分函数代入式(3-132a), 使 $\partial E / \partial Z' = 0$, $\partial E / \partial C_1 = 0$, $\partial E / \partial C_2 = 0$, 找出 $Z'=1.74$, $C_1=0.17239$, $C_2=-0.27379$, 得到的结合能为:

^① 为清泉等, 东北人民大学自然科学学报, 1273(1955)。

$$\epsilon = -5.7540 E_H$$

超过了用 Hartree-Fock 自洽场方法得到的结果。

变分函数的优劣主要有二个标准: (a) 用来试验及供选择的参变数愈多, 当然结果愈接近真实值。好的变分函数却要求参变数较少, 而结果准确。(b) 计算较简单, 容易推广到其他更复杂的原子。

(2) 应用变分法计算能量时为什么常采用式(3-129)或式(3-131), 即

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \text{或} \quad E = \int \psi^* H \psi d\tau$$

而不直接根据薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 或如下的计算公式呢?

$$E = \frac{H\psi}{\psi} \quad (3-158)$$

依理亦是可行的, 不采用的理由是 $H\psi/\psi$ 表示式不容易有最低的性质。并且用变分函数代入时, 它的数值常随坐标的改变, 而有不同的 E 值。除非选用的变分函数正巧是真真的波函数, $H\psi/\psi$ 才是常数 E , 才与坐标无关。而用 $E = \int \psi^* H \psi d\tau$ 时, 已包含若干平均值的意义在内, 结果常是恒定值。此外 $\int \psi^* H \psi d\tau$ 的计算有时亦较 $H\psi/\psi$ 为简单。在不少情况下, 后者常是一个很复杂的函数。

(3) 一般情况, 选择的二个变分函数可以差别颇大, 但计算的能量结果却常较接近。比较上面二个对氢原子的变分函数式(3-141)及(3-157)和所得的结果就可看出这点。所以利用变分法计算能量时往往容易有较佳的结果; 亦即较易接近实际值。但采用的试验函数常可与真实函数相差较大, 亦即能量的偏差往往远较波函数的偏差为小。所以变分法常用来计算原子的电子结合能及分子的解离能等等。

(4) 线性变分法: 在量子化学中最常用的一种变分法是 Ritz 变分法, 即用二个或二个以上的已知函数, 如 ψ_1 及 ψ_2 线性组合成

变分函数 ϕ

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \quad (3-159)$$

例如对 s 电子的原子轨道若在 x 轴向施以电场，电子云将在 x 轴向偏离，原子将呈现某些极性，就好象原子轨道有些 p_x 轨道的成份。这样的体系我们就可选用 ψ_s 及 ψ_{p_x} 的线性组合： $\phi = C_1\psi_s + C_2\psi_{p_x}$ 作为体系的变分函数，所以 Ritz 变分法亦称为线性变分法。

线性变分法的优点，不只是可很方便地把很多已知函数线性组合在其中，并且所用变分函数很易使它对参变数 C_1, C_2, \dots 等求最低值 ϵ ，亦即数学处理要比其他变分函数较易。这亦是容易理解的，因为线性组合意即代表一种将复杂的真实波函数分解成若干简单的组份之方法。线性变分法的具体运用实例将在氢分子结构一节中再加讨论。

第 四 章

多电子原子结构

我们要了解各种原子的化学行为，以便掌握物质的性能及化学变化的规律，所以有兴趣的并不在于氢原子，而是其他各种原子的结构。除氢以外的原子都是多电子的，其结构远较氢原子为复杂。迄今虽不能正确地把它们的薛定谔方程解出，从而可准确地求得其波函数 ψ 及相应的能量 E ，但我们可应用量子力学的近似方法来解决这个问题而获得相当满意的结果。最重要的根据是将从氢原子所获得的一些结论加以分析、修正，而推广应用于其他原子。

4-1 自洽势场模型

要写出多电子运动的薛定谔方程是容易的，它包括各电子运动的坐标，及各电子与核相吸和彼此间相斥的势能。但要解出这复杂的方程就困难了。那末怎么办呢？Hartree 和 Fock 提出了自洽势场模型的办法，即把每个电子的运动单独来处理，把任何一电子看作是在原子核和其余电子平均势场共同构成的力场中运动。这样一来，就好象一个类似氢原子的单电子运动的问题，可以计算出 ψ 及 E 的数值。要作这样的计算，首先需知道其余电子的平均势场及其电子云分布或它们的 ψ 值。但现在任何一个电子的 ψ 值都尚不知道，怎么办呢？我们可以预先假定一些其余电子的 ψ 函数（例如和氢原子的各 ψ 类似），从 ψ^2 求出电子云的分布，再求出拟定的平均势场，从而计算出所指定电子的 ψ 值，这 ψ 当然只是近似的。现在就可以把这样得到的每一电子的 ψ ，作为计算另一电子所要求的平均势场的基础。这比原先的任意假定较准确。在此基础上再重新分别一一计算出各电子的 ψ ，这样所得的 ψ 更准确了，而且可以从它们进一步求出准确的平均势场，最后再根据

它计算出每一电子更为准确的 ψ 值。如此往复数次，就可得到相当准确的 ψ 及和它们相互一致的势场，所以称为自洽势场模型（称 SCF 法）。

对于电子(1)的平均势场 V_1 (包括原子核)，可用如下形式表示，即

$$V_1 = -\frac{Ze^2}{r_1} + e^2 \int \frac{\psi_2^2 d\tau}{r_{1,2}} + e^2 \int \frac{\psi_3^2 d\tau}{r_{1,3}} + \dots \quad (4-1)$$

其中 ψ_2 、 ψ_3 、…为电子(2)、电子(3)等的波函数； $r_{1,2}$ 、 $r_{1,3}$ 、…代表电子(2)、电子(3)和电子(1)的距离； r_1 为电子(1)的核距。最好还要各方向总平均一下，以求得球形对称的势场。这样的处理法就好像单电子运动的体系。电子(1)的薛定谔方程就有和氢原子类似的形式：

$$\nabla_1^2 \psi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V_1) \psi_1 = 0 \quad (4-2)$$

4-2 多电子原子的原子轨道 ψ 、能阶 E 及屏蔽效应

在多电子的原子中，每一电子的运动，既受核的吸引，又受其余电子的排斥。这点是和氢原子的最大不同处（当然核电荷较多）。在自洽势场模型中，就是把其余电子的排斥和核的吸引都考虑在内，作为一个平均的势场。显然此平均势场要比单纯只有核吸引的类氢原子的要高，意即对此电子的吸引力要较小。所以和类氢原子相比较，多电子原子中每一电子的运动，由于其余电子的排斥，好象受到核吸引的作用要减小一部份。换言之，好象原子核的有效核电荷要降低了，亦好象核电荷对此电子的作用被其余电子屏蔽了一部份。因而斯雷脱等就提出一个看法：即只要把核电荷 Z 减去一部份数值，如 σ ，则可把多电子原子中的每一电子的运动看作和类氢原子中一样，亦即类氢原子的薛定谔方程式(2-1)及 § 2-3 所获的一些结论基本上都可适用^①。这种看法的精神与自

① 在球形对称的中心力场中，电子的角动量不变，因而角度分布函数就与氢原子相同，不同的只是径向部份。

沿势模型是符合的,只是比较粗糙一些,但应用起来要方便得多。

根据这样看法,多电子原子中的原子轨道亦由不同的量子数 n, l, m 所规定,而可分为 K, L, M, \dots 各层; s, p, d, \dots, f 各组,并可提出如下各式作为各原子轨道的函数

$$\left. \begin{aligned} \psi(1s) &= \left(\frac{C^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-Cr} \\ \psi(2s) &= \left(\frac{C^3}{96\pi} \right)^{\frac{1}{2}} r e^{-\frac{Cr}{2}} \\ \psi(3s) &= \left(\frac{2C^3}{5 \times 3^3 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 e^{-\frac{Cr}{3}} \\ \psi(2p_x) &= \left(\frac{C^3}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} x e^{-\frac{Cr}{2}} \\ \psi(3p_x) &= \left(\frac{2C^3}{5 \times 3^3 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} x r e^{-\frac{Cr}{3}} \\ \psi(3d_{xy}) &= \left(\frac{2C^3}{3^3 \pi} \right)^{\frac{1}{2}} xy e^{-\frac{Cr}{3}} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (4-3)$$

其中 C 是有效核电荷,即 $C = Z - \sigma$, σ 称为屏蔽系数。式中前面系数括弧内的数值(如 $\frac{C^3}{\pi}, \frac{C^3}{96\pi}, \dots$)是根据归一化条件 $\int \psi^2 d\tau = 1$ 求出的。

把上列各式和类氢原子的各 ψ 比较一下,可说几乎完全相同,因而上面所讨论的 s, p, d, \dots 等电子云的形状,对于多电子原子来说亦完全适用。不过要注意的是屏蔽系数 σ 的数值,对不同原子(因有不同电子数,其屏蔽效应亦有所改变)亦略有不同。

现来讨论各原子轨道的能阶高低及数值。在 § 2-3 中已说过类氢原子各轨道的能量 E 是:

$$E = - \frac{2\pi^2 M e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

亦即

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n} \text{ 电子伏特} \quad (4-4)$$

既然多电子原子经过屏蔽效应后与类氢原子的情况相同，则上式的核电荷 Z 只需用有效核电荷 $(Z - \sigma)$ 代入后，则可表示多电子原子各轨道的能量 E ，即

$$E = -R \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} = -13.6 \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \quad (4-5)$$

这是斯雷脱公式，但较近似。较准确一些的是修正过的斯雷脱式：

$$E = -R \frac{(Z - \sigma)^2}{(n')^2} \quad (4-6)$$

其中 n' 是校正过的主量子数，称为有效主量子数。当 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 时， n' 分别为 1、2、3、3.7、4.0、4.2。

要计算轨道的能量 E ，当需知道屏蔽常数 σ （指对于此轨道的屏蔽常数）， σ 的大小决定于屏蔽情况。对于现在所研究的电子的屏蔽常数 σ ，是其余电子 1、2、3、… 对它屏蔽效应的总和，即

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \cdots \quad (4-7)$$

每电子所起的屏蔽效应之大小，一方面要看被屏蔽电子的轨道情况，另一方面又要看作屏蔽电子的轨道情形。显然电子云密集在原子核附近的内层电子，对外层电子有较大的屏蔽，而外层电子对内层电子的屏蔽则很小。电子云伸展得较远的电子易被电子云较集中的电子所屏蔽。有如下的规则可以计算 σ 。

(1) 同一层的 s, p 电子划为一组，它们的电子云分布较集中， d 及 f 电子各成一组。

(2) 外层电子对内层电子的屏蔽常数 $\sigma_1 = 0$ 。

(3) 所有内层的电子对外层 d, f 电子的 $\sigma = 1.00$ ； n 相差 2 以上的内层电子对外层 s, p 电子的 $\sigma = 1.00$ ； n 相差 1 的内层电子对外层 s, p 电子的 $\sigma = 0.85$ 。

(4) 同一层内电子对另一电子的 $\sigma = 0.35$ ($1s$ 组为例外， $1s$ 组的电子互相屏蔽常数 σ 采用 0.30)。今举例说明如下：

钾原子第一层有 2 个电子，第二层有 8 个电子（是 s, p 组），第

三层有 8 个电子 (亦是 s, p 组), 最外层有 1 个 s 电子, 求此 s 电子轨道的能阶 E .

第 1 层每电子对此电子的 $\sigma_1 = 1.00$

第 2 层每电子对此电子的 $\sigma_2 = 1.00$

第 3 层每电子对此电子的 $\sigma_3 = 0.85$

故总的屏蔽常数 $\sigma = 2 \times 1.00 + 8 \times 1.00 + 8 \times 0.85 = 16.8$

有效核电荷 $Z - \sigma = 19 - 16.8 = 2.2$

有效主量子数 $n' = 3.7$

所以最外层 $4s$ 电子的能量按斯雷脱公式

$$E_{4s} = -13.6 \left(\frac{2.2}{3.7} \right)^2 = -4.81 \text{ 电子伏特}$$

与实验求得的第一电离势 4.8 电子伏特很符合.

从上所述, 可知屏蔽常数 σ 是与电子组别或角量子数 l 有关的. 所以能量 E 不仅决定于主量子数 n , 亦决定于 l . 这点和类氢原子不同. 类氢原子中只有 1 个电子, 无所谓屏蔽, 能量只决定于主量子数 n .

根据斯雷脱修正公式, 即可分别计算出各种原子或各种离子中各轨道的能量. 但要定性地判断各轨道能阶的高低或写出原子或离子的电子结构式, 则可应用徐光宪所提出的规则, 他从光谱数据中曾找出如下二个有用的规则:

(1) 对于原子的外层电子来说, $n+0.7l$ 的数值愈大, 则能量愈高, 内层电子能阶的高低, 基本上决定于 n .

(2) 对于离子的外层电子来说, $n+0.4l$ 数值愈大, 则能阶愈高, 内层电子能阶的高低基本上亦决定于 n .

根据规则 (1), 可知原子中各能阶高低的次序如下:

$$\begin{array}{l} \text{轨道名称} \quad 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \\ n+0.7l \text{ 值} \quad (1) \quad (2) \quad (2.7) \quad (3) \quad (3.7) \quad (4) \quad (4.4) \quad (4.7) \\ \qquad \qquad \qquad < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d \qquad \qquad (4-8) \\ \qquad \qquad \qquad (5) \quad (5.4) \quad (5.7) \quad (6) \quad (6.1) \quad (6.4) \end{array}$$

在决定原子中能阶高低时, 电子云形状或角量子数 l 占相当大的

比重。d 电子云及 f 电子云伸展得距核较远^①，被屏蔽的部分较大，能阶就提高了。所以

$$3d > 4s, 4d > 5s, 5d > 6s, 4f > 6s.$$

要确定离子中能阶的高低，需根据规则(2)，按 $n+0.4l$ 的大小，其次序是：

轨道名称	$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p$
$n+0.4l$ 值	(1) (2) (2.4) (3) (3.4) (3.8) (4) (4.4)
	$< 4d < 5s < 4f < 5p < 5d < 6s$ (4.9)
	(4.8) (5.0) (5.2) (5.4) (5.8) (6.0)

在离子中，由于剩余正电荷的吸引，那些电子云分布较远或较疏松的轨道收缩较大(相对于那些原已较紧密的轨道来说)，故电子云形状对能阶的影响较轻，所以 $3d < 4s, 4d < 5s, 5d < 6s$ 。

4-3 核外电子的配布

原子中核外电子的多少，可自原子序数求得。离子中所含的电子数等于原子序数 Z 减去离子价数。那末，这些电子是怎样配布在各轨道中的呢？这可根据我们熟知的二个原理来决定：

4-3a 泡利(W. Pauli)不相容原理

在同一原子中，最多只允许两个电子处在同一轨道状态(这里指的是由三个量子数 n, l, m 规定的状态)，且这两个电子的自旋方向必须相反(一个作顺时针方向自旋，另一个作逆时针方向自旋)。关于泡利原理在 § 6-5 将作较详细的说明。

4-3b 能量最低原理

体系的能量愈低，则愈稳定。在不违背泡利原理的前提下，将尽可能使体系的能量最低，因而电子当然将尽先占据能阶较低的轨道。按上面已说过的，各种轨道能阶的高低，电子就可依次配布。但在通常的情况下(如没有外磁场存在)我们知道 3 个 p 轨道的能量是相同的，5 个 d 轨道的能量亦是彼此相同的，可说它们是等价

^① 这并不指平均的轨道半径。平均的轨道半径系指几率最大的球面半径，亦即 $4\pi r^2 R^2$ 最大处的核距。

轨道。现在如果有三个电子要纳入 p 轨道, 它们将占据二个轨道 (如二个在 p_x , 一个在 p_y), 还是分别占据三个 p 轨道呢 (一个在 p_x , 一个在 p_y , 另一个在 p_z)? 能量最低原理总是不错的, 问题是上面分别看待轨道能阶高低的较粗略的规律不能回答它。轨道的能阶或体系的能量 (近似地即是各轨道能量之和) 是略受其他轨道中电子占据情况的影响。三个电子分占三个 p 轨道和占据二个 p 轨道时的能量稍有不同, 量子力学的计算可证明前一种配布时, 体系能量较低。

洪特亦早从光谱数据总结出一个规律: 在等价轨道上配布的电子, 将尽可能分占不同的轨道, 且自旋平行。这个规律称为洪特规则。

根据以上几个原理及规则, 我们可以写出或预测极大多数原子及离子的电子配布结构式:

$$\text{B}(Z=5) \quad 1s(\uparrow\downarrow) \textcircled{\text{D}} 2s(\uparrow\downarrow) 2p(\uparrow) \quad \text{或} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^1$$

$$\text{C}(Z=6) \quad 1s(\uparrow\downarrow) 2s(\uparrow\downarrow) 2p(\uparrow, \uparrow) \quad \text{或} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^2$$

$$\text{N}(Z=7) \quad 1s(\uparrow\downarrow) 2s(\uparrow\downarrow) 2p(\uparrow, \uparrow, \uparrow) \quad \text{或} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^3$$

$$\text{O}(Z=8) \quad 1s(\uparrow\downarrow) 2s(\uparrow\downarrow) 2p(\uparrow\downarrow, \uparrow, \uparrow) \quad \text{或} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^4$$

$$\text{Zn}(Z=30) \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2$$

$$\text{Zn}^{++} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$$

因为对于离子结构来说, $3d$ 能价低于 $4s$, 所以 Zn^{++} 的排布不是 $(3d)^8(4s)^2$ (这样的排布体系的能量较高)。但常会发生这样一个问题, 即在原子结构中的能阶 $3d > 4s$, 为什么不失去 $3d$ 上的 2 个电子, 而先失去 $4s$ 上的电子而成 Zn^{++} ? 这是因为, 如果 Zn 原子失去 $3d$ 上的 2 个电子, 则 Zn^{++} 离子的结构变成 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^8(4s)^2$, 这样 Zn^{++} 的 $(3d)^8(4s)^2$ 结构体系的能量比 $(3d)^{10}, (4s)^0$ 结构为高, 意即前者较后者不稳定。 Zn 原子当然要趋向变为较稳定的 Zn^{++} 结构 $(3d)^{10}(4s)^0$, 所以只能失去 $4s$ 上的电子。物质变化趋势的大小不决定于它本身能量的高低, 而只决定于变化过程中能量改变的大小。

① $\uparrow\downarrow$ 表示二个电子自旋方向相反, 占据一个轨道。

在预测原子或离子结构时，在许多情形下都需考虑到洪特原则，这原则告诉我们，电子在等价轨道中的分布尽可能要做到均匀，或电子云尽可能在空间作对称的分布。例如 5 个 d 轨道中分布着 5 个电子(半充满)或分布着 10 个电子(即全充满)，7 个 f 轨道上配布 7 个电子(半充满)或 14 个电子(全充满)都是比较稳定的状态。所以 $\text{Cu}(Z=29)$ 的原子结构可简写为：

$$(3d)^{10}(4s)^1 \text{ 而不是 } (3d)^9(4s)^2, \text{Cr}(Z=24) \text{ 是 } \\ (3d)^5(4s)^1 \text{ 而不是 } (3d)^4(4s)^2.$$

4-4 原子的结构、能量和性质的关系

根据原子轨道的能量及电子云的分布等，可能对原子的性质或化学行为有较清楚的理解与认识。这问题的范围很广，几乎牵涉到全部的化学内容。这里不可能系统地加以叙述，有许多内容将在分子结构和化学键几章中加以讨论。现只是根据原子结构的理论对于某些在基础化学中常遇到的零碎问题加以初步的讨论或解释。

4-4a 惰性气体结构及八隅律

我们熟知惰性气体的结构是最稳定的原子结构，除 He 以外，外层都有 s^2p^6 形式配布的 8 个电子，电子数比此较多的金属原子，较容易失去电子，电子数比此较少的非金属元素的原子，则往往较易形成共价键，以满足这样形式的配布，这就是熟知的经验规则——八隅律。为什么外层 s^2p^6 的电子配布特别稳定呢？其原因大致是(1)在主量子数 n 相同的同一层内， s 电子云和 p 电子云的分布是比较密集在较小的空间区域，与核的距离也较近。而 d 电子云及 f 电子云则伸展得远得多，这可从 § 2-5 中的径向分布图中看出。并且 d 等电子云的分布范围亦较广(d 是哑铃形)，这可从角度分布图 2-8 看出。所以 d 及 f 电子云的分布亦较疏散，这可从它们有长而扁平的径向分布曲线一点看出。因为 s 、 p 电子云较密集于核的附近，故原子轨道能量比长而松散的 d 及 f 电子云的能阶低得多。例如同一层内 s 和 p 电子能量的相差一般只有

2~4 电子伏特(Na 的 $3p$ 与 $3s$ 只差 2.1 电子伏特), 而 p 与 d 电子的能量可相差 10 电子伏特之大。其相差的数值在原子中往往超过主量子数的差别所引起的差异。这可从表示能阶高低的图 4-1 中看出(此按 $n+0.7l$ 计算所得)。

由此可以了解 s^2p^6 组的结构为何特别稳定。随着原子序数的增加, 所要配布的电子常列入能阶高得多的另一层。(2) 根据洪特规则, 每组轨道的电子若达到全充满, 则能量比较低, 体系更趋稳定。惰性气体外层电子配布为 s^2p^6 亦正满足这个条件。

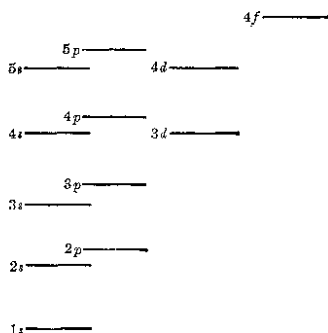


图 4-1 原子中能阶高低示意

此外, 原子轨道的能量亦与核电荷数及核外电子数有关。核电荷的增加使电子云收缩, 能阶降低。核外电子数增加, 则互相的屏蔽增加, 电子云松散, 能阶升高。但当核电荷与核外电子数增加相同的数目, 则一般都是核电荷的影响超过屏蔽的影响(因同组电子的 $\sigma < 1.00$), 因此同一周期的原子, 如从 $O \rightarrow F \rightarrow Ne$, 电离势都是递增(O 为 13.61 电子伏特, F 为 17.42 电子伏特, Ne 为 21.6 电子伏特), 所以惰性气体很难失去电子。有趣的是惰性原子亦很难得到电子, 其电子亲和能为负值(Ne 为 -0.2 电子伏特), 而相邻的原子 F (4.03 电子伏特)及 Na (0.08 电子伏特)却都是正值。这一方面可以说 Ne 的外层电子在中性原子中已达到全充满的结构而较稳定了。另一方面亦可以认为 F 、 Ne 、 Na 原子结合一个电子时, 固然使体系的能量降低了一些(因为增加了原子轨道中电子占据的数目, 核对此电子有吸引能放出), 但整个体系的电子云变松散了, 因而体系的能量又升高了一些。对 F 、 Na 来说, 能量降低的数值大于升高的数值, 故表现出一定的电子亲和

性。而对 No 来说, 增加的电子要填入到能阶高得多的另一层轨道上去, 而原有的电子云又要变得松散, 结果是体系能量升高得较多, 降低得较少, 故电子亲和能呈负值。这亦是惰性气体不易得失电子而特别稳定的原因。

4-4b 周期表中的主族和副族

主族元素与副族元素的性质有很大差异, 主要表现在主族原子如 Li、Na、K、Ca、Mg 等较易失去电子而形成离子; 而副族原子如 Cu、Ag、Zn、Hg 的电离能较大, 不易失去电子形成离子。因此 AgCl 的生成热 ΔH (-30.3 千卡/克分子), 其绝对值较 KCl 的 ΔH (-104.3 千卡) 小, 这是主要原因。主族元素的元素负电性较副族为小, 其电化、氧化趋势比副族为大, 这些都和电离势的差别有关。主族与副族的差别在于 s^2p^6 电子组合和 $s^2p^6d^{10}$ 电子组合的差别。

由于主族元素次外层 s^2p^6 电子云分布较密集于核的附近, 它们对外层电子的屏蔽作用很大; 对于外层电子来说, 有效核电荷较低, 核的吸引能较小, 故电离势较低, 因而有较大的失电子趋势。而副族原子次外层比同周期主族原子多 10 个 d 电子, 当然亦相应的多 10 个核电荷, 但由于 d 电子云的伸展较远, 对外层电子的屏蔽效力很差(这可称为 d^{10} 屏蔽效应), 故增多的核电荷对外层电子有较大的吸引能。因而副族元素的电离势就较主族大得多。例如 Cu 为 7.723 电子伏特, 而 K 只有 4.339 电子伏特。

副族元素与主族元素另一个很大的不同点是它们的离子。前者有较大的极化度和极化能力, 使它们所形成的离子键强度有所增加。某些物质如 AgCl、CuCl₂ 等的溶解度很小无疑和此有关。副族元素的离子形成络合物的能力很大, 这是我们熟知的。如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 CuCl_4^{2-} 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 、…等。这些络合物中, 有的是离子偶极键, 有的是离子键, 有的是配位共价键。但不论怎样, 副族元素离子的极化性和形成共价键的趋势是起着主要作用。

我们知道, 分子或离子中电子云是否容易变形或它们极化度的大小, 常可从它们的克分子折射度 R 看出。例如 Ag^+ 、 Hg^{++}

的 R 分别为 4.79 及 5.58, 而 K^+ 、 Cs^+ 的 R 只有 0.91 及 2.85, 所以副族离子有大得多的极化度。这主要是由于副族离子的外层 d 电子云的松散而伸长的分布, 容易在外加电场(如另外离子的存在)下变形, 亦由于 d 电子云的伸长较易和其他负离子或偶极分子的电子云发生部份的重迭, 而使所形成的离子键增加稳定性。虽然现在还不可能准确地表明非惰性气体型离子的极化作用, 但有事实可以断言这类型离子的极化作用很大。在晶格中, 非惰性气体型离子与卤素阴离子间的距离小于两种离子半径之和, 就可说明这一点。我们且不论二离子间的电子云重迭与否可能, 但有较长或较大范围的电子云, 伸展在二核或二离子间而常呈现较低的能量, 这在共价键及共轭体系中都可遇到, 这在以后将加讨论。我们亦可以这样说, 原子轨道(在这里当指离子中的原子轨道)的能阶在外加电场的影响下是要改变的, 若 d 轨道的能阶降低, 当然会增加这些离子存在于络合物中的稳定性。

副族元素和主族元素的另一不同处, 是各副族元素及化合物性质的差别大大超过主族元素各族间的差别。例如 Cu 和 Zn 的性质相差颇大。它们的元素负电性相差 0.3, 标准氧化电势相差 1.1 伏, $CuCl_2$ 不溶于水, 而 $ZnCl_2$ 的溶解度很大。 Ag 与 Cd 的差别亦是相仿, 一般说来 Cu 、 Ag 等元素的络合物的稳定性远较 Zn 、 Cd 的为大, 这可从其络合物的不稳定常数看出(参见第十二章)。

主族元素相邻原子间的差别就没有这样大。例如 K 与 Ca 的元素负电性相差 0.2, 标准氧化电势只相差 0.08 伏, 它们的卤素化合物都溶于水中等。

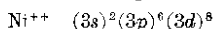
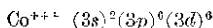
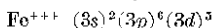
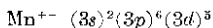
副族元素和主族元素在这方面性质的差异, 主要亦是由于前者含 d 电子所致。随着原子核电荷的增加(如从 Cu 到 Zn , Cu^{++} 到 Zn^{++}), d 电子云收缩到某程度后, 它的松散或伸展, 变形或极化等特性就显著地减少了。因而元素的性质发生显著的改变, 我们由此亦可理解 Zn 与 Ca (Zn^{++} 与 Ca^{++}) 或镓与铕等元素, 虽分处于主副二族, 但在某种程度上是颇相似了。

4-4c 过渡元素

上面所说的是 d 电子数为一定时的情形。现在来看一看 d 电子数改变时的情形，这充分表现在过渡元素的电子配布及性质变化方面。过渡元素含有 1~9 个 d 电子，最外层都有 2 个或 1 个 s 电子，因为 $3d$ 能阶与 $4s$ 相近， $4d$ 与 $5s$ 相近，它们可失去 s 电子及不同数目的 d 电子，而成离子，因而有可变的离子价。而在离子中的电子亦易被激发到另一轨道，所需能量不大，可见光的光子已足够，所以过渡元素的离子普遍是有色的。这些都是过渡元素的特点。

现有一常遇到的问题，即同一种元素形成的几种离子，为什么有的较稳定，而有的不稳定？例如，各种锰离子中以 Mn^{++} 为较稳定， Fe^{+++} 亦有相当大的稳定性， Fe^{++} 溶液很易被氧化为 Fe^{+++} 。为什么 Co^{+++} 很不稳定，而是一种很强的氧化剂，而 Ni^{+++} 除在某些特殊的络合物中外，几乎不存在于溶液中？这一些都与 d 电子的数目有关。

洪特规则告诉我们，当 5 个 d 轨道达到半充满或全充满时，体系为最稳定。 Mn^{++} 及 Fe^{+++} 离子的电子配布正是达到这种半充满的条件。



由于核电荷的增加，从 Fe 到 Ni， d 电子失去的趋势愈来愈小，故三价的离子就愈来愈不稳定。严格说来，一种状态是否稳定，一方面需看它的能量高低以及周围环境对能量的影响，还需相对于另一种状态而言。

d 电子数目的增加对过渡元素性质也有影响，其情况如表 4-1 所示。

因为 d 电子的数目是和核电荷数同时增加，而 d 电子云屏蔽作用的增长却抵不过核电荷影响的增长，所以这些元素（这里指原

表 4-1

离子种类	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺	Ti ⁺⁺	V ⁺⁺	Cr ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺
d 电子数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原子第一、第二电离势之和 (千卡/克分子)	415	451	471	482	541	532	555	583	596	645	630
每克当量氯化物的生成热 (千卡)	95	—	57	—	43	56	41	37	36.5	27	50

子)的电离势就随着 d 电子数的递增而变大, 只有半充满的 Mn^{++} 及全充满的 Zn^{++} 是例外。由于它们这样的结构特别稳定, 故它们原子的电离势就比其相邻元素较低一些。这种有趣的规律性还表现在它们氯化物的生成热上(指每克当量)。这些离子的半径是随着核电荷的增大而逐渐缩小, 它们氯化物的晶格能亦逐渐增大。但 d 电子对电离势的影响超过对晶格能的影响, 结果这些化合物的生成热就随 d 电子数的递增而减小, 同样亦在半充满的 $MnCl_2$ 及全充满的 $ZnCl_2$ 处呈现特大的生成热。

4-4d 稀土元素

稀土元素的情形与过渡元素很类似, 不过是 $4f$ 轨道上的电子数逐渐填充。稀土元素的电子层结构如表 4-2 所列。根据 $n+0.7l$ 规则, $4f$ 的能量为: $6s < 4f < 5d$, 所以电子先充满 $6s$, 然后逐个填入 $4f$ 上去, 待 $4f$ 充满后, 再填入 $5d$ 。但由于半充满(对 f 轨道来说是 7 个电子)及全充满, 或全空轨道特别稳定, 故 La 及 Gd 二元素的电子排列发生例外。La 是 $(6s)^2(4f)^0(5d)^1$, Gd 是 $(6s)^2(4f)^7(5d)^1$ 。

稀土元素主要的原子价为 3, 但 Ce, Pr 和 Tb 还有 4 价的离子化合物, 其结构为:

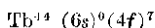
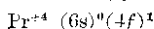
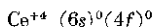
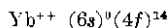
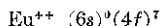
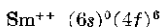


表 4-2 稀土元素的电子层结构

名 称	原子序数	电子层布式	离子价	三价离子颜色
镧 La	57	$(6s)^2(4f)^0(5d)^1$	3	无
铈 Ce	58	$(6s)^2(4f)^2$	3, 4	无
镨 Pr	59	$(6s)^2(4f)^3$	3, 4	绿
钕 Nd	60	$(6s)^2(4f)^4$	3	紫红
钐 Sm	61	$(6s)^2(4f)^6$	3	红黄
铕 Eu	62	$(6s)^2(4f)^6$	2, 3	亮黄
钆 Gd	63	$(6s)^2(4f)^7$	2, 3	淡粉红
铽 Tb	64	$(6s)^2(4f)^7(5d)^1$	3	无
镱 Yb	65	$(6s)^2(4f)^9$	3, 4	无
镱 Dy	66	$(6s)^2(4f)^{10}$	3	浅绿
铥 Tm	67	$(6s)^2(4f)^{11}$	3	黄褐
镱 Er	68	$(6s)^2(4f)^{12}$	3	淡红
铥 Tm	69	$(6s)^2(4f)^{13}$	3	绿
镱 Yb	70	$(6s)^2(4f)^{14}$	2, 3	无
镱 Lu	71	$(6s)^2(4f)^{14}(5d)^1$	3	无

而 Sm、Eu、Yb 生成二价离子,其结构为:



我们常利用这几个元素能形成这些离子价的特性,而把它们从其他稀土元素中分离开。观察一下这些离子的结构,即发现它们亦是处于“全空”、“半充满”、“全充满”的特别稳定状态。从表 4-2 看出,元素钆(Gd)把镧系分成为二个组,其中位于组起首的元素常呈现高价的性质,而位于组末尾的元素,则显现低价。这二个组好象二个小周期一样,其三价离子的颜色亦呈周期性的变化,小周期的二端离子为无色,在小周期的中部的离子则带有颜色(见表 4-2)。

此外,亦有证据表明,轨道电子在半充满(如 f^7)或全充满时(如 f^{14})的屏蔽效应较大。二价稀土离子(大多数均不稳定)还原成零价的电势,如 $\text{Eu}(f^7)$ 及 $\text{Yb}(f^{14})$ 亦都较相邻的元素为较大。

4-4e 同族元素性质的一些特殊差异——原子模型的松紧规律

对于同族元素，随着电子层数的增加，价电子电离势逐渐变小，亦即金属性逐渐递增。这是一般的差异，这为众所周知，不加讨论。这里要讨论的是一些特殊差异。例如有过氯酸盐及过碘酸盐，为什么不存在过溴酸盐？为什么 H_3AsO_4 的氧化能力颇大而 H_3SbO_4 较弱， H_3PO_4 几无氧化性？为什么 Hg 易成 0 价，Tl 易为 +1 价，Pb 为 +2 价，Bi 为 +3 价，而各同族的 Cd、In、Sn、Sb 的高价都较为普遍？为什么 NaMnO_4 的分解温度比 LiMnO_4 及 KMnO_4 都较低？为什么 Ag 易生成 1 价化合物而 Cu、Au 都易生成较高价化合物？此类问题极多，颇令人费解。但大部份均可用原子模型的松紧规律加以解答。

把屏蔽常数认为与原子核电荷无关的 Slater 改进模型仍是一种理想状态。实际上随着周期数或核电荷的猛增，1s 电子逐渐紧缩，因而它对第二层电子屏蔽常数比理想状态来得大一些。由于第一层 ($1s^2$) 电子对第二层的屏蔽稍增，必然导致第 2 电子层较原先理想状态较为疏松，能阶要比原先稍微升高一些；由于第 2 层电子层较松了，它对第 3 电子层的屏蔽相应变弱，即导致第 3 电子层比原先较为收缩，能阶比原先稍微降低；第 3 电子层较紧密了，它对第 4 电子层的屏蔽又将相应变强，导致第 4 电子层比原先稍微变松……如此类推。由于屏蔽的连锁效应，导致依次相邻各电子层交替出现松紧松紧的效应，称之为原子模型的松紧效应。

对于那处于原子深部的电子云层次是分明的，相同主量子数的 *spdf* 均属同一层次。但当电子处于最外层及次外层时，具有相同主量子数的 s^2p^6 和 d^{10} 电子云常相距较远，能阶亦常相差较大；反而 $(n-1)d$ 电子与 ns^2p^6 相距较近，因而有许多迹象表现它们各为独立的层次。

根据周期表中各族元素所有电子层次的不同，松紧效应表现为下面所示的图式 I 及图式 II 两大类。

除松紧效应以外，我们熟知还有二种影响相邻电子层屏蔽常

表 4-3 松紧效应

图式 I (对于 IA、IIA 族元素)				
第 2 周期	第 3 周期	第 4 周期	第 5 周期	第 6 周期
1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²
2s(较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)
	3s(较紧)	3s ² p ⁶ (较紧)	3s ² p ⁶ d ¹⁰ (较紧)	3s ² p ⁶ d ¹⁰ (较紧)
		4s(较松)	4s ² p ⁶ (较松)	4s ² p ⁶ d ¹⁰ (较松)
			5s(较紧)	5s ² p ⁶ (较紧)
				6s(较松)

图式 II (对于 IVB 到 VIIIB 元素)				
第 2 周期	第 3 周期	第 4 周期	第 5 周期	第 6 周期
1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²
2s ² p(较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)	2s ² p ⁶ (较松)
	3s ² p(较紧)	3s ² p ⁶ (较紧)	3s ² p ⁶ d ¹⁰ (较紧)	3s ² p ⁶ d ¹⁰ (较紧)
		3d ¹⁰ (较松)	4s ² p ⁶ (较松)	4s ² p ⁶ d ¹⁰ f ¹⁴ (较松)
		4s ² p(较紧)	4d ¹⁰ (较紧)	5s ² p ⁶ (较紧)
			5s ² p(较松)	5d ¹⁰ (较松)
				6s ² p(较紧)

注：较松即比理想状态较松，较紧即比理想状态较紧。

数的效应：(1) s^2 屏蔽效应：其屏蔽常数特别小。例如 $1s^2$ 的屏蔽较小，就导致了第二周期元素电离势随着核电荷增加(从 Be 到 Ne)而猛增而呈现反常的偏大。(2) d^{10} 电子屏蔽效应特小：这一方面导致副族元素比主族元素有较大的电离势，另一方面亦使第四周期 B 族元素比第三周期同族元素有偏大的电离势。

把松紧效应， s^2 屏蔽效应及 d^{10} 屏蔽效应一并考虑，结果得到反映外层电子松紧变化的规律，称为原子模型的松紧规律。对于周期表左边的 IA、IIA 族，则有图式 A 变化规律：

表 4-4 图式 A 变化规律

周 期 数	最 外 层 电 子	引起松紧偏离原因	总 效 果
2	2s	松紧效应	偏 松
3	3s	松紧效应	偏 紧
4	4s	松紧效应	偏 松
5	5s	松紧效应	偏 紧
6	6s	松紧效应	偏 松

对于周期表中部及右边各族元素，外层电子的松紧偏离则有图式 B 变化规律：

表 4-5 图式 B 变化规律

周 期 数	外 层 电 子	引 起 松 紧 偏 离 原 因	总 效 果
2	2sp	松紧效应引起偏松，但由于 s ² 屏蔽特小引起很大的紧缩，故总结为偏紧	偏 紧
3	3sp	松紧效应引起偏紧	偏 松 (与第二、第四周期相比)
4	4sp	松紧效应引起偏紧，同时 d ¹⁰ 屏蔽特小又引起偏紧	偏 紧
5	5sp	虽 d ¹⁰ 屏蔽效应引起偏紧，但松紧效应引起较大偏松，总效果为偏松	偏 松
6	6sp	松紧效应和 d ¹⁰ 屏蔽效应都引起偏紧	偏 紧

同族元素(非过渡元素)之电离势一般随周期数的增加而略变小，所以图式 A 及 B 并不表示外层电子云松紧(或能阶高低)的绝对量，而只表示这些效应所引起的附加松紧改变。

松紧规律可具体地表现在同族元素的电离势、元素金属半径、元素负电性、原子半径、离子半径等各种原子的基本性质上。例如那具有相对松层电子的电离势(从周期表上部到下部电离势一般依次变小)减去那具有紧层同族元素的电离势等将呈现较小的差值；反之，具有紧层电子的元素电离势减去具有松层电子的元素电离势将呈现较大的差值。这样松紧规律将使 IA 族 IIA 族元素电离势、元素负电性、原子半径、离子半径等的差值出现(小)(大)(小)(大)的变化(图式 A)，其他各族元素则呈现(大)(小)(大)(小)的变化规律(图式 B)。

图式 A 的典型例子是碱金属元素 Li、Na、K、Rb、Cs，它们的电离势、元素负电性、原子半径、离子半径的差值均有(小)(大)(小)(大)的变化图案。图式 B 的典型例子是 N、P、As、Sb、Bi 及 F、Cl、Br、I 等呈现(大)(小)(大)(小)的变化图案。

不仅元素的第一电离势是如此，同族元素的依次电离势亦呈现上述的松紧规律。并且它亦适用于最外层 sp 层中的 s 电子组与相邻 p 电子组的屏蔽情况。同族元素最外层电子 sp 的松紧和次外层有关。如次外层较松，引起最外层 sp 的较紧。但同属于最外层的 s 组，相对于 p 组来说又是较为内层一点，次外层的影响首先波及到 s ； s 变为较紧了，又要使相邻的 p 小组（虽然亦因次外层的较松亦变紧了）稍稍变得松一点，因而该元素 s 电子与 p 电子的电离势差值将呈现较大数值。如果次外层是紧层，最外层 sp 是处于偏松状态，则 s 电子与 p 电子的电离势差值将呈现较小数值。

这对 B 族、C 族、N 族、O 族及 F 族均是如此。

下面来讨论一下周期表中同族元素性质的一些特殊差异与松紧规律的关系：

(1) 硷金属化合物性质的一些反常现象：例如它们的高锰酸盐的分解温度为 $\text{LiMnO}_4(190^\circ\text{C})$ 、 $\text{NaMnO}_4(170^\circ\text{C})$ 、 $\text{KMnO}_4(240^\circ\text{C})$ 、 $\text{RbMnO}_4(259^\circ\text{C})$ 、 $\text{CsMnO}_4(320^\circ\text{C})$ ，它们之间的差值分别为 -20°C (小)、 70°C (大)、 19° (小)、 61° (大)。而它们氢化物的分解压力次序为： $\text{KH} < \text{NaH} < \text{CsH} < \text{RbH}$ ，亦呈反常次序。这些化合物具有共同的负离子，它们的分解温度和分解压力一般决定于它们的生成热 ΔH ，而 ΔH 又决定于：①这些金属元素形成正离子的趋势（包括它们的升华热及电离势）；②所形成化合物的晶格能。随着周期数的增加，离子半径增大，晶格能变小，使 ΔH 增大；但同时随着周期数增加，电离势与升华热亦都变小，使 ΔH 变小。这两项共同根源（周期数增加）引起的相反影响，就使同族元素电离势等绝对值影响大部份被抵消了。所以原子模型松紧规律对电离势等所施的附加影响就显示出来。松紧规律指出 Na 及 Rb 均有偏高的电离势，结果导致 NaH 、 RbH 、 NaMnO_4 及 RbMnO_4 均有偏高的 ΔH ，从而有着偏高（或反常）的分解压力及偏低的分解温度。

(2) 第 4 周期右边元素性能的特殊性：从图式 B 可知第 4 周期右边元素的最外层 sp 电子，相对于第 3 周期与第 5 周期来说，

表 4-6

图式	周期数	元素	外层电子 所处状态	第一电离势 e. V.	元素负电性 鲍林值	原子半径 Å	离子半径 Å	元素金属半径
图式 A 例子	2	Li	偏松	5.39	1.0	1.335	0.60	1.549
	3	Na	偏紧	5.138	0.9	1.540	0.95	1.896
	4	K	偏松	4.383	0.8	1.96	1.33	2.349
	5	Rb	偏紧	4.176	0.8	2.095	1.48	2.48
	6	Cs	偏松	3.893	0.7	2.285	1.63	2.67
图式 B 例子	2	N	偏紧	14.53	3.0	0.735	0.14	0.92
	3	P	偏松	10.484	2.1	1.10	0.34	1.28
	4	As	偏紧	9.81	2.0	1.23	0.46	1.39
	5	Sb	偏松	8.639	1.8	1.435	0.63	1.59
	6	Bi	偏紧	7.587	1.8	1.55	0.75	1.70
例子	2	F	偏紧	17.418	4.0	0.72	1.36	
	3	Cl	偏松	13.01	3.0	0.99	1.81	
	4	Br	偏紧	11.84	2.8	1.14	1.95	
	5	I	偏松	10.454	2.5	1.33	2.16	

表 4-7

周期数	最外层电子 及所处相对 松紧状态	松紧状况	s 电子与 p 电子电 离势差值	元素举例	第 4 电离势(s 电 子)与第 3 电离势(p 电子) 差值 (eV)
2	sp(变紧)	由于 s 较紧些,使 p 相对略变松一些	大	N	30.02 (大)
3	sp(变松)	由于 s 变松,使 p 相对略变紧一些	小	P	21.20 (小)
4	sp(变紧)	由于 s 变紧,使 p 相对略变松一些	大	As	21.8 (大)
5	sp(变松)	由于 s 变松,使 p 相对略变紧一些	小	Sb	18.6 (小)
6	sp(变紧)	由于 s 变紧,使 p 相对略变松一些	大	Bi	19.8 (大)

是处于较紧状态: s 电子与 p 电子电离势的差值亦相对地较大。因而它们的氧化物或酸如 H_2SeO_4 、 H_3AsO_4 亦较易变为低价化合物, 保留 s 电子; 这就使它们的氧化性既比第 3 周期同族元素化合物 (H_2SO_4 及 H_3PO_4) 为大, 亦比第 5 周期为较大。又如溴酸盐的氧化力 ($E^0 = 1.52$ 伏特) 既远高于碘酸盐 ($E^0 = 1.20$ 伏特), 亦较氯酸盐 ($E^0 = 1.47$) 为较高。

(3) 第 5 周期元素性质的特殊性: 相对于第 4 周期及第 6 周期而言, 第 5 周期元素(适合图式 B 的)的次外层 d 电子云呈现较紧而外层电子 s, p 呈现较松, 因此 5 周期元素电子层结构及性质亦有其独特之处。例如:

电子层结构

第 4 周期 $\text{V}(d^3s^2)$ $\text{Cr}(d^5s^1)$ $\text{Fe}(d^6s^2)$ $\text{Co}(d^7s^2)$ $\text{Ni}(d^8s^2)$

第 5 周期 $\text{Nb}(d^4s^1)$ $\text{Mo}(d^5s^1)$ $\text{Ru}(d^7s^1)$ $\text{Rh}(d^8s^1)$ $\text{Pd}(d^{10}s^0)$

第 6 周期 $\text{Ta}(d^3s^2)$ $\text{W}(d^4s^2)$ $\text{Os}(d^6s^2)$ $\text{Ir}(d^7s^2)$ $\text{Pt}(d^9s^1)$

这显然由于第五周期元素的 d 层较紧, s 层较松, 可有更多的电子落入较紧的 d 层。IB 族的 Cu、Au 较易形成高价化合物而唯独 Ag 一般只形成一价化合物。其根本原因亦是处于第 5 周期的 Ag 较易失去偏松层的 s 电子后, 不易进一步失去相对紧层的 d 电子。这亦可从 Cu、Ag、Au 中 d 电子与 s 电子电离势之差值看出:

	第一电离势(s)	第二电离势(d)	d 电子电离势	s 电子电离势
Cu	7.724 e.v.	20.29 e.v.		12.566
Ag	7.574	21.48		13.906
Au	9.22	20.5		11.28

(4) 惰性电子对现象: 周期表从 IIB 族开始, 下部元素常呈现惰性电子对现象, 即较难失去最外层的 s 电子对(称为惰性电子对), 尤其是第 6 周期元素 Hg、Tl、Pb、Bi 等更是如此, 容易产生低价离子。其根源亦在于 d^{10} 屏蔽效应特小及松紧效应。二者均使第 6 周期元素最外层 sp 组电子呈现较紧所致。此外 6 周期元素 s 电子的钻穿效应较大, 可能对惰性电子对现象亦有其影响。

从上述讨论可见原子模型的松紧规律在阐释元素性质时有较大的用处。

第 五 章

角动量及光谱项

5-1 角动量和角量子数

电子的绕核运动, 电子及核的自旋, 以及分子的转动, 均有本身的角动量, 因而可说角动量是微粒运动的一种重要性质。微粒体系所表现的角动量与宏观体系有所不同, 即角动量的量子化^①, 亦就是微粒运动体系只能赋有某些一定的角动量, 而不能是任意的数值。角动量的大小和角量子数联系着。例如:

电子轨道运动的角动量

$$M_l = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{2\pi} h \quad (5-1)$$

电子自旋运动的角动量

$$M_s = \frac{\sqrt{S(S+1)}}{2\pi} h \quad (5-2)$$

原子核自旋的角动量

$$M_I = \frac{\sqrt{I(I+1)}}{2\pi} h \quad (5-3)$$

分子转动的角动量

$$M_J = \frac{\sqrt{J(J+1)}}{2\pi} h \quad (5-4)$$

其中 l 、 S 、 I 及 J 分别是轨道角量子数、电子自旋量子数、核自旋量子数及分子转动量子数。角动量 M 和角动量量子数关系的通式为:

$$M = \frac{\sqrt{J(J+1)}}{2\pi} h \quad (5-5)$$

从量子力学又知道, 电子的轨道运动、自旋及核的自旋和分子转动的角动量, 它们沿磁场方向(令为 z 轴方向)的分量亦是量子

^① 这当指在角动量守恒的前提下。

化的, 如:

$$M_{lx} = \frac{m_l \hbar}{2\pi} \quad (5-5)$$

$$M_{sz} = \frac{m_s \hbar}{2\pi} \quad (5-7)$$

$$M_{Iz} = \frac{m_I \hbar}{2\pi} \quad (5-8)$$

$$M_{Jz} = \frac{m_J \hbar}{2\pi} \quad (5-9)$$

其通式为

$$M_z = \frac{m \hbar}{2\pi} \quad (5-10)$$

z 轴方向分量的量子数 m_J 和该种角动量量子数 J 的关系是这样: m_J 可以是 $J, J-1, \dots, -J+1, -J$ 等数值, 即 m 有 $2J+1$ 个数值. 当 $J=2$ 时, 共有 5 个数值即 $m_J=2, 1, 0, -1, -2$.

一个电子自旋时, $S=\frac{1}{2}$, 则 $m_s=\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 即 m_s 共 2 个数值 ($2S+1=2$). 又如同位素 Cl^{35} 原子核的自旋,

$$\text{核自旋量子数 } I=\frac{3}{2},$$

$$\text{则 } m_I=\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, \text{ 共 4 个数值 } (2I+1=4).$$

这里要注意的有以下几点:

(1) 每种运动角动量的量子数 J 及它在 z 轴的分量 m_J 不一定是整数. 而电子轨道运动的角量子数 l 却是 $0, 1, 2, \dots$ 等整数, 其分量(即磁量子数) $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 等虽亦是整数, 但一个电子、中子或质子的自旋量子数却是 $\frac{1}{2}$, 其 z 轴分量是 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$. 各种原子核的自旋量子数可以是零, 可以是整数, 也可以是 $\frac{1}{2}$, 以及是 $\frac{1}{2}$ 的倍数. 例如同位素 Bi^{209} 的核自旋量子数为 $\frac{9}{2}$.

(2) 每种运动角动量的量子数 J 总是正值. 因为和它联系的角动量既不是相对特定的方向来说, 故无所谓负值, 所以我们只取

其绝对值。例如电子自旋无论是顺时针方向或逆时针方向，其自旋量子数 S 绝对值 $= \frac{1}{2}$ ，而在磁场作用下就有区别了，它的角动量可以是顺着外磁场方向，亦可能是和外磁场方向相反，故可区分为 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 二种情形。因此角动量量子数 J 总是正值，而 z 轴分量 m_J 却可以是正值，亦可以是负值。但不论 m_J 是正、是负、是整数或是 $\frac{1}{2}$ 的倍数，各种情况有二个共同的特点，即同一 J 量子数的运动状态，可以有 $J, J-1, J-2, \dots, -J+2, -J+1, -J$ 等共 $2J+1$ 个 m_J 的可能数值。亦即有 $2J+1$ 个简并态。在通常情况下，它们的能量无差别。但在磁场作用下，这 $2J+1$ 个简并态就有不同的能阶了。另一点是相邻的 2 个 m_J 数值总相差是 1。所以 m_J 量子数本身虽不一定是整数，但相邻二值之差却一定是整数 1。例如 $m_J = 0, 1, 2; m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; m_l = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ 等都是。

(3) 角动量的大小，量子化的情形（即它与量子数的关系）及它在磁场中定向的情形，都是标志微粒运动的特征，和它们联系的角量子数亦常与微粒运动的情况联系着。例如原子核外电子的轨道运动，角量子数 l 就和电子云形状有关。 $l=0$ 的 s 电子云是球形对称分布， $l=1$ 的 p 电子云即是哑铃形， $l=2$ 的 d 电子云则是双哑铃形。磁量子数 m 即与这些电子云分布的方向相联系。自旋量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ，则和自旋的方向相联系。上面所说相邻两个 m_J 相差整数 1，亦即表示它们角动量在空间分布沿 z 轴方向的分量相差 $\frac{h}{2\pi}$ 数值（因为 $M_z = \frac{m_J h}{2\pi}$ ）。在一般的情况下，体系的能量不能完全由角动量及角量子数决定。但在简单的双原子分子转动的情况，体系的转动能就主要决定于角动量的大小。因而知道了它的角量子数 J 或角动量，就可以确定它的转动能阶。

此外，角动量尚和物质的许多性质相联系。研究它们就更有

重要意义。例如电子的旋转、自旋及核的自旋均会产生相应的磁矩，从它们的角动量或角量子数，常可预测它们的磁矩，所以对物质磁性的了解常需掌握这方面的知识。反过来，从磁性的研究亦可了解物质内部结构及带电微粒运动的状态。例如从分子磁矩的测定来推测存在的未配对电子数或化学键的性质。原子或分子能阶的改变常以光谱形式表现出来，要充分了解光谱亦必须弄清它们和微粒量子状态或量子数的关系。对于化学平衡及反应趋势来说，包含无数分子的体系将根据统计规律尽可能处于或趋向几率最大的状态，因而要计算或预测各种热力学性质，就需首先知道分子有哪些可能的状态，例如某种能阶有多少简并态等，然后才能确定它们的配分函数及平衡常数。而在化学动力学方面，反应速度亦常常和从这状态(或能阶)转变为另一状态(或能阶)的几率有关，这些都直接或间接地与各分子的量子状态或量子数有关。

角动量的量子化证明 现在来证明式(5-5)及(5-10)这二个重要通式，为表示得清晰一点，角动量符号改用 p ，因而式(5-5)及(5-10)就有如下形式：

$$p_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$p_m = \frac{mh}{2\pi}$$

证明时需用到 § 3-2 的(b)所说过的角动量算符 \mathcal{M}_x 、 \mathcal{M}_y 及 \mathcal{M}_z (它们分别相当于角动量沿 x 、 y 、 z 轴三方向的分量)。

$$\mathcal{M}_x = \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\mathcal{M}_y = \frac{h}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\mathcal{M}_z = \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

这些算符间亦有如下的内在联系：

$$\mathcal{M}^2 = \mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2 \quad (5-11)$$

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_z \quad (5-12)$$

$$\mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_y = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_x \quad (5-13)$$

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_y \quad (5-14)$$

$$\mathcal{M}^2 \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}^2 = 0 \quad (5-15)$$

(其中 \mathcal{M} 为总角动量算符)只要把式(3-80)、(3-81)及(3-82)的各项代入运算一下就可证明这些关系(参见附录三)。角动量算符的意义即是只要此算符对体系波函数 $\psi_{J,m}$ 运算结果即等于相应的角动量乘 $\psi_{J,m}$ ①。如

$$\mathcal{M}_z \psi_{J,m} = p_m \psi_{J,m} \quad (5-16)$$

$$\mathcal{M}^2 \psi_{J,m} = J^2 \psi_{J,m} \quad (5-17)$$

总角动量 p_J 与总角动量算符 \mathcal{M} 相当, z 轴向分角动量 p_m 与 \mathcal{M}_z 相当。因 p_m 是 p_J 的分量, 无疑

$$p_J \geq p_m \quad (5-18)$$

将式(5-13)乘以 i , 得:

$$i(\mathcal{M}_z \mathcal{M}_y) = i \left(\mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_x \right) \quad (5-19)$$

与式(5-14)相加可得:

$$\mathcal{M}_z (\mathcal{M}_z + i\mathcal{M}_y) = (\mathcal{M}_z + i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_z - \frac{\hbar}{2\pi} \right) \quad (5-20)$$

用同样方法可得到一个类似关系式:

$$\mathcal{M}_x (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) = (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_x + \frac{\hbar}{2\pi} \right) \quad (5-21)$$

就可利用这二关系式来求角动量沿 z 轴分量 p_m 以式(5-20)对体系的本征函数 $\psi_{J,m}$ 运算

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_z \{ (\mathcal{M}_z + i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m} \} &= (\mathcal{M}_z + i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_z - \frac{\hbar}{2\pi} \right) \psi_{J,m} \\ &= (\mathcal{M}_z + i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_z \psi_{J,m} + \frac{\hbar}{2\pi} \psi_{J,m} \right) \end{aligned} \quad (5-22)$$

① 条件是: ψ 必须是 \mathcal{M} 的本征态, $\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y$ 与算符 H 不能对易, 故 $H\psi = E\psi$ 中的 ψ 就不是 $\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y$ 的本征态, 就不能成立 $\mathcal{M}_x \psi = p_x \psi$ 等关系。

因 $\mathcal{M}_z \psi_{J,m} = p_m \psi_{J,m}$, 故式(5-22)可写成如下形式:

$$\mathcal{M}_z \{ (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m} \} = \left(p_m + \frac{\hbar}{2\pi} \right) \{ (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m} \} \quad (5-23)$$

这符合于 $\mathcal{M}_z \psi = (\text{角动量分量}) \psi$ 通式, 可见 $(\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m}$ 亦是 \mathcal{M}_z 的本征函数, 而其对应的角动量分量为 $p_m + \frac{\hbar}{2\pi}$, 令此分量为 $p_{m'}$, 则 z 向分角动量

$$p_{m'} = p_m + \frac{\hbar}{2\pi} \quad (5-24)$$

这表示 p_m 亦是体系可允许的状态. 我们在推导这关系时, 并没有肯定 p_m 值应是什么值, 亦可以开始就假定它是 $p_{m'}$ (即 $p_m + \frac{\hbar}{2\pi}$), 那末, 这里就得到:

$$p_{m''} = p_{m'} + \frac{\hbar}{2\pi}$$

或

$$p_{m''} - p_m = \frac{2\hbar}{2\pi} \quad (5-25)$$

(亦可以从 $\mathcal{M}_z \{ (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m} \} = (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_z + \frac{\hbar}{2\pi} \right) \psi_{J,m}$ 开始推导.)

同样可知道体系尚可允许角动量分量 $p_{m'''} = p_m + \frac{3\hbar}{2\pi}$ 等.

我们若利用式(5-21)来运算(对 $\psi_{J,m}$ 运算):

$$\mathcal{M}_z (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) \psi_{J,m} = (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) \left(\mathcal{M}_z - \frac{\hbar}{2\pi} \right) \psi_{J,m} \quad (5-26)$$

则可推导得知一个可能的角动量分量为

$$z \text{ 向分角动量} = p_m - \frac{\hbar}{2\pi} \quad (5-27)$$

同样可知道体系可允许的角动量分量有 $p_m - \frac{\hbar}{2\pi}$; $p_m - \frac{2\hbar}{2\pi}$; $p_m - \frac{3\hbar}{2\pi}$; ... 等.

所以体系角动量分量有如下各值:

$$p_m = -\frac{2h}{2\pi}; p_m = -\frac{h}{2\pi}; p_m; p_m + \frac{h}{2\pi}; p_m + \frac{2h}{2\pi}; \dots$$

因而可把角动量分量写成如下通式:

$$p_m = \frac{mh}{2\pi} \quad (5-28)$$

m 可以是 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 亦可以是 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots$ 等数值. m 是整数还是半整数, 需看微粒运动种类而定(如电子自旋, m 即是半整数), 不过 p_m 与 $p_{m'}$ 相差一个 $h/2\pi$ 单位, 这性质是普遍的.

今再来看总角动量. 因为 $p_z^2 \geq p_m^2$, 故 p_m 必有二个上下的极限, 亦即角动量 z 轴分量 p_m 绝对值不能超过总角动量. 令 p_{m*} 及 p_{m**} 分别表示此分量的最低值及最高值. 在这范围以内的分量都符合上述式(5-23)及(5-26)的关系. p_{m**} 既是可允许的, 相当于它的状态函数 $\psi_{J, m**}$, 亦是可允许的, 以式(5-20)对它来运算, 就得到一个相当于式(5-23)的结果:

$$\mathcal{M}_z \{ (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J, m**} \} = \left(p_{m**} + \frac{h}{2\pi} \right) \{ (\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J, m**} \} \quad (5-29)$$

推论是 $(\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y) \psi_{J, m**}$ 又是 \mathcal{M}_z 的一个本征函数, 它的本征值是 $p_{m**} + \frac{h}{2\pi}$. 这意味着我们又找到一个可允许的角动量 z 轴分量, 其数值比 p_{m**} 还要大. 这就有矛盾. 我们上面已假定 p_{m**} 为最高值, 不能再大了. 但式(5-29)是用式(5-20)推导出来的, 亦没有错. 如果我们用下限 p_{m*} 及 $\psi_{J, m*}$, 再用式(5-21)推导, 亦将得到

$$\mathcal{M}_z \{ (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) \psi_{J, m*} \} = \left(p_{m*} - \frac{h}{2\pi} \right) \{ (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y) \psi_{J, m*} \} \quad (5-30)$$

及比下限 p_{m*} 还要低的一个分量 $p_{m*} - \frac{h}{2\pi}$. 要使式(5-29)成立, 同时要保持 p_{m**} 为上限, 只有

$$(\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y)\psi_{J, m^{**}} = 0 \quad (5-31)$$

同样, 要角动量分量不低于 p_{m^*} 下限, 且要使第二个等式成立, 则只有

$$(\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y)\psi_{J, m^{**}} = 0 \quad (5-32)$$

对 $(\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y)\psi_{J, m^{**}} = 0$ 一式, 用 $\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y$ 算符运算得:

$$\begin{aligned} & (\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y)(\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y)\psi_{J, m^{**}} \\ &= \{\mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + i(\mathcal{M}_x\mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y\mathcal{M}_x)\}\psi_{J, m^{**}} \\ &= \left(\mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 - \frac{\hbar}{2\pi}\mathcal{M}_z\right)\psi_{J, m^{**}} = \left(\mathcal{M}^2 - \mathcal{M}_z^2 - \frac{\hbar}{2\pi}\mathcal{M}_z\right)\psi_{J, m^{**}} \\ &= \left(p_J^2 - p_{m^{**}}^2 - \frac{\hbar}{2\pi}p_{m^{**}}\right)\psi_{J, m^{**}} = 0 \end{aligned} \quad (5-33)$$

因为 $\psi_{J, m^{**}} \neq 0$, 故

$$\begin{aligned} p_J^2 - p_{m^{**}}^2 - \frac{\hbar}{2\pi}p_{m^{**}} &= 0 \\ p_J^2 &= p_{m^{**}}^2 + \frac{\hbar}{2\pi}p_{m^{**}} \end{aligned} \quad (5-34)$$

对 $(\mathcal{M}_x - i\mathcal{M}_y)\psi_{J, m^{**}} = 0$ 一式, 用 $\mathcal{M}_x + i\mathcal{M}_y$ 算符运算, 同样可得:

$$p_J^2 = p_{m^{**}}^2 - \frac{\hbar}{2\pi}p_{m^{**}} \quad (5-35)$$

要使这二关系同时成立, 而又须 $p_{m^{**}} > p_{m^*}$ 必须

$$p_{m^{**}} = -p_{m^*} \quad (5-36)$$

根据通式(5-28), $p_{m^{**}} = \frac{m^{**}\hbar}{2\pi}$, 令此最大值的 m^{**} 为 J , 亦即

$$p_{m^{**}} = \frac{J\hbar}{2\pi} \quad (5-37)$$

代入关系式(5-34), 得:

$$p_J^2 = \left(\frac{J\hbar}{2\pi}\right)^2 + \frac{\hbar}{2\pi} \left(\frac{J\hbar}{2\pi}\right) \quad (5-38)$$

或

$$p_J^2 = J(J+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2}$$

故总角动量 p_J 为:

$$p_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad (5-39)$$

此即总角动量的关系式, J 为总角量子数 ($\because J = m^{**}$ 或 $-m^{**}$).

上述证明不仅适用于轨道运动, 亦适用于自旋运动, 这因为自旋算符关系式亦有如(5-11)等式完全相同的形式. 证明不仅适用于单微粒的体系, 同样适用于多粒子运动的体系. 因为(3-80)等式的角动量算符, 虽指单粒子体系, 多微粒体系的角动量算符 M_x 、 M_y 、 M_z , 可由每微粒的算符 M_{xk} 、 M_{yk} 、 M_{zk} 加和得到, 即 $M_x = \sum M_{xk}$, $M_y = \sum M_{yk}$, $M_z = \sum M_{zk}$, 应用这等关系, 同样可以推导得到相同的式(5-11)~(5-15), 用来证明式(5-28)及(5-39)二关系式. 结果表明对于多粒子体系, 总角动量及沿 z 轴分量亦仍是量子化的.

5-2 角动量的耦合

一个微粒的运动或包含若干微粒运动的体系, 若不受外界的影响, 它的角动量将保持不变, 这就是角动量守恒原理. 假若原子核外只有一个电子, 它有轨道运动的角动量, 同时亦有自旋运动的角动量. 虽然可粗糙近似地说, 这二种运动各自独立, 彼此的角动量都保持恒定. 严格说来, 电子轨道运动产生的磁场和自旋运动产生的磁矩间, 在许多情况就会有一些相互作用(例如不对称分布的 p 电子轨道), 使轨道运动及自旋运动的角动量稍有改变, 但它们的总角动量却始终恒定. 这时可说自旋和轨道运动结合在一起, 或称耦合. 量子力学已证明, 结合起来的总角动量 M_j 仍是量子化的; 它沿磁场方向的分量 M_{jz} 亦是量子化的. 前述通式(5-5)及(5-10)仍可适用.

$$M_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (5-40)$$

$$M_{jz} = m_j \frac{h}{2\pi} \quad (5-41)$$

与总角动量相联系的角量子数 j , 当然不是原先轨道角量子数 l , 亦不是自旋量子数 s , 而是它们二者的矢量和,

$$j = l + s \quad (5-42)$$

这个矢量加和的法则很特别, 从量子力学知道①: l 与 s 相加可以得到如下一组数值: $l+s, l+s-1, l+s-2, \dots, l-s$. 例如一个 p 电子, $l=1, s=\frac{1}{2}$, 则二量子数矢量加和的结果是:

$$j=l+s=1+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$$

$$j=l+s=1+\frac{1}{2}-1=\frac{1}{2}$$

即可以是 $3/2$, 亦可以是 $1/2$. 所得的总量子数 j (这里常称为内量子数) 既然不同, 总角动量当亦不同. 换言之, 轨道角动量与自旋角动量耦合成的总角动量可以是:

$$M_j = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)} \frac{h}{2\pi}$$

或

$$M_j = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} \frac{h}{2\pi}$$

由于耦合得不同, 能阶亦稍有差别. 以上一套矢量加和规则, 在其他耦合情形亦常适用.

沿 z 轴方向的角度量子数 m_j 与 j 的关系亦仍服从上述 § 5-1 注意点 (2) 所说的规律: 即对每一种 j 又有 $2j+1$ 个 m_j 值 (即 $2j+1$ 种简并态):

$$m_j = j, j-1, \dots, -j+1, j$$

例如对 $j=\frac{3}{2}$ 的 p 电子来说, m_j 有 $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ 四种; 对 $j=\frac{1}{2}$ 的 p 电子来说, m_j 有 $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 二种. 所以在磁场作用下, 这总共六种 p 电子的能阶亦稍有差别 (参见图 5-1).

5-2a 轨道运动角动量的耦合

若原子核外有几个电子运动, 由于静电的作用, 这电子的轨道运动亦势必影响另一电子的轨道运动. 因而它们分别的角动量就很难恒定. 但各电子的总角动量仍保持不变. 同样地量子力学可证明这些轨道运动的总角动量 M_L 亦是量子化的, 即

① 证明见 Bohm, Quantum theory p398~405 (1951).

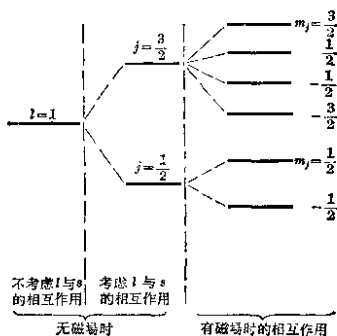


图 5-1

$$M_L = \frac{\sqrt{L(L+1)}}{2\pi} h \quad (5-43)$$

$$M_{Lz} = \frac{m_L h}{2\pi} \quad (5-44)$$

轨道总角量子数 L 是各电子轨道量子数 l_1, l_2, l_3, \dots 的矢量之和, 即

$$L = \sum l \quad (5-45)$$

矢量加和的结果亦可以有多种, 即 $L = l_1 + l_2 + \dots$, $L = l_1 + l_2 + \dots - 1$, $L = l_1 + l_2 + \dots - 2 \dots$, 一直到不超过零(不变为负值)的最低的矢量组合为止。同样地 L 沿磁场的分量 M_L 是 $0, \pm 1, \dots, \pm L$, 共 $2L+1$ 个。

5-2b 自旋角动量的耦合

不论在原子或分子内, 某电子自旋对于另一电子的自旋, 由于静电的相互作用亦最易发生影响, 由于这种相互作用, 它们的自旋角动量就耦合在一起, 而有一总的角动量 M_s , 相应的总的自旋角量子数 S 及 z 轴分量, 量子数 m_{sz} (或 m_s)。

$$M_s = \frac{\sqrt{S(S+1)}}{2\pi} h \quad (5-46)$$

$$M_{sz} = -\frac{m_s h}{2\pi} \quad (5-47)$$

总自旋量子数 S 亦可由各电子自旋量子数 s 的矢量加和得到:

$$\mathbf{S} = \sum \mathbf{s} \quad (5-48)$$

例如有 5 个电子, 其自旋量子数 s 都是 $\frac{1}{2}$, 则总的自旋量子数 S 有如下三值:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$$S = \frac{5}{2} - 1 = \frac{3}{2}$$

$$S = \frac{5}{2} - 2 = \frac{1}{2}$$

第一种情况 ($S = \frac{5}{2}$) 即相当于 5 个未配对的平行电子。这种电子自旋的耦合非常重要与普遍。例如已知 Fe^{+++} 有 5 个未配对的平行电子, 它的总自旋量子数 $S = \frac{5}{2}$, 因而其自旋角动量 M_s 为:

$$M_s = \sqrt{\left(\frac{5}{2}\right)\left(\frac{5}{2} + 1\right)} \frac{h}{2\pi}$$

再可从角动量和磁矩的关系, 预测 Fe^{+++} 的磁矩应是 5.9 玻尔磁子。总自旋角动量 M_s 和未配对的平行电子数 n 的关系可写成如下通式:

$$M_s = \sqrt{\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \frac{h}{2\pi} \quad (5-49)$$

此外, 在原子或分子中二个电子 (如分子中某化学键上的二个电子) 的自旋耦合亦很重要。这二电子的自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$, 但耦合的结果却有二种情形:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \text{或} \quad S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$S = 1$, 相当于二个电子平行自旋 ($m_s = \frac{1}{2}$, $m_s = \frac{1}{2}$), 未曾配对, 分别处在二个轨道 (或等价轨道) 上。总自旋量子数沿磁场的分量

m_s 有 1、0、-1 三种，因而这种分子或原子在磁场中就呈现三个能阶，所以平常被称为三重态。如若 $s=0$ ，相当于二个电子反相自旋（即 $m_s = \frac{1}{2}$ ， $m_s = -\frac{1}{2}$ ），并已经配对，它们可处在同一轨道或不同轨道，它们的 m_s 只有 0 一种，所以在磁场中只有一种能阶，这就称为单重态。故单重态常指二电子反相自旋的情形；三重态常指二电子平行自旋的情态。它们不仅在光谱中表现出能阶的差异，而且与某些化学反应的活化能及频率因素亦有重大关系。例如我们要使某双键化合物发生顺位-反位异构化，必须先要打开 π 键，使双键变为单键才能发生分子内旋转，从而使分子的某些基团改变位置。把 π 键打开就是把 π 轨道上的配对电子激发而分开，把其中一个 π 电子激发到另一个 π 轨道中去。这时就有二种可能：一种是这二电子虽分别处在二个轨道，但仍反相自旋，这就是单重态。这种经过单重态形成活化络合物的可能性是比较大的^①。另一种可能是不仅把其中一个电子激发到另一轨道，同时将其自旋方向亦扭反了，使它的自旋方向与另一电子相平行，亦就是说变成三重态。等到分子内旋转达到基团重排列完毕，此激发电子又需改变自旋方向，恢复到原来 π 轨道，与另一电子配对形成双键。这种经过三重态而达到异构化的几率比较少，但亦是可能的。在动力学中就有二类顺反位异构反应。前一类的频率因素 z （指阿累尼乌斯公式 $k = ze^{-E/RT}$ 中的 z ）为 10^{12} 秒⁻¹ 数量级。而后一类的 z 一般只有 10^5 秒⁻¹ 左右。但后一类反应亦有一个长处，即二个同向自旋的 π 电子云间有排斥作用，使二个 π 电子云有从平行分布转变为互相垂直分布的倾向（这样分布不在同一方向，斥力当可减小）。这正有利于分子内基团的旋转，从而可以降低活化能。

5-2c L - S 耦合和 j - j 耦合

对于多电子原子等复杂体系，在第四章中所用的中心力场模型当然是最粗糙的近似（即第一级的近似处理法）。它不仅略去了

^① 这称为自旋守恒规则，对于较轻原子主电子的激发，常遵守这规则，但在重原子中，由于自旋与轨道角动量的耦合，这规则就不大遵守了。

“轨”运动间和“旋”运动间的相互作用,并把电子间的相互作用,简化为球形分布的电子云对各个电子的作用,这当与实际情形有所不同。第二级近似处理法就考虑了这种引起在若干程度上非球形对称力场的影响,并指出个别电子的轨道角动量及自旋角动量已不再守恒。由于耦合的结果,只有体系的总轨道角动量和总自旋角动量,及它们在 z 轴上的分量才是守恒与确定的。但这尚是约略地近似。进一步的第三级近似处理法认为,电子的轨道运动和自旋运动亦不是严格地完全独立,而这些角动量都耦合起来,成为恒定的总角动量,并且有守恒的角动量分量。处理耦合的方法有二种:

一种是每一电子的自旋角动量耦合成总自旋角动量,轨道角动量耦合成总轨道角动量,然后二者再耦合成一个总角动量。亦即 s 合并成 S ; l 合并成 L ,然后将 S 与 L 矢量加和成总角量子数 J :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (5-50)$$

矢量加和法则和上面所述一样。当 $L \geq S$ 时, J 有 $L+S$ 、 $L+S-1$ 、 $L+S-2$ 、 \dots 、 $L-S$, 共有 $2S+1$ 个数值。

当 $S > L$ 时, J 有 $S+L$ 、 $S+L-1$ 、 \dots 、 $S-L$, 共有 $2L+1$ 个数值。总角量子数 J 与总角动量 M_J 的关系, z 轴分量与分量量子数 m_J 的关系仍可用式(5-5)及(5-10)的通式表示:

$$M_J = \frac{\sqrt{J(J+1)}}{2\pi} h \quad (5-51)$$

$$M_{J,z} = \frac{m_J h}{2\pi} \quad (5-52)$$

m_J 的数值有 J 、 $J-1$ 、 \dots 、 $-J$, 共有 $(2J+1)$ 个。这种耦合法称为 $L-S$ 耦合。首先由罗塞尔(Russell)和孙特尔(Saunders)于1925年提出,用来解释多电子原子的光谱精细结构。当“轨”“旋”间交互作用能(主要由于磁矩间作用)远少于电子间静电作用能时,这种近似处理法颇为满意。 $L-S$ 耦合法一般适用于原子序数不大的多电子原子。

另一处理法是先将每一电子的自旋和轨道运动耦合起来,然

后再考虑各电子间的影响或耦合，即先将每一电子的 s 和 l 合并成内量子数 j ，再将各电子的 j 合并成 J ，这一处理法称为 $j-j$ 耦合。对于原子序数较大的重原子，电子的轨道磁矩较大，和自旋运动的交互作用较强，亦即在重原子的不均匀力场中，每电子的“轨”“旋”运动将先耦合。这种耦合一般适用于重原子。

实际上 $L-S$ 耦合和 $j-j$ 耦合只是二个极端的处理法而已，介于中间的情形是存在的。随着原子量的增加，常可观察到由 $L-S$ 耦合逐渐过渡到 $j-j$ 耦合。

要进一步地明确多电子原子体系的运动状态及解释光谱的超精细结构，尚需考虑原子核自旋的影响。

5-2d 核自旋角动量及它与电子壳角动量的耦合

原子核由质子和中子构成，而不是由质子和电子构成，这已有多方面的证据。中子、质子有自旋运动，故核亦有总的自旋角动量，并且是量子化的。核自旋角动量的测定且对原子核模型提出有力的证据。现在已测出了许多原子核的自旋量子数（参见 § 6-6），现将某些数值列于表 5-1。

分析表 5-1 中的大量数据，可以归纳出下列一些规律：(1) 核子总数 A （即原子质量数）等于奇数时，自旋量子数 I 是半整数，如 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{3}{2}$ 、 \dots 等值；(2) 核子总数 A 等于偶数时， I 是整数或零；(3) 核子总数 A 及原子序数 z 都是偶数（如 ${}^6\text{C}^{12}$ 、 ${}^8\text{O}^{16}$ 等）时，则 I 等于零。

若认为原子核是由质子及中子构成，则表 5-1 中所列各种原子的自旋量子数，都可获得解释或预测。亦必然地能得出上述规律 (1)、(2)。因为核既由中子和质子组成，则核自旋的总角动量应是中子及质子自旋角动量之矢量和，核自旋量子数 I 亦应是这些核子自旋量子数的矢量和。每一中子和质子的自旋量子数都是 $\frac{1}{2}$ ，则核自旋量子数 I 可能是：

$$I = A \times \frac{1}{2}, \frac{A}{2} - 1, \frac{A}{2} - 2, \dots \quad (A \text{ 是核子数, 即质量数})$$

表 5-1 某些原子核的自旋量子数

原子序数(Z)	原 子	质量数(A)	核自旋量子数(I)
0	$n(p, n)$	1	$\frac{1}{2}$
1	H	1	$\frac{1}{2}$
1	D	2	1
2	He	4	0
3	Li	6	1
3	Li	7	$\frac{3}{2}$
6	C	12	0
7	N	14	1
8	O	16	0
9	F	19	$\frac{1}{2}$
11	Na	23	$\frac{3}{2}$
15	P	31	$\frac{1}{2}$
17	Cl	35	$\frac{3}{2}$
80	Hg	199	$\frac{1}{2}$
80	Hg	200	0
82	Pb	207	$\frac{1}{2}$
82	Pb	208	0

我们虽在这里不能肯定最可能的是哪一种组合，但可以确定一点：若 A 为奇数，上面任一种耦合的 I 必是 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{3}{2}$ 、 $\frac{5}{2}$ 、 \dots 等半整数。若 A 是偶数，则 I 必是整数或零。

例如 N^{14} 有 7 个质子及 7 个中子。若 7 个中子中有 4 个自旋是顺时针方向（即 $+\frac{1}{2}$ ），三个是逆时针方向（ $-\frac{1}{2}$ ），则各中子的总角量子数 $= 4 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 3 \times \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}$ ，若 7 个质子的自旋，4 个是 $+\frac{1}{2}$ ，3 个是 $\left(-\frac{1}{2}\right)$ ，则各质子的总角量子数

$= 4 \times \left(\frac{7}{2}\right) + 3 \times \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}$ 。质子总角量子数和中子总角量子数再耦合, 即使

$$I = \left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) = 1$$

这样就可解释 N^{14} 原子核自旋量子数为 1 的现象。同样地若假定 O^{16} 原子中 8 个中子和 8 个质子中各有半数的自旋相反, 则可知道其 I 为:

$$I = 4 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \times \left(-\frac{1}{2}\right) + 4 \times \left(\frac{1}{2}\right) + 4 \times \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

如果认为原子核是由质子和电子构成, 则氮原子核中势必由 14 个质子及 7 个电子(这样原子序数才是 7)共有 21 个粒子, 粒子数是奇数, 而每种粒子的自旋量子数是 $\frac{1}{2}$, 则无论怎样假定是哪一种组合, 所得结果一定是半整数, 不能解释实验结果。对于氦核亦是这样, 若假定它由 2 个质子和一个电子组合, 粒子数共为三, 则 I 可能是 $\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2}$ 或 $\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}$, 都与实验值“1”不符。若假定氦核由 1 个质子及 1 个中子构成, 则 I 可以是 1 (即 $\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}\right) = 1$)。

当然这种原子核的质子中子模型还可从磁矩及其他方面加以验证。例如质子核磁矩 $\mu_p = 2.7925$ 核磁子, 中子核磁矩 $\mu_n = -1.9128$ 核磁子, 若氦核磁矩是这二者的代数和, 则 $\mu_n = 2.7925 - 1.9128 = 0.8793$ 核磁子。这和实验值 0.8573 核磁子颇为接近(因为事实上决不能把它们作为简单的代数和处理, 故稍有差别)。但若把氦核认为是 2 个质子中一个电子组成, 则氦核磁矩将大于余倍(因为电子磁矩比质子磁矩要大 1836.5 倍), 这就与实验值远远不符。从上所述可知, 从核自旋量子数的考虑对原子核结构模型亦可提供有力的论证。

严格说来, 核自旋运动与电子壳运动亦非完全独立。二者亦常耦合起来, 亦即二者的角动量耦合成一个总角动量 M , 总角量

子数 F 亦是核自旋角量子数 I 和电子壳层角量子数 J 的矢量和:

$$F = I + J \quad (5.53)$$

若 $J \geq I$ 时, F 的数值可以从 $J - I, J + I - 1, \dots, J + I$, 共有 $2I + 1$ 个数值. 若 $J < I$, 则 F 的数值为 $I + J, \dots, I - J$, 共有 $2J + 1$ 个.

因而即使是同一种原子(如 Na), 有相同的电子壳层运动情况(如 $J = \frac{1}{2}$), 但可由于和核自旋(如 $I = \frac{3}{2}$)的组合不同(F 可以是 $\frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$, 亦可以是 $\frac{3}{2} - \frac{1}{2} = 1$), 而有不同的能阶.

5-3 光谱项

无论是原子光谱或分子光谱, 都是这些微粒能阶的改变或跃迁所引起. 而每一种能阶常与一定的运动状态联系着. 对于电子的运动及分布来说, 不同的轨道运动及电子自旋组合, 就代表不同的运动的状态而呈现不同的能阶. 电子轨道种类及运动的不同, 其能阶的差别在一般情况下是比较大的, 这样能阶的跃迁所发生的光谱线常在紫外线及可见光谱范围以内. 但若由于电子自旋和轨道运动的耦合, 可使同种类的简并轨道的能阶亦微有些差别, 而这些能阶差别非常小. 因而从这些很近似的能阶跃迁到其他电子轨道运动能阶时所发生的谱线就很靠近. 这种靠近的能阶有时有二个, 有时是三个, 有时则是多个. 这种谱线我们称为双重线、三重线或多重线. 这样的光谱结构称为光谱的精细结构. 这种主要由于若干简并轨道状态分裂出来的能阶数目称为多重性. 若电子的轨道运动及自旋运动的组合都相同. 而电子运动和原子核自旋运动的组合不同, 则体系的能阶还有极微小的差别. 从这些差别极小的能阶跃迁到另一轨道运动的能阶时所发生的谱线当然非常靠近, 平常光谱仪只看到它们合并成一线, 只有靠非常精细的研究及仪器才能观察它们的多重性结构, 这样的结构称为光谱的超精细结构. 对于分子来说, 除了电子轨道运动、电子自旋及原子核自旋等不同的组合外, 分子的运动状态或能阶且与原子核的振动、整

个分子的旋转或某些基团在分子内的旋转状态有关。因而这些能阶的改变又可发生相应的光谱，现在我们暂只讨论电子运动的能阶及它们的跃迁。

光谱既是体系能阶跃迁的结果，各种分子、原子的能阶分布情况又各有不同，因而它们的光谱各有本身的特征，所以研究光谱的特征就可鉴别它们的种类或察别它们的存在。光谱分析是研究光谱的最大应用之一。并且许多激发态的分子、原子、离子或游离基（如 OH 等），在通常条件下极不稳定，很难借化学分析的方法察别它们的存在，但从光谱的研究却常可以确定它们。

光谱的研究对微粒运动的角动量及量子数的测定亦有重要意义。例如研究光谱的超精细结构亦能测得核的自旋量子数 I 。若原子中电子壳层的总角动量量子数为 J ，则因核自旋角动量和电子壳层角动量的耦合，原子的总角动量量子数 F ，则可有 $J+I$ 、 $J+I-1$ 、 $J+I-2$ 、 \dots 、 $J-I$ 等 $2I+1$ 个数值（当 $J>I$ 的条件下），亦即是相当于电子运动的 J 能级由于与核自旋组合的不同，分裂成 $2I+1$ 个超精细次能阶。故

$$\text{超精细结构谱线的数目} = 2I + 1 \quad (5-54)$$

因此确定超精细结构谱线的数目即可求核自旋量子数。例如对于 Cl^{35} 具有一系列 J 的能级，而每个 J 能阶都分裂为 4 个超精细结构，从 $4=2I+1$ ，故 $I=\frac{3}{2}$ ，亦即 Cl^{35} 的核自旋量子数为 $\frac{3}{2}$ 。

若 $J<I$ ，则 F 有 $I+J$ 、 $I+J-1$ 、 $I+J-2$ 、 \dots 、 $I-J$ 等共 $2J+1$ 个数值。则

$$\text{超精细结构谱线数目} = 2J + 1, \quad (5-55)$$

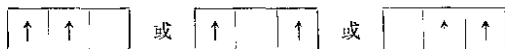
从谱线数目求出 J 后，再由 $F=I+J$ 求出 I 。当然这种方法的基础是超精细成分要能全部看得到。

同样地我们亦可从光谱的精细结构来研究分子、原子或离子中的自旋总角量子数 S 及未配对的电子数 n 。在多电子原子等复杂体系中，常是电子自旋角动量（它的总自旋量子数为 $S=\sum s$ ）和轨道角动量的（轨道运动的总角量子数为 $L=\sum l$ ）的耦合，整个体

系的总角动量量子数 J , 为 L 和 S 的矢量和. 若 $L \sim S$, 则 J 有 $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, L-S$ 等 $2S+1$ 个数值, 亦即相当于 L 的轨道运动能阶中有 $2S+1$ 个次能阶, 或 $2S+1$ 个精细结构, 亦即相当于 L 的运动状态改变时, 一般常有 $2S+1$ 个靠近的谱线. 因而

$$\text{精细结构谱线的数目} = 2S + 1 \quad (5-56)$$

分析此等谱线的多重性数目, 即可知道电子自旋的总量子数, 从而可知道未配对的平行电子数目. 例如最低能阶的基态碳原子 ($L=1$) 的光谱精细结构是三重线, 亦即 $2S+1=3$, 故 $S=1$ 或 $S = (\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2})$. 所以含有二个未配对的电子, 分别处在二个 p 轨道上, 且自旋平行.



但某种激发态 C 原子, 其光谱精细结构的谱线数目为 5, 亦即 $S=2 = (\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2})$, 可知这种激发态 C 原子中含有 4 个未配对的电子, 且自旋平行.

光谱研究的最大应用之一是可从光谱来了解原子或分子中电子的运动状态或所处的能阶. 对原子来说, 能阶高低主要决定于主量子数 n , 次之即是电子间静电作用, 如静电扭力 (由于电子云的不对称分布就有扭力), 这就是使各电子轨道角动量耦合及自旋角动量耦合的原因. 随着耦合情况的不同 (如不同的 L 及 S), 作用能亦就不同, 而表现出不同的能阶. 同时尚需考虑轨道运动所产生的磁场与自旋所产生的磁场间的作用. 它使 L 与 S 进一步地耦合起来. 随着 $L-S$ 耦合情况的不同, 使能阶表现出进一步的分裂.

我们常用适当的符号来表明原子或分子中电子的运动状态. 一般情形, 已充满的电子层组可以不加考虑^①. 要表明电子状态,

① 已满的电子层, 电子云分布为球形对称, 轨道角动量为零, 且电子均已配对, 自旋角动量亦为零, 故总角动量是零. 球形对称力场, 没有扭力, 故可不考虑.

除需指明主量子数外,首先要表明出耦合后的轨道角量子数 L 值及耦合后的总自旋角量子数 S ,然后再注明 L - S 耦合的结果 J 值。有时常注明 $2S+1$ (光谱结构多重性)数值而不写 S 。这是一样的,知道了 $2S+1$ 当然就可知道 S 值。因而原子中电子运动状态就可用如下形式表示:

$$^{2S+1}L_J$$

此外我们通常用 S 、 P 、 D 、 F 、 G 、 H 等符号分别代表 $L=0$ 、 $L=1$ 、 $L=2$ 、 $L=3$ 、 \cdots 等各种轨道状态,或称光谱项。

例如基态碳原子有 2 个 $2p$ 电子,二电子的角量子数 $l_1=1$, $l_2=1$, 自旋量子数 $s_1=\frac{1}{2}$, $s_2=\frac{1}{2}$, l_1 、 l_2 耦合的结果 L 有三种情况:

$$L=l_1+l_2=2 \quad D \text{ 光谱项}$$

$$L=l_1+l_2-1=1 \quad P \text{ 光谱项}$$

$$L=l_1-l_2=0 \quad S \text{ 光谱项}$$

s_1 , s_2 耦合的结果 S (这个 S 指自旋总角量子数)有二种:

$$S=s_1+s_2=1 \quad \text{或} \quad 2S+1=3 \quad (\text{三重态})$$

$$S=s_1-s_2=0 \quad \text{或} \quad 2S+1=1 \quad (\text{单重态})$$

这样就可能发生如下一些情况的进一步耦合:

1) $L=2$ 和 $S=1$ 的耦合即 3D_J , 可产生 $J=3, 2, 1$ 三种, 即 3D_3 、 3D_2 、 3D_1 ;

2) $L=2$ 和 $S=0$ 的耦合, 只产生 $J=2$, 即 1D_2 态;

3) $L=1$ 和 $S=1$ 的耦合, 即 3P_J , 可产生 $J=2, 1, 0$ 三种, 即 3P_2 、 3P_1 、 3P_0 ;

4) $L=1$ 和 $S=0$ 的耦合, 只产生 $J=1$, 即 1P_1 ;

5) $L=0$ 和 $S=0$ 的耦合, 只产生 $J=0$, 即 1S_0 ;

6) $L=0$ 和 $S=1$ 的耦合, 即 3S_J , 可产生 $J=1$, 即 3S_1 。

不过进一步考虑, 上述六种 L - S 耦合的情况 3D_J 、 1D_2 、 3P_J 、 1P_1 、 1S_0 、 3S_1 中, 实际上只有如下三种是可能存在的:

$$^1D_2, ^3P_J \text{ 及 } ^1S_0$$

因为我们尚需考虑二点: (1) 泡利原则不许违背, 亦即这些电子的各种量子数不能完全相同。如今二个 p 电子, l_1 及 l_2 是相同的, 如果它们的磁量子数 m_{l_1} 及 m_{l_2} (亦即 l 沿 z 轴分量) 也相同, 则它们的自旋量子数 m_{s_1} 及 m_{s_2} (m_s 亦可认为是自旋量子数 s 在 z 轴的分量, 亦可认为 s 是 m_s 的绝对值) 必须不同。如果 m_{s_1} 及 m_{s_2} 相同, 则它们的 m_{l_1} 及 m_{l_2} 必须不同。 (2) 耦合前后, 角动量在 z 轴的分量是守恒的, 即耦合后轨运动角量子数 L 的分量 M_L 与耦合前各分量 m_{l_1} 、 m_{l_2} 等的代数和相等, $M_L = \sum m_{l_i}$, 同样耦合后自旋角量子数分量 M_s 与耦合前的 m_{s_1} 、 m_{s_2} 之代数和相等, 即 $M_s = \sum m_{s_i}$, 此外亦须注意总量与分量的关系, L 的最大分量 M_L 的绝对值即是 L ; S 的最大分量 M_s 的绝对值亦等于 S 。

现在来看 $L=2$ 的情形: 其最大的分量 $M_L=2$, 由于分量守恒, 可知 $m_{l_1}=1$, $m_{l_2}=1$ 。根据泡利原则, 这二电子的 m_s 值就不能再相同, 故知 $S=0$, 亦即只有 1D_2 的可能。如果 $S=1$, 则其最大分量 $M_s=1$, 而 $m_{s_1}=\frac{1}{2}$, $m_{s_2}=\frac{1}{2}$, 即这二电子的量子数完全相同了, 或二个平行自旋电子同处在一个轨道, 这是泡利原则所不允许的, 这样就排斥了 3D_2 的可能。

再来看 $L=1$ 的情形: 其最大分量 $M_L=1$, 可能的情况有:

$$\begin{array}{l}
 m_{l_1}=1, m_{l_2}=0 \quad \text{即} \quad M_L=1 \\
 (m_{l_1}=0, m_{l_2}=1 \text{ 与它无区别})
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{lll}
 m_{s_1}=\frac{1}{2} & m_{s_2}=\frac{1}{2} & M_s=1 \\
 m_{s_1}=\frac{1}{2} & m_{s_2}=-\frac{1}{2} & M_s=0 \\
 m_{s_1}=-\frac{1}{2} & m_{s_2}=\frac{1}{2} & M_s=0 \\
 m_{s_1}=-\frac{1}{2} & m_{s_2}=-\frac{1}{2} & M_s=-1
 \end{array}
 \right.$$

其中一种 $M_L=1$, $M_s=0$ 的情形, 已包括在上面所述的 1D_2 中 (因为 1D_2 表示 $L=2$, $S=0$, 它当然可有 $M_L=1$, $M_s=0$ 等分量), 因而余下的只有 $M_L=1$, $M_s=0, \pm 1$ 这三种情形正属于 3P (因为 3P 表示 $L=1$, $S=1$, 当然可以有 $M_L=1$, $M_s=0, 1$ 及 -1 等分量),

而表示没有 1P 状态(如果有 1P , 则应尚有 $L=1, S=0$, 或更有一个 $M_L=1, M_S=0$ 的情形)。

再来看 $L=0$ 的情形: 其最大分量是 $M_L=0$, 这可能由如下电子态组成:

$M_L=0$			M_S	
(i)	$m_{l_1}=0$	$m_{l_2}=0$	$M_L=0$	$M_S=0 \quad \left(m_{s_1}=-\frac{1}{2}, m_{s_2}=-\frac{1}{2} \right)$
(ii)	$m_{l_1}=-1$	$m_{l_2}=1$	$M_L=0$	$M_S=1 \quad \left(m_{s_1}=-\frac{1}{2}, m_{s_2}=\frac{1}{2} \right)$
(iii)	$m_{l_1}=1$	$m_{l_2}=-1$	$M_L=0$	$M_S=-1 \quad \left(m_{s_1}=\frac{1}{2}, m_{s_2}=-\frac{1}{2} \right)$
(iv)	$m_{l_1}=0$	$m_{l_2}=0$	$M_L=0$	$M_S=0 \quad \left(m_{s_1}=\frac{1}{2}, m_{s_2}=\frac{1}{2} \right)$
(v)	$m_{l_1}=0$	$m_{l_2}=0$	$M_L=0$	$M_S=0 \quad \left(m_{s_1}=-\frac{1}{2}, m_{s_2}=\frac{1}{2} \right)$

其中一种 $M_L=0, M_S=0$ 的状态(i)属于 1D (因为它的 $L=2, S=0$, 就有 $M_L=0, M_S=0$ 的这种分量)。 (ii)、(iii)、(iv)的状态 $M_L=0, M_S=0, -1, 1$ (即相当于 $S=1$), 已被 3P 用去(它的 $L=1, S=1$, 就应有 $M_L=0, M_S=0, \pm 1$ 这些分量), 故尚余留(v)一种 $M_L=0, M_S=0$ 的状态, 它将属于 1S 光谱项 ($L=0, S=0$)。 所以不再可能有 $J=0, S=1$ 的光谱项 3S , 否则尚应有 $M_L=0, M_S=\pm 1$ 的可能(因为(ii), (iii)已属于 3P)。

所以说 2 个 p 电子由于轨道角动量、自旋角动量的耦合就可能产生如下三种状态或能阶:

$$^1D_2, ^3P_2 \text{ (包括 } ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0 \text{ 三个)}, ^1S_0$$

具有 J 值总角量子数的原子, 亦可由于沿磁场方向分量 m_J 的不同, 在外磁场存在时, 角动量就有 $2J+1$ 个不同的取向, 从而分裂成更细的能阶, 这就是塞曼效应。 例如 1D_2 及 3P_2 各分裂为 5 个, 3P_1 分裂为三个; 只有 $J=0$ 的 3P_0 及 1S_0 不分裂。 今将 $(np)^2$ 的各能阶总结在图 5-2 中, 以供比较。

从角动量的耦合原理及光谱项的分析, 才能较满意地解释光谱的精细结构。 例如钠光 D 双线的产生即是由于钠的价电子由 $3s$ 激发到 $3p$ 轨道。 基态 Na 原子, 其价电子的 $l=0$ (亦即 $L=0$),

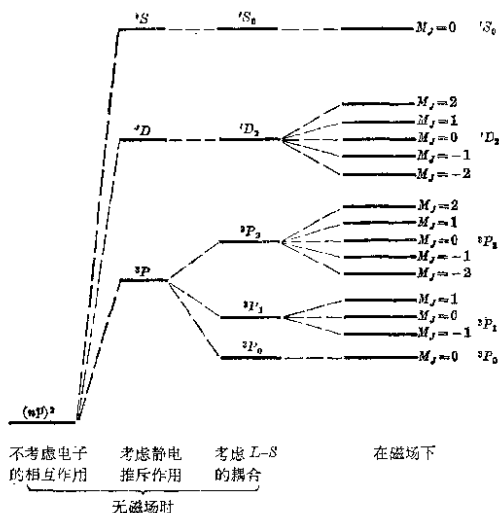


图 5-2

$s = \frac{1}{2}$ (即 $S = \frac{1}{2}$)。故光谱项为 2S (J 值为 $\frac{1}{2}$)，激发到 $3p$ 轨道后， $l = 1$ (即 $L = 1$)， $s = \frac{1}{2}$ ，光谱项为 3P 。 J 值可以是 $\frac{3}{2}$ 或 $\frac{1}{2}$ ，故有 $^3P_{\frac{3}{2}}$ 及 $^3P_{\frac{1}{2}}$ 二个光谱支项 (或细能阶)，所以光谱上表现出二条靠近的 D 线。以上所讨论的一些原则，亦适用于分子中能级的研究。由于电子间的静电作用，亦有轨道角动量的耦合及自旋角动量的耦合，不过轨道总角量子数为 0, 1, 2 时分别称为 Σ , π 及 Δ 电子态，而在符号左上角注明多重性 $2S+1$ 的数值。若电子全配对，即 $S=0$ ，为单重态，则注上“1”。若 $S=1$ ，即有二个未配对电子，为三重态，则注上“3” (参见 § 7-5)。由于电子态不同，分子的能量亦就不同，键能亦随之改变。因为根据洪特规则，二个自旋平行的电子分占二个等价轨道时，分子的能量较二自旋相反的电子同

占一轨道的能量为低,亦即 $^3\Sigma_g$ 态的能量低于 1A_g 态。根据实验观察,基态 $^3\Sigma_g O_2$ 的键能为118.4千卡/克分子,而激发态 1A_g 的 O_2 的键能为96千卡/克分子。所以决定各电子态能阶的高低是一个重要的问题。

多电子原子的各电子态的能阶高低,可根据洪特第一、第二规则加以判断。第一规则是:在同一种电子层结构所组成的谱项中, S 值较大的谱项所相当的能级较低,而 S 值相等的谱项则以 L 值较大者能级较低。

例如2个 p 电子组成的三种电子态 1S_0 、 3P 、 1D_2 中以 3P 态($S=1$)能级为最低, 1S_0 及 1D_2 有相同的 $S(S=0)$,则二者中的 1D_2 光谱项的能阶较低于 1S_0 光谱项(见图5-2)。

多重性的数值越大,能阶越低的原因是自旋平行的电子互相回避(参见§6-5),碰在一块的机会很少。这样就降低了电子间的排斥能,体系能阶就较低。多重态的数值越大,表示自旋平行的电子数越多(总电子数是定值),能阶亦就较低。

洪特第二规则用来判断光谱精细结构的能级高低。规则是这样:当分壳层中电子总数小于 $2l+1$ 时,则 J 较小的能级较低,而当分壳层中电子总数大于或等于 $2l+1$ 时(即等价轨道半充满以上),则以 J 较大的能级较低。

例如三重态 3P_J 的次能级 3P_2 、 3P_1 、 3P_0 (图5-2),只有2个 p 电子尚没有半充满的 p 轨道, J 以 3P_0 为最低,故能阶次序 $^3P_2 > ^3P_1 > ^3P_0$ 。

因为根据电磁学理论可以知道,当轨道运动所产生的磁矩与自旋运动所产生的磁矩方向相反时,体系的能量较低。所以在不违背泡利规则的前提下,电子轨道运动的角动量尽可能地要和自旋角动量的方向相反,此即意味着有较小 J 值的情态,具有较低的能级。在半充满以上的谱项,由于泡利原则的限制,大的 J 值即相当于未半充满以前小的 J 值,所以 J 值较大的情态的能级较低。

(1) 能阶的跃迁:原子中电子能阶的跃迁即发生原子光谱;分子中电子能阶的跃迁即发生分子的电子光谱。在原子及分子中

能阶数往往很多,但并不是从每一能阶可以任意跃迁到任何能阶,而有一定的限制或选择性,亦即它们各有一定的选择规律。选择规律的研究,对光谱的分析鉴别很有帮助(因为谱线很多,要确定它们相当于那几个能阶间的转移,往往是很复杂而又困难的工作),亦有利于判别原子或分子转变为那一些激发态的几率最大或最小(因为在许多反应中激发态分子占据极重要的地位)。

(2) 原子光谱的选择规律是: ① 可以互相转移的二能阶须有相同的总自旋量子数 S 。亦即能阶跃迁时,必须 $\Delta S=0$, 自旋角动量保持不变,这称为自旋守恒规则。对于分子能阶的跃迁亦可适用。这规则就是说原来数个电子是平行的,激发后仍保持平行,原来相反自旋时,激发后自旋仍相反。因而单重态就不易激发到三重态。但当在原子量颇大的原子中,由于轨道与自旋的作用显著就不严格遵守这规则了。② 转移前后的轨道角动量的改变只限于 $\Delta L=\pm 1$ 。③ 总角动量 J 的改变限于 $\Delta J=0, \pm 1$ 。选择规律的原因及证明见 § 14-7。

上面所介绍的一些内容是量子力学的重要成果之一,亦是应用原子光谱、电子光谱、红外光谱综合散射光谱、荧光光谱、微波谱等各种分子光谱、核磁共振谱及顺磁共振谱,来研究物质结构和性能所不能缺少的理论基础。没有这些理论,就无法搞清从实验观察得到的谱线与物质结构,性质的内在联系。透过现象看本质,这些反映微粒运动客观规律的理论就是帮助我们抓住本质的工具。显然,为近年来不断地合成有机、无机新材料,新化合物和加强基础理论研究提供了理论依据。不总结实践经验,使之上升为理论,科学研究就会停滞不前。但是各门科学的发展更依赖于生产上的发展和需要。恩格斯说过:“倘若社会上有了一种技术上的需要,那就比十个大学还能推进科学前进。”就以与本章有关的光谱来说,随着近年工农业生产的发展和对光谱技术的新要求,除以往作为无机定性分析主要手段的发射光谱外,原子吸收光谱是近年发展最快的方法,1965年发现了氧化亚氮-乙炔火焰后,原子光谱能分析70余种元素,选择性高,原子共振线极窄,温度影响小,这样

复杂的样品也可得到准确结果。利用 X 光, 运用紫外光或电子枪轰击样品产生电子进行能谱分析, 可以得到定性、定量、价态和结构的数据。例如, 测定氧化钼中 MoO_2 和 MoO_3 的比例, 可达到很高的灵敏度。自从激光技术发现及应用以来, 分子光谱有了飞速发展。以前只能拍摄微秒级(10^{-6} 秒)的光谱, 采用调 Q 的激光光源后, 就可拍摄毫微秒级(10^{-9} 秒)的快速光谱。以激光为光源的综合散射光谱则有分辨能力高, 分析时间短, 所需样品小等各种优点, 成为分析的重要工具。此外, 近年富里埃变换光谱、红外荧光光谱等亦正在发展之中。可是在另一方面, 各种新型的光谱或能谱技术的应用及发展, 亦离不开那些基础理论, 并且亦更需要随时运用它们。这亦是本章内容所要介绍而不可忽视的理由之一。

第 六 章

共价键的机构与 H_2 分子

共价键的机构与性质远较离子键为复杂，不能纯用库伦静电作用来说明，而只有在量子力学的基础上才能获得较满意的解释。现以 H_2 分子的结构来说明共价键的主要机构。

H_2 分子有二个原子核 a 及 b 及二个电子 1 及 2，如图 6-1 所示。相对于极快速度运动的电子来说，我们可以认为二原子核静止不动。

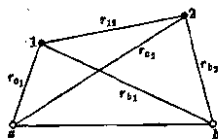


图 6-1

要了解此体系内微粒运动的情形，首先需写出它的薛定谔方程(参见 § 3-2)：

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

其中

$$\nabla_1^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \quad (6-1)$$

$$\nabla_2^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \quad (6-2)$$

E 为 H_2 分子的总能量， V 表示体系中的位能，这可从各微粒之间的距离 r_a (电子 1 与 a 核距离)， r_{a2} (电子 2 与 a 核距离)， r_{b1} (电子 1 与 b 核距离)， r_{b2} (电子 2 与 b 核距离)， r_{12} (电子 1、2 间距离) 及 R (a, b 二核间距离) 等及电荷数求得。

$$V = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \quad (6-3)$$

若以哈密顿算符 H 表示，得：

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (6-4)$$

则上面薛定谔方程可简写成:

$$H\psi = E\psi \quad (6-5)$$

此方程代表 H_2 分子内二电子运动的统计规律, ψ 表示此分子的状态函数(暂不考虑电子自旋), 它是二电子的空间坐标(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2 及 z_2)的函数.

ψ^2 同样表示几率密度, 或电子云密度, 而

$$\psi^2 d\tau = |\psi|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (6-6)$$

表示同时发现分子中第 1 电子在微体积 $d\tau_1$ (即 $dx_1 dy_1 dz_1$) 及第 2 电子在微体积 $d\tau_2$ (即 $dx_2 dy_2 dz_2$) 内的几率.

现在就是要解决此薛定谔方程, 求得 ψ 及 E . 从 ψ 即可知道电子云在分子中分布的情形; 从分子能量 E 即可求得解离成 H 原子所需的能量 D (粗糙来说即是键能). 若 E_H 代表 H 原子的能量 (E_a 或 E_b), 则 $D = E - 2E_H$. 电子云的分布及能量 E 是 H_2 分子的中心问题, 它关系到分子的各种性质.

迄今尚不能正确地来解此方程, 因为太复杂, 尤其在数学上遇到很大的困难, 现在常用变分法来近似地解此方程. 先假定一个比较合理的试验函数或称变分函数 ϕ , 代入方程, 得:

$$H\phi = E\phi \quad (6-7)$$

二边各乘以 ϕ^* , 积分之:

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \int \phi^* E \phi d\tau = E \int \phi^* \phi d\tau$$

即

$$E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (6-8)$$

我们要设法假定或选择各种变分函数 ϕ 代入, 求得 E 值, 那个有最小能量 E 的 ϕ 即为该方程的近似答案 ψ , 而此时的 E 亦就接近

体系的真正能量(因为按照能量最低原理,体系一定处于最低能量的状态)。

现在的问题就是试验函数 ϕ 的假定。 ϕ 选择得好坏有关整个问题的解决,变分函数在选择过程中的逐步改良,使 H_2 分子方程的解逐步完善,现在来看各种 ϕ 的选择:

6-1 选择 $\phi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 的结果

若 a, b 二H原子相距非常远, a 核有电子(1), b 核有电子(2),则 a, b 二H原子的波函数 $\psi_a(1)$ 及 $\psi_b(2)$ 各为(参见§2-5a,已令原式(125)中的 $a_0=1$):

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$$

$$\psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$$

现在假定此二函数的乘积 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 作为我们试验的变分函数 ϕ 。 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 的物理意义只代表包括二个完全孤立H原子的体系之函数①。

今将 $\phi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2)$ 代入

$$E = \int \phi H \phi d\tau / \int \phi^2 d\tau$$

求 E 。这里因 ϕ 要符合归一化条件: $\int \phi^2 d\tau = 1$, 分母为1, 并把 H 值代入得:

① 因 $\psi_a(1)^2$ 或 $\psi_a^*(1)\psi_a(1)$ 表示电子(1)在 a 核周围的几率密度。 $\psi_b(2)^2$ 表示电子(2)在 b 核周围的几率密度,又因二原子完全孤立,不相干,所以同时电子(1)在 a 核处与电子(2)在 b 核处的几率为二者之乘积 $\psi_a(1)^2\psi_b(2)^2$ 。亦即此代表总体系的几率密度 $|\phi|^2$,故 $\phi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 。可以把此推广为一个定理:即二个不相联系的体系,各有波函数 ψ_1 及 ψ_2 ,则总体系的波函数是它们的乘积 $\psi_1\psi_2$ 。同样,若此二体系的能量为 E_1 及 E_2 ,哈密顿算符是 H_1 及 H_2 ,则

$$H_1\psi_1 = E_1\psi_1, \quad H_2\psi_2 = E_2\psi_2$$

若此二体系间互不相干,则总体系的能量 $E = E_1 + E_2$,它的总哈密顿算符 $H = H_1 + H_2$,这定理很有用处。

$$\begin{aligned}
E &= \int \phi H \phi d\tau = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\
&= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 \right. \\
&\quad \left. - e^2 \left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \right\} \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\
&= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right] \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\
&\quad + \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b_1}} \right] \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau \\
&\quad + \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{R} d\tau + \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{12}} d\tau \\
&\quad - \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{a_2}} d\tau - \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{b_2}} d\tau \quad (6-9)
\end{aligned}$$

因为 $H_a \psi_a(1) = E_a \psi_a(1)$, 其中

$$H_a = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right] \quad (6-10)$$

其中

$$H_b = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b_1}} \right] \quad (6-11)$$

$$\begin{aligned}
\text{故} \quad E &= E_a \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau + E_b \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau \\
&\quad + \frac{e^2}{R} \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad - \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \int \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{a_2}} d\tau_2 \\
&\quad - \int \psi_a^2(1) \times \frac{e^2}{r_{b_1}} d\tau_1 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \quad (6-12)
\end{aligned}$$

$$\text{因为} \quad \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau = \int \phi^2 d\tau = 1,$$

$$\int \psi_a^2(1) d\tau_1 = 1, \quad \int \psi_b^2(2) d\tau_2 = 1,$$

故

$$E = E_a + E_b + \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{a1}} d\tau_2 - \int \psi_a^2(1) \times \frac{e^2}{r_{b1}} d\tau_1 \quad (6-13)$$

又因 a 原子与 b 原子都是 H 原子, 故

$$E_a = E_b = E_H$$

$$\int \psi_b^2(2) \times \frac{e^2}{r_{a1}} d\tau_2 - \int \psi_a^2(1) \times \frac{e^2}{r_{b1}} d\tau_1 \quad (6-14)$$

代入上式, 得到分子的能量 E 为:

$$E = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{a1}} \psi_b^2(2) d\tau_2 \quad (6-15)$$

若用 Q 代表后几项的总和, 则

$$E = 2E_H + Q \quad (6-16)$$

$Q = 2E_H - E$, 其数量即是解离能或结合能。 Q 包含各项的物理意义是: $\frac{e^2}{R}$ 是二核之间的排斥能, $\iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$ 表示二 H 原子的电子云 $e\psi_a^2(1)$ 及 $e\psi_b^2(2)$ 之间的排斥能, 最后一项表示 b 原子的电子云与 a 核之间的吸引能及 a 原子的电子云与 b 核之间的吸引能。这一项数值比以前几项都较大(指二核相距不很近时)。就是有了这一项才使二个 H 原子有结合的趋势。 Q 所包括的各项都与二核之间的距离 R 直接或间接有关。根据计算当 $R = 0.9 \text{ \AA}$ 时, 分子的能量 E 为最低, 约为 5.7 千卡/克分子。这与实验值 109 千卡/克分子相差极大, 这表示以上所假定的变分函数

$$\phi = \psi_a(1) \psi_b(2)$$

很不理想, 分子的结合能亦决不只是 Q 这项。

现在采用较好的变分函数 ϕ 来求 E 。

6-2 海特勒-伦敦法

以上的假定是电子(1)属于 a 核; 电子(2)属于 b 核。但我们

如何能知道哪一个电子是(1), 哪一个电子是(2)? 电子完全相同, 并无标志可认, 即使我们能知道某时刻哪一个是电子(1), 但以后就辨不清了。在某时刻电子(1)属于 a 核, 亦有同样的可能, 电子(1)属于 b 核。亦即 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 既可作为变分函数, $\psi_b(1)\psi_a(2)$ 同样亦可作为变分函数。比较合理的办法应该选择它俩组合的 ϕ 作为变分函数。

海特勒-伦敦就是以 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 及 $\psi_b(1)\psi_a(2)$ 的线性组合, 作为变分函数 ϕ 来代入薛定谔方程以求解。

$$\phi = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_b(1)\psi_a(2) \quad (6-17)$$

或简写成:

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 \quad (6-18)$$

因为 $\psi_a(1)$ 、 $\psi_b(2)$ 、 $\psi_a(2)$ 及 $\psi_b(1)$ 等都是H原子基态波函数, 是已知的(如 $\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$), 故 ψ_1 及 ψ_2 亦为已知。 C_1 、 C_2 是参数, 有待于选择。选择是否得当, 要看计算结果来判断。其办法仍是将 ϕ 代入薛定谔方程 $H\psi = E\psi$, 以求 E 或代入下式求 E 。

$$E = \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau}$$

现将 $\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 代入式(6-8)以求 E , 得:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2) H (C_1\psi_1 + C_2\psi_2) d\tau}{\int (C_1\psi_1 + C_2\psi_2)^2 d\tau} \\ &= \frac{\int (C_1^2\psi_1 H \psi_1 + C_1 C_2 \psi_1 H \psi_2 + C_1 C_2 \psi_2 H \psi_1 + C_2^2 \psi_2 H \psi_2) d\tau}{\int (C_1^2\psi_1^2 + 2C_1 C_2 \psi_1 \psi_2 + C_2^2 \psi_2^2) d\tau} \end{aligned} \quad (6-19)$$

因为 ψ_1 与 ψ_2 的绝对值相同[因电子(1)及电子(2)交换一下, $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 即可变成 $\psi_a(2)\psi_b(1)$]只是空间坐标位置不同而已, 故 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau = \int \psi_2 H \psi_1 d\tau$, 而 $\int \psi_1^2 d\tau = 1$, $\int \psi_2^2 d\tau = 1$, 所以上式可写

为:

$$E = \frac{\int (C_1^2 \psi_1 H \psi_1 + C_2^2 \psi_2 H \psi_2 + 2C_1 C_2 \psi_1 H \psi_2) d\tau}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau} \quad (6-20)$$

为简便一点今用

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &\text{表示} \int \psi_1 H \psi_1 d\tau \\ H_{22} &\text{表示} \int \psi_2 H \psi_2 d\tau \\ H_{12} &\text{表示} \int \psi_1 H \psi_2 d\tau \\ S_{12} &\text{表示} \int \psi_1 \psi_2 d\tau \end{aligned} \right\} \quad (6-21)$$

则能量 E 为:

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12}} \quad (6-22)$$

我们固可选择各种的 C_1 及 C_2 值代入上式加以运算, 但选择得最好的值是使能量 E 为最小时的数值, 我们当然不会采用逐个代入进行试算这样笨繁的方法来选择, 要使 E 为最小, 只须将 E 对 C_1 及 C_2 微分即可: 令 $\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0$, $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$, 得到二个包含 C_1 、 C_2 的联立方程, 从此联立方程来求得最佳的 C_1 及 C_2 值, 从而再自 $\phi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2$ 求得近似答案 ϕ 及相应的能量 E 。

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0,$$

即

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial C_1} &= \frac{2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12}} \\ &\quad - \frac{(C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12})(2C_1 + 2C_2 S_{12})}{(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12})^2} = 0 \end{aligned} \quad (6-23)$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0,$$

即

$$\frac{\partial E}{\partial C_2} = \frac{2C_2 H_{22} + 2C_1 H_{12}}{C_2^2 + C_1^2 + 2C_1 C_2 S_{12}} - \frac{(C_1^2 H_{11} + C_2^2 H_{22} + 2C_1 C_2 H_{12})(2C_2 + 2C_1 S_{12})}{(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12})^2} = 0 \quad (6-24)$$

上面二式各乘以 $(C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S_{12})$ ，再用式(6-22)代入其中，则上二联立方程可简化为：

$$C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (6-25)$$

$$C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0 \quad (6-26)$$

这样一组联立方程，常常被称为**长期方程**，在应用线性变分法解波动方程时常会遇到。从这组方程即可解出能量 E 和参数的比值 C_1/C_2 。解决此组方程，正如象要解决下列二方程式一样：

$$\left. \begin{aligned} ax + by &= 0 \\ cx + dy &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-27)$$

当系数 $\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$ 时， x, y 才有除零以外的答案。否则 x, y 都是零。

在长期方程中 C_1 及 C_2 当然不允许是零，否则 $\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 = 0$ ，就没有意义了。要使 C_1 及 C_2 有零值以外的答案，因而必须

$$\frac{(H_{11} - E)}{(H_{12} - ES_{12})} = \frac{(H_{12} - ES_{12})}{(H_{22} - E)} \quad (6-28)$$

因为在这里 ψ_1 与 ψ_2 的绝对值相同， $H_{11} = H_{22}$ ，故

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES_{12})^2 \quad (6-29)$$

可得

$$H_{11} - E = H_{12} - ES_{12} \quad (6-30)$$

及

$$H_{11} - E = -(H_{12} - ES_{12}) \quad (6-31)$$

所以可得到二个 E 的答案，各用 E_+ 及 E_- 表示：

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \quad (6-32)$$

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (6-33)$$

将此 E_+ 的答案代入上面长期方程式(6-25)，则得到：

$$\frac{C_2}{C_1} = 1, \quad \text{或} \quad C_2 = C_1 \quad (6-34)$$

波函数方程 $\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 即变为:

$$\phi = C_1(\psi_1 + \psi_2) \quad (6-35)$$

再从归一化条件求得 C_1

$$\begin{aligned} \int \phi^2 d\tau &= \int C_1^2 (\psi_1 + \psi_2)^2 d\tau \\ &= C_1^2 \left[\int \psi_1^2 d\tau + \int \psi_2^2 d\tau + 2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau \right] = 1 \end{aligned}$$

即

$$C_1^2 (2 + 2S_{12}) = 1 \quad (6-36)$$

($\because \int \psi_1^2 d\tau = 1, \int \psi_2^2 d\tau = 1$), 故

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} \quad (6-37)$$

因而得到

$$\phi = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\psi_1 + \psi_2) \quad (6-38)$$

若将 E_- 的答案代入长期方程, 可求得:

$$\frac{C_2}{C_1} = -1, \quad \text{即} \quad C_2 = -C_1 \quad (6-39)$$

即

$$\phi = C_1(\psi_1 - \psi_2) \quad (6-40)$$

同样可自归一化条件 $\int \phi^2 d\tau = 1$, 求得

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} \quad (6-41)$$

则

$$\phi = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\psi_1 - \psi_2) \quad (6-42)$$

总结起来说, 海特勒-伦敦应用了 $\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 或

$$\phi = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1)$$

的变分函数, 解决薛定谔方程, 近似地得到二个答案:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\psi_1 + \psi_2) \quad \text{有能量} \quad E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\psi_1 - \psi_2) \quad \text{有能量 } E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

现在分别地来讨论 H_2 分子的能量 E_+ 及 E_- ，然后讨论它的状态函数 ψ_+ 及 ψ_- 。

6-2a H_2 分子的能量

在所得能量公式中，包括着 H_{11} , H_{12} 及 S_{12} 三项。应用线性变分法处理其他分子时，常会遇到这样的项次在对它们进行仔细分析及讨论时是有用处的。

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau$$

这项积分在 § 6-1 中 [即式 (6-9) 或式 (6-15)] 已经讨论过。亦即

$$H_{11} = 2E_H + Q$$

$$Q = \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{a_b}} \psi_b^2(2) d\tau_2 \quad (6-43)$$

其各项分别表示二核之间的斥力、二电子之间的斥力及此原子的电子与另一核之间的吸引力。总称 Q 为库伦积分^①。因为斥力与吸力大部分相互抵消，故 Q 项能量通常很小，其数值只与核距 R 有关，经积分后已知 Q 为：

$$Q = e^{-2R} \left(\frac{5}{8} + \frac{1}{R} - \frac{3}{4} R - \frac{1}{6} R^2 \right) \quad (6-44)$$

(计算见附录九)

H_{12} 积分：

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \psi_1 H \psi_2 d\tau = \int \psi_a(1) \psi_b(2) H \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau \\ &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left[\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a2}} \right) + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} \right] \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau \end{aligned} \quad (6-45)$$

^① 许多文献上称 H_{11} 为库伦积分。若把原子的能量(如 E_H)作为零，则 H_{11} 即是 Q ，二者意义就相同了。

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left[H_b + H_a + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \right. \\
&\quad \left. - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right] \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau \\
&= E_a S_{12} + E_b S_{12} + \frac{e^2 S_{12}}{R} \\
&\quad + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad - \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \times \int \frac{e^2}{r_a} \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \\
&\quad - \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \times \int \frac{e^2}{r_b} \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \quad (6-46)
\end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
H_{12} &= 2E_R S_{12} + \frac{e^2 S_{12}}{R} + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad - 2 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \int \frac{e^2}{r_a} \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \quad (6-47)
\end{aligned}$$

令

$$\begin{aligned}
J &= \frac{e^2 S_{12}}{R} + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&\quad - 2 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \int \frac{e^2}{r_a} \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \quad (6-48)
\end{aligned}$$

则

$$H_{12} = 2E_R S_{12} + J \quad (6-49)$$

将式(6-49)及式(6-16)代入 E_+ 及 E_- 的能量公式, 则

$$E_+ = 2E_R + \frac{Q+J}{1+S_{12}} \quad (6-50)$$

$$E_- = 2E_R + \frac{Q-J}{1-S_{12}} \quad (6-51)$$

其中,

$$S_{12} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 = e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)^2 \textcircled{1} \quad (6-52)$$

① 计算见附录九。

S_{12} 与 J 的数值都随核距 R 的不同而改变。一般 S 的数值很小，和 1 比较，几乎可略去不计，则 E_+ 及 E_- 公式近似地可写成：

$$E_+ \simeq 2E_H + Q + J \quad (6-53)$$

$$E_- \simeq 2E_H + Q - J \quad (6-54)$$

将此和上节应用变分函数 $\phi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 所得到的结果 $E = 2E_H + Q$ (即 $E = 2E_H - 5.7$ 千卡/克分子) 相比较，主要不同是相差一项能量 J 。根据能量 E_+ 公式计算的结果， H_2 分子的能量以核距 $R = 0.86 \text{ \AA}$ 时为最低， $E_+ = 2E_H - 72.3$ 千卡/克分子亦即电子结合能是 72.3 千卡/克分子，这与实验值 109 千卡/克分子已比较接近。从此可以看出 J 项能量是一个颇大的负值 (约为 -66 千卡/克分子)，远比库伦积分 Q 项能量 (约为 -5.7 千卡/克分子) 为大，这项能量对于 H 原子结合成 H_2 分子时起着主要的作用。计算结果表明海特勒-伦敦采用 $\phi = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1)$ 作为变分函数要比单纯采用 $\phi = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 较为满意，但亦引起一些错误的解释，有人认为这 J 项能量主要由于电子 (1) 和 (2) 的交换所引起，因而把它称为交换积分。有些研究者开始时错误地把 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 代表一种分子结构状态，而 $\psi_a(2)\psi_b(1)$ 又代表另一种结构，由于电子的交换或这二种结构的共振就产生共振能 J ，这完全是错误的。我们在上面已说过变分函数只不过是数学上的一种任意假定，毋需有物理意义。又说过 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 亦只代表二个孤立 H 原子共同存在时的总体系的波函数，并不代表真实的 H_2 分子的状态。此外电子交换这种说法亦是十分不确切的，因为我们既无法辨清哪一个是电子 (1)，哪一个是电子 (2)，而讲它们发生交换，故是毫无意义的。虽然交换积分 J 这名称亦常沿用迄今，但它只是一项数学上的积分而已，在其他方法解决波动方程时亦就可能不出现这项积分。

那末主要的是什么力使二个 H 原子结合在一起？或许只能这样说：是量子力学的力。电子在二个核周围的运动已比在单核周围 (如 H 原子中) 的运动状态发生很大的改变，二个电子同时受着二个正核电荷的吸引，而不是单独一个正核了，电子分布在二核

之间的几率要比核外其他区域(当然要指一定的核外半径而言)较大一些, 而电子的运动亦有较大的范围或自由度, 一般来说, 较大的自由度常伴着能量的降低。

以上只讨论了一个答案 E_+ , H_2 分子薛定谔方程还可能有另一答案 E_- , $E_- \approx 2E_H + Q - J$, 因为 J 的负值其绝对量要比 Q 为大, 所以处于这状态的 H_2 分子能量要比二个 H 原子为高, J 数值①亦随核距 R 而不同, 今将各核距 R 时的 E_- 及 E_+ 绘于图 6-2 以供比较。

从图中可以看出, E_- 的曲线与 E_+ 不同, 不呈现一最低点, 而能量始终高于 $2E_H$, 这表示此种分子状态是不稳定的, 称为排斥态。所以平常的 H_2 分子是处于 E_+ 状态(或 ψ_+ 的状态), 亦即是基态, 而 ψ_- 的

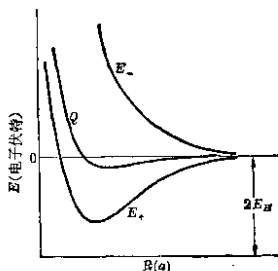


图 6-2

H_2 分子是激发态。从光谱的研究可知道处于激发态的 H_2 分子, 其二电子自旋是平行的, 而处于基态 ψ_+ 的 H_2 分子, 其二电子的自旋是相反方向的, 亦即是反向平行的。因而可以得到一点结论, 即二个 H 原子结合成稳定的 H_2 分子时, 二个电子自旋必须相反。

6-2b 电子云在 H_2 分子中的分布

现在再讨论基态及排斥态中电子云分布的情形:

$$\text{因为} \quad \psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}, \quad \psi_b(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b1}},$$

$$\psi_a(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a2}}, \quad \psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}},$$

故

$$\psi_+ = \frac{e^{-r_{a1}-r_{b2}} + e^{-r_{a2}-r_{b1}}}{\sqrt{\pi^2(2+2S_{12})}} \quad (6.55)$$

① J 数值的计算见附录十一。

$$\psi_- = \frac{e^{-r_{a1}-r_{b1}} - e^{-r_{a2}-r_{b2}}}{\sqrt{\pi^2(2-2S_{12})}} \quad (6-56)$$

根据 ψ_+^2 及 ψ_-^2 , 可以分别计算基态和排斥态的电子云在空间任何点的几率密度, 图 6-3 即表示 ψ^2 等于常数时的轨迹, 即等密度线。 ψ_+^2 或 ψ_-^2 都是圆柱形对称的, 图中线上所注的数字只表示电子云密度的相对大小。从图中可以看出, 基态电子云密度 ψ_+^2 在核间比较密集, 排斥态电子云密度 ψ_-^2 在核间则较小。通俗言之, 即二 H 原子结合成稳定的分子时, 电子云在核间发生重叠, 而在排斥态则否。

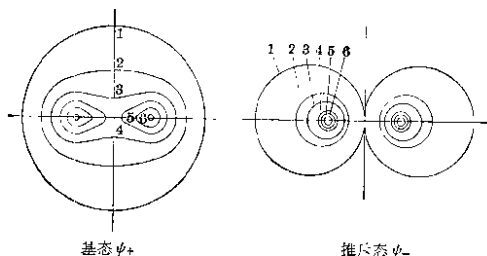


图 6-3

6-3 王守竞法

海特勒-伦敦采用了 $\phi = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_b(2)\psi_a(1)$ 作为变分函数来进行计算, 结果虽有很大改进, 但还不够满意。他所用的 $\psi_a(1)$ 及 $\psi_b(1)$... 仍是 H 原子的波函数, 如 $\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$... 等, 这是不太合理的。二个原子靠近时, 它们的电子被吸向二核, 它们的轨道应缩小在较小的范围内。由于这个收缩, 好象原子有效核电荷增加一样。我国王守竞考虑了这种因素, 并提出了一项重要的改进方法, 即对原子轨道 ψ_a 、 ψ_b 、... 等项的指数作有效核电荷 Z 的修正, 即

$$\psi_a(1) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr_{a1}} \quad (6-57)$$

对 $\psi_a(2)$ 、 $\psi_b(1)$ 、…亦是这样， Z 的数值是不能预知的，亦是变分函数中的一个参数，正如 C_1 及 C_2 一样，须用变分法求出，亦即须采用使分子能量为最低时的数值。在上式中，因在指数上乘了参数 Z ，所以在归一化因素上须乘以 $\sqrt{Z^3}$ 。王守竞利用这样三个参数的变分函数，求得二核在平衡时的 $Z=1.166$ ，平衡时的核距 $R_0=0.74 \text{ \AA}$ ，电子结合能为 86.6 千卡/克分子，与实验的 $R_0=0.74 \text{ \AA}$ 完全相符，而电子结合能亦较接近实验值。

6-4 H_2 分子变分函数的继续改进

以上所用变分函数中的原子轨道均有 e^{-Zr} 的形式，亦即所用的原子轨道始终还假定它们是球形对称的。当二原子靠拢形成分子过程中，我们可以想象电子云将会变形，亦即引起极化作用。当二原子沿 x 轴方向靠拢时，原子轨道的电子云将在 x 轴方向拉长或极化。因而形状再不完全是球形对称了，或多或少有些类似 p 电子云的样子，所以罗逊建议用

$$\psi_a(1) = C \{e^{-Zr_{a1}} + \lambda x_{a1} e^{-Zr_{a1}}\} \quad (6-58)$$

C 是归一化因数， x_{a1} 是 r_{a1} 沿 x 轴的分量。除 Z 以外， λ 又是一个新的参数。应用这样形式的原子轨道，罗逊获得如下的计算结果：

$$Z=1.17, \quad \lambda=0.10$$

$$R_0=0.74 \text{ \AA}, \quad D_0=92.6 \text{ 千卡/克分子}$$

和实验值又有进一步的接近。

后来，淮恩鲍姆建议下式作为变分函数：

$$\begin{aligned} \phi = & \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + k_1\psi_a(1)\psi_a(2) \\ & + k_2\psi_b(1)\psi_b(2) \end{aligned} \quad (6-59)$$

k_1 、 k_2 又是二个新的参数，计算结果亦稍有改进。

最后，詹姆士和库立奇认为，以上所用的波函数尚对二电子间距离 r_{12} 的影响缺乏考虑，建议波函数中应包括这一项。他们并建议用二电子的椭球形坐标表示波函数，即坐标用 λ 、 μ 及 ϕ ，其中 $\lambda = (r_a + r_b)/R$ ， $\mu = (r_a - r_b)/R$ ， ϕ 是与键轴的角度。他们采用

如 $\lambda_1^m \lambda_2^n \mu_1^j \mu_2^k r_{12}^p e^{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)}$ 各项的线性组合作为变分函数, 包括了 13 个参数, m, n, j, k, p 是整数, α 亦是常数, 注脚 1、2 是指电子 (1) 及电子 (2)。数学的计算虽然非常繁复, 但计算结果得到 H_2 分子平衡距离 $R_0 = 0.74 \text{ \AA}$, 电子结合能 $D_e = 108.3$ 千卡/克分子, 与实验值几乎完全一致。这工作并非没有意义, 它至少说明我们对 H_2 分子所假定的薛定谔方程是正确的, 同时亦表明用量子力学的近似算法处理分子结构问题亦可能得到正确结果。

此外亦可用分子轨道法来解决 H_2 分子的结构问题, 亦即采用原子轨道的线性组合作为分子轨道的变分函数。我国徐光宪^①等人曾用三中心分子轨道得到电子结合能为 93.8 千卡/克分子, 但只用了三个参变数。今将各作者应用不同变分函数对 H_2 分子计算的结果列于表 6-1, 以供比较。

表 6-1 H_2 分子结合能及平衡核距

所用变分函数类型及作者	D_e (电子伏特)	D_e (千卡/克分子)	核 距 $R_0(\text{\AA})$
海特勒-伦敦	3.14	72.3	0.87
王守竞(考虑有效核电荷)	3.16	86.6	0.74
罗逊(有效核电荷+极化)	4.02	92.6	0.74
淮恩鲍姆(考虑离子项)	3.22	74.3	0.88
淮恩鲍姆(离子项+有效核电荷)	4.00	92.2	0.75
詹姆斯和库立奇(包括 r_{12} 项)	4.70	108.3	0.74
苟尔逊分子轨道法			
$\{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\}$	2.68		0.85
苟尔逊分子轨道法+有效核电荷	3.47		0.732
分子轨道法(用自洽势场)	3.60		0.74
徐光宪、谭曾振及三之朴			
三中心分子轨道	3.598		0.74
移动双中心分子轨道	3.577		0.74
徐光宪和方匡光			
分子轨道构型迭加法	4.08		0.74
实验值	4.72		0.74

① 化学学报 **21**, 103 (1955)。

6.5 自旋及泡利原理

从上述 H_2 分子结构的研究, 可知电子自旋状态在分子结构及化学键问题中, 亦同原子结构中一样重要. 电子自旋的量子化, 对于原子及分子来说同样适用. 自旋量子数 m_s 有 $\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 二种, 分子中电子的运动除绕核运动外还包括电子自旋运动. 不过上面讨论 H_2 分子时只讨论了前者. 电子轨道运动状态是轨道坐标的函数, 今用 $\psi(M)$ 表示之, 自旋运动状态可说是自旋坐标 ω 的函数, 今用 $\sigma(\omega)$ 表示之. 一个电子运动的完全函数应是轨道坐标及自旋坐标的函数: $\psi(M, \omega)$. 但若略去轨道运动及自旋运动间的相互作用, 即假定此二种运动是独立的, 则一个电子运动的完全函数可认为是 $\psi(M)$ 及 $\sigma(\omega)$ 的乘积, 即

$$\psi(M, \omega) \cong \psi(M)\sigma(\omega) \quad (6-60)$$

在以前各章节的讨论中, 只考虑了电子的轨道运动, 这是不完全的. 对于二个电子运动的体系运动, 状态函数, 就应是二个电子的轨道坐标及自旋坐标的函数: $\psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2)$, 亦可近似地用下式表示.

$$\psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2) = \psi(M_1, M_2)\sigma(\omega_1, \omega_2) \quad (6-61)$$

泡利原理 在未讨论此等完全函数之前, 先来看看泡利自旋函数原理. 对原子或分子中的电子运动来说, 泡利原理是: 不允许有二个电子可有完全相同的量子情态, 亦即没有二个电子可占有完全相同的量子数. 这原理对原子及分子结构的确定很有用处. 例如有相同量子数 n, l, m 的轨道最多只能容许二个电子, 一个自旋量子数 $m_s = \frac{1}{2}$, 另一个是 $-\frac{1}{2}$, 这样 n, l, m, m_s 四个量子数才不致完全相同. 若容纳三个电子, 则必有二个电子会有完全相同的四个量子数. 这样一来就确定了原子电子层 K, L, M, \dots 各层最多的电子数为 $2 \times 1^2, 2 \times 2^2, 2 \times 3^2, \dots, 2 \times n^2$ (n 为每层相应的轨道数). 泡利原理的应用还不只如此, 它还有助于状态函数的确定. 此原理的根据实际上是二个电子的不可识别性, 是量子力

学原理的必然结果。为什么这样说呢？因为根据量子力学基本原理：体系的状态函数的模方 $|\psi|^2$ 表示几率密度。若今有二个电子，其运动完全波函数为 $\psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2)$ ，简写为 $\psi(1, 2)$ ；1 表示第一电子的轨道坐标 M_1 及自旋坐标 ω_1 ，2 表示第二电子的轨道坐标 M_2 及自旋坐标 ω_2 。则在微体积 $d\tau_1$ 中找到电子 1 而同时在微体积 $d\tau_2$ 中找到电子 2 的几率 dP 为：

$$dP = |\psi(1, 2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (6-62)$$

若将电子 1 及电子 2 的坐标交换一下，其状态函数即为 $\psi(2, 1)$ ，则

$$dP' = |\psi(2, 1)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \quad (6-63)$$

即表示第一电子在 $d\tau_1$ ，第二电子在 $d\tau_2$ 内同时出现的几率。因为此等电子完全相同，我们根本无法识辨。故上面二种出现的几率应完全相同，即 $dP = dP'$ 或

$$|\psi(1, 2)|^2 = |\psi(2, 1)|^2 \quad (6-64)$$

要符合这关系，只有二种可能即

$$\psi(1, 2) = \psi(2, 1) \quad (6-65)$$

或

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1) \quad (6-66)$$

第一种情况，二个电子的坐标（包括轨道坐标及自旋坐标）互换后，状态函数不变，这种函数称为对称函数。后一种情况，二电子坐标互换 ψ 的绝对值不变，但只改变了符号，这种函数称为反对称函数。假若二粒子互换后， ψ 的绝对值亦改变，那就是不对称。所以根据量子力学原理多微粒体系的完全波函数只有对称及反对称二种。现在知道对于电子的交换来说， ψ 是反对称的。泡利原理有这样一句话：多微粒体系的完全状态函数，对于二个自旋量子数为半整数的微粒（如电子，质子，中子）交换坐标（包括轨道坐标及自旋坐标）来说，必须是反对称的。这是泡利原理的量子力学表示法。根据这个表示法很容易推论得出原子中的任何二电子不可能有完全相同的运动状态。

例如氢原子有 2 个电子，其状态可近似地用 $\psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1)$ $\psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2)$ 表示， $\psi_1(M_1)$ 、 $\sigma_1(\omega_1)$ 表示第一电子的轨道函数及

自旋函数; $\psi_2(M_2), \sigma_2(\omega_2)$ 表示第 2 电子的轨道函数及自旋函数. 二个电子的坐标交换一下, $\psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2)\psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1)$ 当然亦可表示氦的状态. 因此, 这二函数的如下线性组合亦是氦的波动方程的解.

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2) \\ & - \psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2)\psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1) \end{aligned} \quad (6-67)$$

用此 ψ 来表示氦原子的状态是符合反对称条件的. 因为若把第 1 及第 2 电子交换一下, 所得的 ψ' 为:

$$\begin{aligned} \psi' = & \psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1)\psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2) \\ & - \psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2)\psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1) = -\psi \end{aligned} \quad (6-68)$$

亦即交换后的状态函数 ψ' , 与交换前绝对值相同, 而符号相反.

我们若以量子数 n, l, m 代替轨道坐标 M 来描述轨道状态 (这当然亦是可行的. 因轨道运动可说是 x, y, z 的函数, 亦可说是 n, l, m 的函数), 以自旋量子数 m_s 代替自旋坐标 ω , 则式 (6-67) 可写成:

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_1(n_1, l_1, m_1)\sigma_1(m_{s_1})\psi_2(n_2, l_2, m_2)\sigma_2(m_{s_2}) \\ & - \psi_1(n_2, l_2, m_2)\sigma_1(m_{s_1})\psi_2(n_1, l_1, m_1)\sigma_2(m_{s_2}) \end{aligned} \quad (6-69)$$

此即根据泡利原理所写的氦原子的完全状态函数.

若量子数 n_1, l_1, m_1, m_{s_1} 和 n_2, l_2, m_2 及 m_{s_2} 间有任何一个不相同, ψ 就不会等于零, 而有一定的数值. 但当此二电子的量子态完全等同时, 如 $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2, m_{s_1} = m_{s_2}$, 则式 (6-69) 变成:

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_1(n_1, l_1, m_1)\sigma_1(m_{s_1})\psi_2(n_1, l_1, m_1)\sigma_2(m_{s_2}) \\ & - \psi_1(n_1, l_1, m_1)\sigma_1(m_{s_1})\psi_2(n_1, l_1, m_1)\sigma_2(m_{s_1}) = 0 \end{aligned} \quad (6-70)$$

$\psi = 0$, 这当然不是体系的状态. 从这示例中可以看出, “完全函数对电子交换应是反对称”这种说法和“二个电子不能有完全相同量子数”的讲法都可用来表示泡利原理.

我们亦可将上述氦原子的状态函数式 (6-67) 写成如下的行列式:

$$\psi = C \begin{vmatrix} \psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1) & \psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1) \\ \psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2) & \psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2) \end{vmatrix} \quad (6-71)$$

把它推广到含 N 个电子的体系:

$$\begin{aligned} & \psi(M_1, \omega_1, \dots, M_N, \omega_N) \\ &= C \begin{vmatrix} \psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1) & \psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1) & \dots & \psi_N(M_1)\sigma_N(\omega_1) \\ \psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2) & \psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2) & \dots & \psi_N(M_2)\sigma_N(\omega_2) \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ \psi_1(M_N)\sigma_1(\omega_N) & \psi_2(M_N)\sigma_2(\omega_N) & \dots & \psi_N(M_N)\sigma_N(\omega_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (6-72)$$

其中 C 为归一化因子,

将此行列式展开时, $\psi(M_1, \omega_1, \dots, M_N, \omega_N)$ 就包含了 $\psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2)\psi_3(M_3)\sigma_3(\omega_3)\dots$ 这样的项次, 但没有 $\psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1)\dots$ 这样的项次, 这就说明不可能有第一电子及第二电子都占据同一量子态 $\psi(M_1)\sigma(\omega_1)$. 假若要使 $\psi(M_1, \omega_1, \dots, M_N, \omega_N)$ 中包含 $\psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1)\dots$ 这样的项次, 势必行列式中要添加一行完全相同的行列, 如:

$$\psi(M_1, \omega_1, \dots, M_N, \omega_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1) & \psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1) & \dots \\ \psi_1(M_1)\sigma_1(\omega_1) & \psi_2(M_1)\sigma_2(\omega_1) & \dots \\ \psi_1(M_2)\sigma_1(\omega_2) & \psi_2(M_2)\sigma_2(\omega_2) & \dots \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots \end{vmatrix} \quad (6-73)$$

但我们熟知, 行列式中若有二行相同时, 则整个行列式将变为零, 亦即 $\psi(M_1, \omega_1, \dots, M_N, \omega_N) = 0$, 这当然不是体系应有的状态.

泡利原理在寻求多电子体系的状态时有很重要的价值. 它不仅可以帮助确定状态函数中的项次哪些是允许的, 哪些是不允许的, 并且有时亦可帮助确定那些允许项次的系数. 例如我们对氢分子选用如下的变分函数作为它的轨道函数:

$$\psi(M_1, M_2) = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1) \quad (6-74)$$

则其完全波函数 ψ 尚应包括自旋函数 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$, 即:

$$\psi = \{C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1)\}\sigma(\omega_1, \omega_2) \quad (6-75)$$

根据上面所述, ψ 只有对称及反对称二种可能. 要这样, 轨道函数 $\psi(M_1, M_2)$ 及自旋函数 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 亦需限于对称或反对称二类.

(1) 要轨道函数对称或反对称, 则式(6-74)中的 C_1 及 C_2 二系数的比值只有 1 或 -1 才可能, 即

$$\psi(M_1, M_2) = C_1\{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\} \quad (6-76)$$

或

$$\psi'(M_1, M_2) = C_1\{\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\} \quad (6-77)$$

前者属于对称, 二个电子坐标交换一下, $\psi(M_1, M_2)$ 的值不变. 后者属于反对称. 假若 $|C_1| \neq |C_2|$, 则把下式

$$\psi''(M_1, M_2) = C_1\psi_a(1)\psi_b(2) + C_2\psi_a(2)\psi_b(1) \quad (6-78)$$

中电子坐标交换后, 或为 $C_1\psi_a(2)\psi_b(1) + C_2\psi_a(1)\psi_b(2)$, 所得的绝对值就与原先 $\psi''(M_1, M_2)$ 不同了. 这就是不对称(既非对称又非反对称). 这和微粒的不可区别性原理相违背. 利用上面原理所决定的关系式(6-76)、(6-77)和利用变分法所求得的结果相同, $\psi(M_1, M_2)$ 即基态 H_2 分子的 ψ_+ , $\psi'(M_1, M_2)$ 即是激发态 H_2 的 ψ_- [参见式(6-35)及式(6-40)], 简便多了.

(2) 要使自旋函数 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 具有对称或反对称性, 则 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 亦有一定的限制. 若用 α 及 β 分别表示电子的二种自旋状态 $m_s = \frac{1}{2}$, $m_s = -\frac{1}{2}$. 电子 1 的自旋函数不属于 $\alpha(1)$, 就属于 $\beta(1)$. $\alpha(2)$ 及 $\beta(2)$ 表示电子 2 的二种可能的自旋函数. 体系(指氢分子)的自旋函数 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$, 近似地可认为是每一电子自旋函数的乘积, 则 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 可能有如下几种组合:

$$\sigma(\omega_1, \omega_2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad (6-79)$$

$$\sigma'(\omega_1, \omega_2) = \beta(1)\beta(2) \quad (6-80)$$

$$\sigma''(\omega_1, \omega_2) = \alpha(1)\beta(2) \quad (6-81)$$

$$\sigma'''(\omega_1, \omega_2) = \beta(1)\alpha(2) \quad (6-82)$$

但把二电子交换一下, 就可发现: $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 及 $\sigma'(\omega_1, \omega_2)$ 是对称函数是允许的. 但 $\sigma''(\omega_1, \omega_2)$ 及 $\sigma'''(\omega_1, \omega_2)$ 却是非对称的(例如对 σ'' , 交换后变成 $\alpha(2)\beta(1)$, 这与原先的 $\alpha(1)\beta(2)$ 就不同了), 是不允许的. 所以必须把 σ'' 及 σ''' 线性组合起来, 使它们成为对称或

反对称。这样的组合只有下面二种可能,即

$$\sigma^*(\omega_1, \omega_2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \quad (6-83)$$

$$\sigma^{**}(\omega_1, \omega_2) = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad (6-84)$$

$\sigma^*(\omega_1, \omega_2)$ 是对称函数, σ^{**} 是反对称函数。所以总结起来说, 二个电子体系的自旋函数共有如下四种:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{对称} \left\{ \begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2) & M_s = \sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \\ \beta(1)\beta(2) & M_s = \sum m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1 \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) & M_s = \sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \end{array} \right\} s=1 \\ \text{反对称} \left\{ \begin{array}{ll} \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) & M_s = \sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \end{array} \right\} s=0 \end{array} \right\} \quad (6-85)$$

其中三种是对称的, 二个电子的总自旋量子数 $s=1$, 即二个电子的自旋平行。对氢分子来说这三种对称自旋函数的任一种均可与反对称轨道函数 ψ_- 即

$$\psi(M_1, M_2) = C_{11} \{ \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \}$$

相结合, 构成总的反对称函数。这就相当于氢分子的排斥态(排斥态是 H_2 光谱中的 $^3\Sigma$ 态)。

其中一种是反对称的, 二个电子的总自旋量子数 $s=0$, 即二个电子的自旋反平行。将此反对称自旋函数与 H_2 分子的对称轨道函数 ψ_+ 组合起来, 即成为基态分子的总函数(相当于光谱中的 $^1\Sigma$ 状态。参见 § 5-3 及 § 7-5)。

因为同种类的微粒都是不可区别的, 所以泡利原理不仅适用于电子, 对于其他自旋量子数为半整数的粒子如质子, 中子等亦是适用的。完全波函数对于它们空间坐标和自旋的交换, 必须是反对称。不过对于交换体系中任何二个自旋量子数为整数或零的粒子(如 α 粒子, 光子)的坐标和自旋来说, 却必须是对称的。这是一般化叙述的泡利原理。

泡利原理还可用来解释洪特第一规则。体系中二个自旋平行

的电子分别处于等价轨道时，体系的能量要比二个反相自旋的电子同处于一个轨道时为低。若不考虑“轨道运动”和自旋运动的影响，双电子体系的波函数可写成：

$$\psi = \psi(M_1, M_2) \sigma(\omega_1, \omega_2)$$

$\psi(M_1, M_2)$ 为轨道函数； $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 是自旋运动函数； $M_1, M_2, \omega_1, \omega_2$ 分别表示二电子的轨道坐标及自旋坐标。根据泡利原理，体系的 ψ 应是反对称函数。若二电子自旋平行，则上述的自旋函数 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 必是对称函数。要使 $\psi(M_1, M_2)$ 和 $\sigma(\omega_1, \omega_2)$ 的乘积 ψ 是反对称，必须要求轨道函数 $\psi(M_1, M_2)$ 是反对称的。意即调换二电子坐标 M_1, M_2 时， $\psi(M_1, M_2)$ 将改变其符号，但不改变其数值，即

$$\psi(M_1, M_2) = -\psi(M_2, M_1)$$

当二电子非常靠近，即二电子的坐标位置几乎等同时，即 $M_1 \approx M_2$ 时，体系的状态既可用 $\psi(M_1, M_2)$ 表示，亦可用 $\psi(M_2, M_1)$ 表示，二者应无区别，即

$$\psi(M_1, M_2) = \psi(M_2, M_1)$$

当 $M_1 \approx M_2$ 时，要同时满足这二关系式，只有

$$\psi(M_1, M_2) \approx 0 \quad \text{或} \quad \psi^2(M_1, M_2) = 0$$

这表示二电子靠近的几率很小，二个平行的电子互相规避，这样就降低了它们相互间的静电排斥能，从而使体系有较低的能量。

6-6 核自旋

要全面地研究一个分子结构或完全地确定分子的状态，我们除研究其中电子的轨道运动、电子自旋外，尚需考虑原子核振动，整个分子的转动及原子核的自旋。有许多原子核是有自旋运动的，且其自旋角动量亦是量子化的。所连系的自旋量子数有的是整数（如 ${}_3\text{Li}^7$ 为 1， ${}_7\text{N}^{14}$ 亦为 1），有的是半整数（如 ${}_9\text{F}^{19}$ 是 $\frac{1}{2}$ ， ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ 是 $\frac{3}{2}$ 等等）。亦有一些核是不自旋的，其自旋量子数为 0，如 ${}_6\text{C}^{12}$ 、 ${}_2\text{He}^4$ 等等。质子的自旋状态与电子类似。其自旋量

子数为 $\frac{1}{2}$, 沿 z 轴的分量有 $\frac{1}{2}$ 及 $-\frac{1}{2}$ 二种, 亦可以用 α 及 β 来表示其自旋状态。由于核自旋的存在, 分子亦有相应的自旋状态函数。例如氢分子有二个质子, 各有自旋运动, 它们的自旋亦可以是反平行的, 亦可以是平行的。因而氢分子就有二类: 一类是二核自旋方向相反, 称为仲氢; 另一类是二核自旋方向相同, 称为正氢。它们的自旋函数亦正如二电子的情况一样, 可用如下函数来表示:

正氢核自旋函数

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \end{cases} \quad (6-86)$$

仲氢核自旋函数

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \quad (6-87)$$

分子既包括电子运动、自旋、核振动、分子转动及核自旋, 则分子的完全波函数应包含这些运动。若近似地认为这五种运动互不依赖, 则分子状态的完全函数 ψ 可用代表这几种运动的函数之乘积来表示。

$\psi(M)$ = 电子-轨道运动的状态函数

$\sigma(\omega)$ = 电子自旋运动的状态函数

$\psi_{\text{振}}$ = 原子振动的状态函数

$\psi_{\text{转}}$ = 分子转动的状态函数

$\sigma_{\text{核}}$ = 核自旋运动的状态函数

则分子的完全函数 ψ 应是

$$\psi = \psi(M)\sigma(\omega)\psi_{\text{振}}\psi_{\text{转}}\sigma_{\text{核}} \quad (6-88)$$

对于氢分子来说, 亦应该是这样。所以上节所说的 $\psi(M)\sigma(\omega)$ 实际上还不是氢分子的真正完全函数。不过对于二个电子的交换来说, 对于 $\psi_{\text{振}}$ 、 $\psi_{\text{转}}$ 及 $\sigma_{\text{核}}$ 函数不受影响, 起作用的只是 $\psi(M)$ 及 $\sigma(\omega)$ 。这是因为只有这二项描述电子的运动。泡利原则对电子的交换来说, 完全函数 ψ 必须反对称。那末 $\psi(M)\sigma(\omega)$ 必须反对称 (因为电子的交换并不会改变 $\psi_{\text{振}}$ 、 $\psi_{\text{转}}$ 及 $\sigma_{\text{核}}$ 函数), 所以我们就把 $\psi(M)\sigma(\omega)$ 暂认为是完全函数来讨论。但泡利原理的应用不只限

于电子的交换。在讨论核的交换时，那就必须考虑真正的完全波函数 ψ 。

泡利原理对于分子的各种运动状态的确定有很大用处。这原理说：二个质子交换时，分子的完全函数也应该是反对称的。我们现在来看基态氢分子的各种运动的状态函数，以及质子交换时对它们的影响。

(1) 电子轨道运动函数 $\psi(M) = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)$ ，当质子 a 及 b 交换后，此函数就变成 $\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2)$ ，与原先 $\psi(M)$ 完全相同，所以这函数对核的交换来说是对称的；

(2) 电子自旋函数 $\sigma(\omega)$ 与核无关，不会因核的交换而改变，故交换前后仍是 $\sigma(\omega)$ ，亦可认为它始终保持对称；

(3) 对于各种振动状态，二核的交换不会影响二核间的距离，故亦不会改变振动函数 $\psi_{\text{振}}$ ，亦即 $\psi_{\text{振}}$ 是对称的；

(4) 分子的转动函数 $\psi_{\text{转}}$ ，可能是对称，亦可能是反对称。我们知道，双原子分子的转动函数，决定于转动量子数 J 。解决转动的波动方程时可以证明一点，即转动量子数 J 若为奇数（如 $J=1, 3, 5, 7, \dots$ ）时 $\psi_{\text{转}}$ 对二核的交换来说是反对称的，而当 $J=0, 2, 4, 6, \dots$ 等偶数时， $\psi_{\text{转}}$ 却不会因核的交换而改变其数值及符号，故是对称的。所以 $\psi_{\text{转}}$ 是否是对称或反对称，则需看分子所处的转动能阶或转动量子数。

(5) 核自旋函数 $\sigma_{\text{核}}$ 亦有二种可能：对称或反对称，根据上而所述，对于基态氢分子来说

$$\psi = \psi(M)\sigma(\omega)\psi_{\text{振}}\psi_{\text{转}}\sigma_{\text{核}}$$

其中 $\psi(M)$ 、 $\sigma(\omega)$ 及 $\psi_{\text{振}}$ 都是肯定对称的，而 $\psi_{\text{转}}$ 及 $\sigma_{\text{核}}$ 的对称性不能肯定。这时就需用到泡利原理：完全波函数 ψ 必须是反对称（对二核交换来说）。那末只有二种可能：

① 核自旋函数 $\sigma_{\text{核}}$ 若为反对称（如仲氢分子），则 $\psi_{\text{转}}$ 必须是对称，因为当二核交换时 $\sigma_{\text{核}}$ 变成 $-\sigma_{\text{核}}$ ， $\psi_{\text{转}}$ 保持不变， $\psi(M)$ 、 $\sigma(\omega)$ 及 $\psi_{\text{振}}$ 都保持不变（它们都是对称函数），故

$$\psi(M)\sigma(\omega)\psi_{\text{振}}\psi_{\text{转}}(-\sigma_{\text{核}}) = -\psi$$

这样就符合完全波函数反对称的条件。

② 若自旋函数 $\sigma_{\text{核}}$ 为对称(如正氢分子), 则二核交换时, $\sigma_{\text{核}}$ 不改变符号, 则 $\psi_{\text{转}}$ 必须改变符号才能使完全函数 ψ 改变符号(即反对称)。交换后

$$\psi(M)\sigma(\omega)\psi_{\text{转}}(-\psi_{\text{转}})\sigma_{\text{核}} = -\psi$$

所以正氢分子的转动函数 $\psi_{\text{转}}$ 必须是反对称的, 而仲氢分子的转动函数必须是对称的。泡利原理帮助我们确定了这二种分子的转动状态, 并在相当程度上确定了某些性质。正氢分子有反对称的转动函数, 这就表明它们的转动量子数为 1、3、5、7、9、…。仲氢分子有对称的转动函数, 它们所处的转动能阶为 0、2、4、6、8、…。我们知道, 双原子分子的转动能量 E_J (参见 § 3-1a) 为:

$$E_J = J(J+1)B \quad \left(B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad I = \text{转动惯量} \right).$$

因而正氢分子所处能阶的能量 E_J 为:

$$\begin{array}{cccccc} J = & 1 & 3 & 5 & 7 & 9 & \dots \\ E_J = & 2B & 12B & 30B & 56B & 90B & \dots \end{array}$$

而仲氢分子的能阶为:

$$\begin{array}{cccccc} J = & 0 & 2 & 4 & 6 & 8 & \dots \\ E_J = & 0 & 6B & 20B & 42B & 72B & \dots \end{array}$$

由此可知正氢分子受热若从能阶 1, 跳到能阶 3, 吸热为 $10B$, 而仲氢从最低能阶 0 跳到 2, 吸热为 $6B$ 。所以这二种氢分子的热容量就有所不同, 与比热有关的各种性质如导热性等亦随之不同, 理论的预见性亦完全从实验获得证实。

在常温下, 正氢分子和仲氢分子各有相等的几率, 分别占据奇数及偶数转动能阶, 但不能忘记正氢分子的核自旋是反向平行的, 有 $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$ 及 $\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$ 三种情态, 而仲氢分子的核自旋平行只有 $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$ 一种情态, 因而分子处于正氢状态的几率就要比处于仲氢状态的几率大三倍。所以在室温下氢通常是一种平衡的混合物, 约含有 25% 的仲氢及 75% 的正氢分子。

第 七 章

电子配对法和分子轨道法要点

7-1 电子配对法

对于一般分子来说, 它们的结构要比 H_2 分子复杂得多, 定量的计算也要困难得多, 因此不得不更多地依赖于近似方法. 处理分子结构问题的近似法中最常用的有二种, 即电子配对法和分子轨道法. 但在数学运算上常用到变分法.

电子配对法可说是海特勒-伦敦处理 H_2 问题所得结果的推广, 其基本假定如下:

(1) 在 H_2 分子处理中, 发现只有二个电子自旋相反才能构成稳定的分子, 此等电子称为配对或偶合. 推广到其他原子的结合, 则可这样说, 若 a 、 b 二原子各有一个未配对的电子, 且自旋相反, 则可互相配对构成一个共价键, 若各有几个未配对电子, 则能形成几个共价键(或多价键).

若 ψ_a 和 ψ_b 代表构成某键的二原子轨道, 则可用

$$\begin{aligned}\phi = & c_1\{\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\} \\ & + c_2\psi_a(1)\psi_a(2) + c_3\psi_b(1)\psi_b(2)\end{aligned}\quad (7-1)$$

作为变分函数. 求得的 ϕ 即代表此共价键的波函数. 因为在电子配对法中只考虑价电子的运动状态, 所以薛定谔方程并不表示整个分子的状态, 而只代表某键的状态. 与 ϕ 相应的能量 E 亦只代表此键中二电子的结合能. 若 $E = E_a + E_b + \alpha$, 此 α 即可认为是键能. 分子的总能量近似地等于各共价键键能之总和, 此即键能加和性原则.

把键函数 ϕ 与 H_2 分子的 $\psi = c_1[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$ 相比, 可知这个变分函数 ϕ 的假定亦是由 H_2 分子推广的. 若考虑到 a 、 b 二原子可能并不等同, 则由于元素负电性的不同或键的极性, 电子云可能偏向于 a 原子或 b 原子, 所以引入 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 及

$\psi_b(1)\psi_b(2)$ 二项,以增加某原子周围电子云的比重。若 a 原子的负电性远较 b 原子为大,电子云偏向 a 核,则 $\psi_a(1)\psi_a(2)$ 的参数 $c_2 \gg c_3$ ($\psi_b(1)\psi_b(2)$ 的参数), c_3 这一项则可略去不计。这些参数同样可用变分法求得。

(2) 一个电子与另一个电子配对后,就不能再与第三个电子配对。例如两个 Cl 原子各有一未成对电子,由于电子配对而化合成 Cl_2 后,再不能与另一个 Cl 原子化合成 Cl_3 分子。这就是共价键的饱和性。

(3) 电子云最大重叠原理: 在 H_2 分子处理中知道,当二个氢原子化合时,电子云较密集在二核之间,这意味着电子云的重迭。这对其他原子化合时亦可适用。我们可以这样说: 电子云重叠愈多,键能愈大,共价键愈牢固。共价键的能量 $E = E_a + E_b + \alpha$, 电子结合能(近似说来即是键能) α 包括库伦积分 Q 及交换积分 J , 而主要由 J 决定。

$$J = \frac{e^2 s_{12}}{R} - 2 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \int \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 \\ + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$\text{其中} \quad s_{12} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau \\ = \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau \cdot \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2$$

从式中可看出, J 项能量的大小与 $\psi_a \psi_b$ 数值密切相关。简单来说它与 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 的大小相平行。亦即重叠积分 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 较大时, J 亦较大。我们希望 J 有较大的数值(指绝对值), 即希望那些 ψ_a 及 ψ_b 同时都有较大值的区域要愈大。这就意味着电子云重叠愈多愈好。若在空间, ψ_a 虽大, 而 ψ_b 却很小, 或 ψ_b 颇大而 ψ_a 很小(即电子云不很重迭), $\psi_a \psi_b$ 或 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 就不可能有较大的数值, 对于这点在 § 7-3 中还要加以讨论。

根据电子云最大重叠原理, 就可得到如下几点推论:

(1) 共价键有一定的方向性。因为原子轨道中除 s 电子云是球形对称外，其他电子云都在一定的方向上为最大。例如 p 电子分布在 x 、 y 、 z 三轴方向，因而除了二个原子都是以 s 电子化合外 (s 电子云在任何方向都可获得最大重叠)，其他 s 电子与 p 电子， p 电子与 p 电子的结合，要达到电子云的最大重叠，亦只有在 x 、 y 、 z 三轴的方向上。因而形成的共价键就有一定的方向。键与键之间有一定的键角。例如 H_2S 分子有 92° 的键角主要由于 S 原子用来化合的二个未配对 p 电子云间有 90° 夹角的缘故。

(2) 电子云最大重叠原理的第二个推论是，不同的原子轨道有不同的成键能力。因为电子云的重叠既要发生在电子云最多的方向上，亦即 ψ^2 或 ψ 最大的方向。可见 ψ 的最大值愈大，亦即电子云伸展得愈长时，与另一原子电子云的重叠程度将愈大，所构成的共价键愈牢固。不同原子轨道有不同的 ψ 最大值，其 ψ 的最大值则可用来衡量其成键的能力。

例如 ns 电子云的 ψ_{n00} 为：

$$\psi_{n00} = R(r) \cdot \Theta \cdot \Phi = R \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = k \quad (\text{令它等于 } k \text{ 值}) \quad (7-2)$$

np 电子云的 ψ_{n10} 为：

$$\psi_{n10} = R(r) \cdot \Theta \cdot \Phi = R \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \sqrt{3} k \cos \theta \quad (7-3)$$

其最大值在 Z 轴方向 (即 $\cos \theta = 1$) 为：

$$\psi_{n10} = \sqrt{3} k \quad (7-4)$$

nd 电子云的 ψ_{n20} 为：

$$\psi_{n20} = R \left[\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = \frac{\sqrt{5}}{2} k (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (7-5)$$

其最大值在 Z 轴方向 (即 $\cos \theta = 1$) 为：

$$\psi_{n20} = \sqrt{5} k \quad (7-6)$$

因此 s 、 p 、 d 电子的 ψ 最大值之比为

$$k : \sqrt{3} k : \sqrt{5} k = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{5}$$

这就可说三者之中,成键能力以 d 最大,比 s 大 $\sqrt{5}$ 倍, p 次之,比 s 大 $\sqrt{3}$ 倍。我们可用如下通式,概括 $\psi_s=k$, $\psi_p=\sqrt{3}k$ 及 $\psi_d=\sqrt{5}k$ 即

$$\psi = f k \quad (7-7)$$

f 即称为该原子轨道的成键能力。

$$\left. \begin{array}{l} s \text{ 电子的成键能力 } f_s = 1 \\ p \text{ 电子的成键能力 } f_p = \sqrt{3} \\ d \text{ 电子的成键能力 } f_d = \sqrt{5} \\ f \text{ 电子的成键能力 } f_f = \sqrt{7} \end{array} \right\} \quad (7-8)$$

我们知道属于同一周期的单质分子 Li_2 和 F_2 , 前者主要是 $s-s$ 电子偶合, 后者以 $p-p$ 电子偶合。 $Li-Li$ 的键能是 26 千卡/克分子, 要较 $F-F$ 的键能 35 千卡弱。 同样地 $Rb-Rb$ 的键能 (10.8 千卡/克分子) 小于 $I-I$ 的键能 (35 千卡/克分子)。

7-2 分子轨道法

处理分子结构问题的另一近似方法为分子轨道法。它的出发点和电子配对法不同。电子配对法认为分子是由原子构成, 其形成的过程是电子配对。分子轨道法亦不能否定分子是由原子构成。但它却认为分子形成的过程可假定若干原子核先按一定的空间配置排列起来, 然后把电子逐一加到由原子核和先加入的电子组成的自洽势场中, 构成整体的分子。亦可以认为分子中的电子是沿着一个多核周围的分子轨道中运动。其情形正如原子中的电子在原子轨道中运动相似。所以电子配对法可说是 H_2 分子处理方法的推广, 分子轨道法却好象原子结构处理方法的推广。更确当一点的说是 H_2^+ 处理方法的推广。因为在氢分子离子 H_2^+ 中就有一对核存在, 电子是处在分子轨道中。

分子轨道法的基本要点:

(1) 分子中每一电子的状态可用一波函数 ψ 来描述, ψ 称为该电子的分子轨道函数或简称为分子轨道, $\psi^2 d\tau$ 表示此电子在微体积 $d\tau$ 中的几率, 每个 ψ 亦有它的量子数, 与它的能量及电子云

形状有关。

(2) 每分子轨道 ψ_i 有它相应的能量 E_i , E_i 近似地代表在该轨道上的电子电离时所需要的能量(即电离势)。分子的总能量可认为是被电子所占据的分子轨道能量之总和, 再加以电子彼此排斥能的校正。粗略地计算, 若把后者略去不计, 则分子能量 E 是:

$$E = \sum n_i E_i \quad (7-9)$$

n_i 是 ψ_i 轨道上的电子数。

(3) 亦服从泡利原理, 即每个分子轨道上最多只能容纳二个电子, 且自旋相反。因而 n_i 最多是 2。

(4) 在不违背泡利原则下, 分子中的电子将尽先占有能量最低的轨道。

(5) 每一分子轨道可认为是由原子轨道融合而成。可用原子轨道的线性组合来表示分子轨道 ψ 。例如 a 、 b 二原子的原子轨道各为 ψ_a 及 ψ_b , 则分子轨道 ψ 是:

$$\psi = c_1 \psi_a + c_2 \psi_b \quad (7-10)$$

或

$$\psi = c_1 (\psi_a + \lambda \psi_b) \quad (7-11)$$

λ 为二参数之比值, 即 $\lambda = \frac{c_2}{c_1}$, 若把归一化系数 c_1 略去或不写, 则

$$\psi = \psi_a + \lambda \psi_b \quad (7-12)$$

上述公式是分子轨道法很重要的基本公式。因为它就是分子轨道法用来解决薛定谔方程的变分函数。分子轨道法与电子配对法最显著的不同点, 就是 ψ 所代表的意义及所用的变分函数或 ψ 不同。例如对于 H_2 分子, 电子配对法所用的 ψ 表示 H-H 共价键中二个电子的运动状态, ψ 用 $c_1 \psi_a(1) \psi_b(2) + c_2 \psi_a(2) \psi_b(1)$ 来表示。而分子轨道法对于 H_2 分子, ψ 用 $c_1 \psi_a + c_2 \psi_b$ 表示, 对电子 1 及电子 2 都是如此^①。 ψ 代表分子轨道函数。电子配对法中与 ψ 相应的能量 E 减去二原子的能量即是电子结合能, 分子轨道中与 ψ 相应的能量减去原子轨道的能量即近似地表示 1 个电子的结合能。若有二个电子配对, 则只需乘以 2 再减二电子间的排斥能, 就

① H_2 分子的总状态函数 $\Phi = (c_1 \psi_a + c_2 \psi_b)(c_1 \psi_a + c_2 \psi_b)$ 。

为二电子的结合能。

原则上说分子轨道法是要将二原子所有的原子轨道拿出来组成分子轨道，然后逐一把电子填充上去，这只有对很简单的原子才有可能，对于较复杂的原子或数个原子构成多原子分子时，为处理方便起见，亦常只考虑各原子的价电子，即以 a 原子的某未配对电子之原子轨道 ψ_a 和 b 原子的未配对电子的原子轨道 ψ_b ，用来构成分子轨道。而二电子又须配对，这样一来，分子轨道法和电子配对法除上述不同点之外，基本上就没有多大差别。

(6) 分子轨道亦可由二个以上原子的原子轨道 $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots$ 组成，

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b + c_3\psi_c + \dots \quad (7-13)$$

这就是通常的多中心分子轨道，即分子轨道包含数核。这和上面的二中心(如 a 及 b)的分子轨道不同，电子的运动不限于 a 、 b 二核或 b 、 c 二核之间，亦即 a - b 键上的电子云和 b - c 键上的电子云是互相沟通，或不能完全分开的。这样的分子轨道亦常称为不定位的分子轨道(虽然这名称不太合适)。这与电子云主要固定在某键(二中心)上的分子轨道有区别。相对于前者，后者常称为定位的分子轨道。在 a - b - c 分子的二个共价键中，即使有 4 个电子，在定位的分子轨道中可说在 a - b 键有 2 个电子完全偶合，在 b - c 键上亦有二电子完全配对。但在不定位分子轨道上就不能说哪二个电子在 a - b 键上配对，哪二个电子在 b - c 键上配对，这点很重要，与键的性质有关。这在共轭体系及杂化轨道理论中将作较详细的讨论。

现在先讨论 H_2^+ 的结构，作为分子轨道法的一个简单示例，它的处理方法及结果常可推广到其他的分子结构问题的研究中去。

7-3 a - b 分子^①(如氢分子离子 H_2^+)

原子轨道为 ψ_a 及 ψ_b (例如 $\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$, $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$)，它

^① 这节讨论既可适用于 σ 键，亦可适用于 π 键。

们构成分子轨道 ψ

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b$$

现在就是要求出参数 c_1 及 c_2 ，从而确定分子轨道及相应的分子轨道能量 E ，从而求得电子的结合能。

利用变分法原理，必须选择 c_1 及 c_2 ，使下式的 E 值为最小。

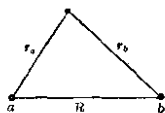


图 7-1

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int (c_1\psi_a + c_2\psi_b) H (c_1\psi_a + c_2\psi_b)}{\int (c_1\psi_a + c_2\psi_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 \int \psi_a H \psi_a d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_a H \psi_b d\tau + c_2^2 \int \psi_b H \psi_b d\tau}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 \int \psi_a \psi_b d\tau} \quad (7-14)$$

或简写为：

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2 S_{ab}} \quad (7-15)$$

要选择 c_1 及 c_2 使 E 为最小，须符合 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ ， $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ ，把上式对 c_1 及 c_2 微分，并令等于零，得到如下二式：

$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7-16)$$

消去上式的 c_1 及 c_2 ，得到如下一个必须满足的关系式（即符合此关系能量 E 才会最低）：

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) = (H_{ab} - ES_{ab})^2 \quad (7-17)$$

对于 E 来说，这是一个二次方程。从此方程解出 E ，将得到二个 E 的答案 E_I 及 E_{II} ，此即所求分子轨道的能量。再将 E_I 或 E_{II} 代入含 c_1 及 c_2 的联立方程，求出 c_1 及 c_2 及分子轨道 ψ ，其手续与处理 H_2 分子时一样，可参考 § 6-2。所用的原子轨道 ψ_a 与 ψ_b ，可以是等同的（如 H_2 、 $Cl-Cl$ 、 \cdots ），亦可以是不等同的（如 HCl 等），今分述于下：

7 3a 二原子轨道相同时的情形(如 H_2^+ 结构)

若二核 a 、 b 相同, 则 $H_{aa} = H_{bb}$, 式(7-17)则为:

$$(H_{aa} - E)^2 = (H_{ab} - ES_{ab})^2 \quad (7-18)$$

解此方程, 得:

$$E_I = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (7-19)$$

$$E_{II} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (7-20)$$

将 E_I 值代入联立方程式(7-16), 得到 $c_2/c_1 = 1$, 故相当于此能量的分子轨道 $\psi_I = c_1(\psi_a + \psi_b)$, 再将此代入归一化条件 $\int \psi_I^2 d\tau = 1$, 可求得 $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$. 因而第一分子轨道 ψ_I 为:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\psi_a + \psi_b) \quad (7-21)$$

对于 H_2^+ 分子离子来说:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \{e^{-r_a} + e^{-r_b}\} \quad (7-22)$$

以同样的方法, 将能量 E_{II} 公式代入联立方程式(7-16), 并利用归一化条件 $\int \psi_{II}^2 d\tau = 1$, 求得 $c_2 = -c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}$. 因而第二分子轨道 ψ_{II} 为:

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\psi_a - \psi_b) \quad (7-23)$$

对于 H_2^+ 分子离子来说:

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \{e^{-r_a} - e^{-r_b}\} \quad (7-24)$$

计算出 H_{aa} 、 H_{ab} 及 S_{ab} 各项积分, 则可求得二个分子轨道的能量 E_I 及 E_{II} . 根据 ψ_I^2 及 ψ_{II}^2 , 即可绘出此二种分子轨道中电子云分布的情形. 对于 H_2^+ 分子离子来说, 其电子云的分布与 H_2 分子情形很相似.

要计算 H_{aa} 及 H_{ab} , 就需写出代表分子轨道的薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 中的哈密顿算符 H 是什么?

对于 H_2^+ 分子离子来说, 哈密顿算符 H 是:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \quad (7-25)$$

故

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a H \psi_a d\tau = \int \psi_a \left\{ \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} \right) + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_b} \right\} \psi_a d\tau \\ &= \int \psi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} \right) \psi_a d\tau - \int \psi_a^2 \times \frac{e^2}{r_b} d\tau + \frac{e^2}{R} \\ &= \int \psi_a H_a \psi_a d\tau - \int \frac{\psi_a^2 e^2}{r_b} d\tau + \frac{e^2}{R} \\ &= \int \psi_a E_a^0 \psi_a d\tau - \int \frac{\psi_a^2 e^2}{r_b} d\tau + \frac{e^2}{R} = E_a^0 - \int \frac{\psi_a^2 e^2}{r_b} d\tau + \frac{e^2}{R} \end{aligned} \quad (7-26)$$

其中 E_a^0 是 H 原子的能量; $\frac{e^2}{R}$ 表示二核的排斥能; $\int \frac{\psi_a^2 e^2}{r_b} d\tau$ 表示 a 核周围的电子云和 b 核的吸引能, 或表示 b 核周围的电子云和 a 核的吸引能 (因为上面的 H_{aa} 即是 H_{bb} , 若写成 H_{bb} , 就呈现 $\int \frac{\psi_b^2 e^2}{r_a} d\tau$ 的形式)。后二项的和用 Q 表示, 称为库伦积分^①。此项能量不大, 当 $R=2a_0$ 时, 约占 E_a^0 的 5%, 约略计算时, 可略去不计, 即

$$H_{aa} = E_a^0 + Q \simeq E_a^0 \quad (7-27)$$

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \psi_a H \psi_b d\tau = \int \psi_a \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_b} \right\} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_a} \Big\} \psi_b d\tau \\ &= \int \psi_a H_b \psi_b d\tau + \int \frac{e^2}{R} \psi_a \psi_b d\tau - \int \frac{e^2 \psi_a \psi_b}{r_a} d\tau \\ &= E_b^0 \int \psi_a \psi_b d\tau + \int \frac{e^2}{R} \psi_a \psi_b d\tau - \int \frac{e^2 \psi_a \psi_b}{r_a} d\tau \end{aligned} \quad (7-28)$$

式中利用了关系式 $H_b \psi_b = E_b^0 \psi_b$, ψ_b 是 H 原子轨道, E_b^0 是 H 原子能量。 H_b 是 H 原子的哈密顿算符, $H_b = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_b}$ 。

$$\text{即} \quad H_{ab} = E_b^0 S_{ab} + \frac{e^2}{R} \int \psi_a \psi_b d\tau - \int \frac{e \psi_a \cdot e \psi_b}{r_a} d\tau \quad (7-29)$$

^① 许多文献称 H_{aa} 为库伦积分, 但若把原子轨道的能量作为零, 则 $H_{aa} = Q$ 。许多文献亦称 H_{aa} 为 α 积分。

其中 $\frac{e^2}{R} \int \psi_a \psi_b d\tau$ 表示二核的排斥能; $\int \frac{e\psi_a e\psi_b}{r_a} d\tau$ 表示二核间电子云重叠部分与 a 核或 b 核之间的吸引能, 此二项的和用 J 表示, 即

$$H_{ab} = E_b^0 S_{ab} + J$$

或

$$H_{ab} = E_a^0 S_{ab} + J \quad (7-30)$$

J 项能量在核距不太小时, 一般为颇大的负值, 是使二原子结合的主要能量。

此外, 再可根据 $S_{ab} = \int \psi_a \psi_b d\tau$ 计算出重叠积分 S_{ab} 。将 H_{aa} 、 H_{ab} 及 S_{ab} 代入能量公式 (7-19) 及 (7-20) 得到:

$$E_I = E_a^0 + \frac{Q+J}{1+S_{ab}} \quad (7-31)$$

$$E_{II} = E_a^0 + \frac{Q-J}{1-S_{ab}} \quad (7-32)$$

这是 H_2^+ 分子离子能量的公式。其形式与上面所述的 H_2 分子的公式颇为相似。它们的能量与核距 R 的关系曲线亦颇相似。 E_I 始终比 E_{II} 为低, 并呈现一最低值。在此稳定态时, 二核距为 1.32 \AA , 电子解离能为 41 千卡/克分子。当用较好的变分函数时, 计算值可以与实验值 ($R_0 = 1.06 \text{ \AA}$, $D_0 = 64.3$ 千卡/克分子) 完全相符。

对于其他同核双原子分子轨道 (如 H_2 、 Cl_2 等) 的处理办法亦与 H_2^+ 分子离子类同。二个原子轨道 ψ_a 及 ψ_b 亦可组成二个分子轨道, 其能量 E_I 及 E_{II} 为:

$$E_I = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$$

$$E_{II} = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

其 $H_{aa} \approx E_a^0$ (或 E_b^0), 今用 E_a 表示 H_{aa} , 则可将上二式写成:

$$E_I = E_a + \frac{H_{ab} + E_a S_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (7-33)$$

$$E_{II} = E_a - \frac{H_{ab} - E_a S_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (7-34)$$

若令

$$\beta = \frac{H_{ab} - E_a S_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad \beta^* = \frac{H_{ab} - E_a S_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (7-35)$$

则

$$E_I = E_a + \beta \quad (7-36) \textcircled{1}$$

$$E_{II} = E_a - \beta^* \quad (7-37)$$

因 $E_a S_{ab}$ 一项及 S_{ab} 颇小, 在约略估计时, 可略去不计, 则 $\beta \simeq H_{ab}$, $\beta^* \simeq H_{ab}$. 故 H_{ab} 常称为 β 积分. 因而二分子轨道的能量主要决定于 H_{ab} 一项或 β 积分 (β, β^* 都是负值), 故以后可粗略从下式估计同核双原子分子轨道的能量, 即

$$E_I = E_a + H_{ab} \quad (7-38)$$

$$E_{II} = E_a - H_{ab} \quad (7-39)$$

(注意, 这二个是很近似的公式, 上面其他一些是较正确的公式). 从此公式看出二原子轨道形成分子轨道时, 生成二个分子轨道, 一个分子轨道的能量 (如 E_I) 比原子轨道的能量 ($E_a \simeq E_a^0$) 为低, 电子处于此分子轨道上, 即有能量放出, 因而使二原子结合成稳定的分子, 这轨道即称为成键轨道. 另一分子轨道的能量 E_{II} 却高于原子轨道的能量 E_a , 电子从原子轨道移入此分子轨道时需补充能量, 所以称为反键合轨道. 若价电子数不超过 2 个, 显然在基态时此等电子必先占满第一个分子轨道, 即成键轨道. 若电子数多于 2 个, 则成键轨道已经充满, 以后就开始填充反键合轨道.

分子轨道法对于激态分子的说明及各类化学键的描述确要比电子配对法较为有力. 例如 H_2^+ 、 He_2^+ 等激态分子, 从光谱中是可观察到其存在的, 在 H_2^+ 中是单电子键, 在 H_2 中是平常双电子键, 在 He_2^+ 中是叁电子键. 这三种键以哪一种为最牢固呢? 分子轨道法很易正确地解决这个问题. 从上面的公式 (7-36) 中已定性地告诉我们, H_2^+ 中单电子键的键能是 β 值 (因这一个电子处于成键轨道中 $E_I = E_a + \beta$), 在 H_2 分子中有 2 个电子处于成键轨道, $E = 2E_a + 2\beta$, 亦即键能约为 2β (当然此 β 值或 H_{ab} 值与 H_2^+ 中稍有

① 此结果对 $a-b$ 的 σ 键可以应用, 对于 $a-b$ 的 π 键亦可适用, 列于 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的 π 键亦可用此计算能量.

不同,因哈密顿算符意义不同),大致上约为单电子键的2倍。在 H_2^+ 分子中有三个电子,二个电子处于成键轨道,放出能量,另一电子处于反键合轨道,要吸收一部分能量,因此叁电子键的键能反而不如双电子键牢固。

7-3b 异核双原子分子的分子轨道

这仍从上面基本公式(7-17)出发讨论。

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

前面已说过, H_{aa} 可用 E_a 来表示, H_{bb} 可用 E_b 来表示。它们近似地等于原子轨道能量 E_a^0 及 E_b^0 。若将 ES_{ab} 一项略去不计,则上式可写成:

$$(E_a - E)(E_b - E) = H_{ab}^2 = \beta^2 \quad (7-40)$$

解此方程,亦得二个 E 的解。

$$\begin{aligned} E_I &= \frac{E_a + E_b}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + \beta^2} \\ &= E_a - \left\{ \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + \beta^2} - \frac{E_b - E_a}{2} \right\} \end{aligned} \quad (7-41)$$

$$\begin{aligned} E_{II} &= \frac{E_a + E_b}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + \beta^2} \\ &= E_b + \left\{ \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + \beta^2} - \frac{E_b - E_a}{2} \right\} \end{aligned} \quad (7-42a)$$

若

$$\left\{ \sqrt{\left(\frac{E_a - E_b}{2}\right)^2 + \beta^2} - \frac{E_b - E_a}{2} \right\} \quad \text{一项用 } B \text{ 表示之,} \quad (7-42b)$$

则

$$E_I = E_a - B \quad (7-43)$$

$$E_{II} = E_b + B \quad (7-44)$$

这是二个分子轨道的能量。

因为 B 是正值,故 $E_I < E_a$, $E_{II} > E_b$ 。若原子轨道 ψ_a 的能量 E_a 低于另一原子轨道 ψ_b 的能量 E_b , 即 $E_a < E_b$, 则

$$E_I < E_a < E_b < E_{II} \quad (7-45)$$

意即第一分子轨道的能量低于任何一个原子轨道,为成键轨道。第

二分子轨道的能量高于任何一个原子轨道, 为反键合轨道。

仔细研究一下上面那些论述及公式, 不难得出几点很重要的结论:

(1) 不论在同核或异核双原子分子中, 二个原子轨道总可构成二个分子轨道, 其中一个的能量比任何一个原子轨道中的能量还要高, 另一个的能量却要比任一个原子轨道还要低。把这点推广来说, 若分子轨道 ψ 由 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, n 个原子轨道线性组合而成,

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$$

则可组成 n 个分子轨道, 这在金属或半导体理论中亦用得到。这个推论可从变分法的长期方程中看出, 我们亦可以这样来理解, 分子轨道不过是由原来的原子轨道剧烈变形而成, 所以还保留原有的数目。

(2) 二原子轨道 ψ_a 及 ψ_b 的能量 E_a 和 E_b 相差愈小, 则 B 项愈大, 当 $E_a \sim E_b = 0$, 则 B 最大, 等于 β , 表示它们能最有效地组成二个分子轨道。若 $E_a \sim E_b \gg \beta$, 则 B 项接近于零, $E_1 \sim E_a$, $E_{11} \sim E_b$ 表示此二分子轨道与原先的原子轨道无异, 亦就是说二原子轨道不能有效地组成分子轨道, 这一条件可称之为能量近似条件。

(3) 上面曾好几次说过 β 积分一项能量在原子化合成分子时起着主要作用。从式(7-42a)中亦可看出 β 的绝对值愈大, B 亦愈大, 成键轨道的能量亦愈低, β 积分愈大, 亦常近似地表示电子云重迭的程度愈高。在 § 7-3a 亦曾提及, β 积分的大小和重迭积分

$$S_{ab} = \int \psi_a \psi_b d\tau$$

的大小, 约略有平行关系。如:

$$\beta = H_{ab} - E_0 S_{ab} + \frac{e^2}{R} - \int \frac{e^2 \psi_a \psi_b}{r_a} d\tau$$

而在海特勒-伦敦法处理 H_2 分子中, 和此处 β 相仿的一项交换积分 H_{12} , 亦是使 H 原子化合成 H_2 分子时占主要比重的一项能量, 其形式是(参见 § 6-2):

$$\begin{aligned}
H_{12} = & \int \psi_1 H \psi_2 d\tau = 2E_H \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \\
& + \frac{e^2}{R} \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \\
& + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_b(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
& - 2 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau_2 \int \frac{e^2}{r_{a1}} \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1
\end{aligned}$$

从这里可以看出 H_{ab} 或 H_{12} 与 $\psi_a \psi_b$ 或 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 的大小有密切关系。

要使 β 较大, 近似地可说就需 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 有较大的数值。现在来看看要使 $\int \psi_a \psi_b d\tau$ 较大, 需要符合怎样的条件? 其条件有二:

① 原子轨道 ψ_a 及 ψ_b 的界面必须有较大的重叠。所谓界面即绝大部分(如 90%)电子云所处的范围界限。在此以外, 电子云密度很小, 亦即 ψ 值很小, 可以略去不计, 或认作为零。例如 a 原子的 p_z 电子云(ψ_a)和 b 原子的 s 电子云(ψ_b)的关系可有如下的几种:

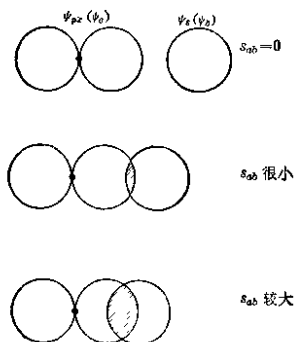


图 7 2

第一种情形, 界面不重叠, $S_{ab}=0$, 因为在 ψ_a 及 ψ_b 界面以外的空间区域, $\psi_a=0$, $\psi_b=0$, 故 $\psi_a\psi_b=0$. 此外在 ψ_a 界面以内, 却没有 ψ_b 亦就是说虽然 $\psi_a \neq 0$, 但 $\psi_b=0$, $\psi_a\psi_b$ 仍是零. 在 ψ_b 界面以内却没有 ψ_a , 亦即虽然 $\psi_b \neq 0$, 但 $\psi_a=0$. 结果 $\psi_a\psi_b=0$. 所以总起来说, $\int \psi_a\psi_b d\tau = 0$, 这种情况可称为电子云不重叠.

第二种情形, ψ_a 与 ψ_b 的界面有重叠的部分(图上阴影部分)不很大. 在此重叠部分, ψ_a 及 ψ_b 都不是零, 而有一定的数值, 故 $\psi_a\psi_b \neq 0$. 其余空间区域的 $\psi_a\psi_b$ 却是零了, 有 ψ_a 的分布却没有 ψ_b , 或有 ψ_b 的分布却没有 ψ_a , 或者是 ψ_a 及 ψ_b 都是零的区域. 所以总起来说 $\int \psi_a\psi_b d\tau \neq 0$, 是有一定的数值, 不过不大而已, 所以称为重叠不大.

第三种情形与第二种相似, 不过重叠部分较大而已, 即 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 有较大的数值.

从这些情形可以理解重叠积分 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 的意义. 但要注意, 图中所绘或 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 公式所示的 ψ_a , ψ_b 的界面只是未化合前的原子轨道. 在形成分子过程中, 电子云的形状或界面将发生很大改变, 且电子云混杂在一起. 如此的重叠, 严格说来没有多大意义.

要 β 愈大, 希望电子云有最大重叠, 这亦就是电子配对法中所说的电子云最大重叠原理.

② 要使 β 或 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 较大的第二个条件是对称性条件. 上一条件只是说 $\psi_a\psi_b$ 的绝对值大, $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 才会大. 但要 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 大, 还须注意重叠部分中 ψ_a 及 ψ_b 的“+”“-”符号. 例如, 和 $\psi_b(s$ 电子云)作用的 ψ_a 是 p_x 电子, 即使二核靠得很近(沿 x 轴靠拢)如图 7-3 中所示. 初看起来, 二电子云重叠很多, 但实际上 $\int \psi_a\psi_b d\tau$ 仍是零. 因为 ψ_a 在各区域都是正值, 而 ψ_{px} 电子云的上边半个 ψ

是正值,下边半个是负值. 在 $d\tau'$ 处 $\psi_a\psi_b$ 是正值,在下面对称区的

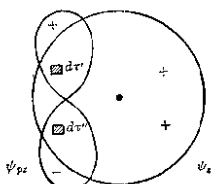


图 7-3

$d\tau''$ 内 $\psi_a\psi_b$ 是负值. $S_{ab}(\int \psi_a\psi_b d\tau)$ 是这些 $\psi_a\psi_b d\tau'$, $\psi_a\psi_b d\tau''$, ... 的总和. 因为 $\psi_a\psi_b d\tau'$ 和 $\psi_a\psi_b d\tau''$ 由于大小相等, 符号相反而抵消掉, 所以 S_{ab} 仍是零. 实际上亦可说 p_z 电子与 s 电子不发生重迭. 亦即不能组成分子轨道, p_y 亦不能与另一原子的 s 、 p_x 、 p_y 等电子重迭. 这因为

二者之间没有相同的对称性. 反过来说, 要有效地形成分子轨道, 二原子轨道需有相同的对称性, 这叫做对称性条件. 仔细考虑一下, 我们不难知道哪些原子轨道可以或不可以形成分子轨道. 现将它们列于表 7-1 以供参考.

表 7-1 原子轨道线性组合的对称性条件

(键轴 z 轴为 x 轴)

ψ_a	可允许组合的 ψ_b	不可以组合的 ψ_b
s	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
p_x	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
p_y	p_y, d_{xy}, d_{xz}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$
d_{yz}	d_{yz}	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}$
$d_{x^2-y^2}$	$s, p_x, d_{x^2-y^2}, d_{x^2-z^2}$	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

7-4 分子轨道的形状及类别

上面已说过由原子轨道组成的分子轨道, 可按能量的高低及电子云的是否重迭, 可分为成键轨道及反键轨道二类. 成键轨道的能量较原子轨道低, 其中电子云有较大的重迭, 反键轨道的能量较原子轨道为高, 其中电子云是不重迭或很少重迭.

根据电子云的重迭方式及分子轨道电子云的形状, 我们亦可将分子轨道分成 σ 轨道、 π 轨道、 δ 轨道等等.

7-4a σ 轨道

例如, 原子 a 和 b , 各以它们的 ns 轨道组合分子轨道时, 则分子轨道的形状及波函数如图 7-4a 所示。

若各以 np_x 原子轨道组合时, 则电子云形状及 ψ 有如图 7-4b 的情形。

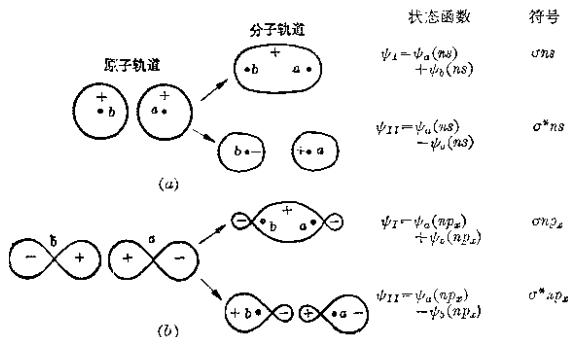


图 7-4

这些图形虽然有许多地方不同, 但它们有一共同的特点, 即这些分子轨道电子云的分布是沿着 a 、 b 二核所构成的键轴方向而对称分布着, 亦即对于 $a-b$ 键轴来说, 它们的形状是圆柱形对称的 (虽然圆柱的形状有续有断, 某些部分有粗有细) 这样的分子轨道称为 σ 轨道。反键合的 σ 轨道用 σ^* 表示之。 ns 原子轨道组成的二个 σ 轨道分别用 σns 及 $\sigma^* ns$ 表示。同样那由 np_x 组成的二个用 σnp 及 $\sigma^* np$ 表示。 σ 轨道当然亦可由 s 和 p 或其他杂化的原子轨道组成。

显然若电子处于成键的 σ 轨道上, 二核间的电子云很密, 这样构成的键称为 σ 键, 比较牢固。所以通常的单键都是以这样的形式结合。若 σ 轨道上只有一个电子, 则所成的键称为单电子 σ 键, 若有二个电子处于 σ 轨道, 则为通常的 σ 键或单键。若有三个电子, 则二个处在成键 σ 轨道, 一个处在反键 σ^* 轨道, 不管它们是分

处在二个 σ 轨道,但方向都是沿着键轴而相同,所以仍是一个键,不过电子总数是三,故称为叁电子 σ 键。§7-3a已说过,叁电子键的强度和单电子键相仿,都比通常 σ 键为弱。

7-4b 分子轨道

原子轨道还可以另一种重迭形式组成分子轨道。例如二原子的 p_y 及 p_z 电子云,沿着 x 轴接近,它们的电子云不可能沿键轴(键轴方向常取 x 轴)方向,作上述那样有效的重迭。二个平行的 p_z 电子云非常靠近时,只能彼此在上下二端间作部分的重迭(如图7-5)。所以 p_z 和 p_z 或 p_y 和 p_y 二原子轨道组成的分子轨道有如图7-6中的形状。

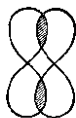


图 7-5

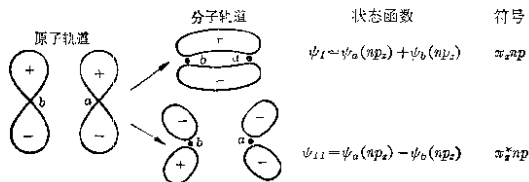


图 7 6

不论是成键的或反键的轨道,这类分子轨道电子云的分布有一个共同点:它们不是沿着键轴方向,亦不是圆柱形对称,而是分布在键轴的上下二方,而有一个对称平面(此平面在这里是通过 $a-b$ 轴且垂直于纸面),在此平面上的电子云密度等于零(这种平面称为结面)。电子云这样分布的分子轨道称为 π 轨道。成键的一个分子轨道用 $\pi_{g,np}$ 表示之,反键的一个用 $\pi_{g,np}^*$ 表示之。若此 π 轨道由 np_y 组成,则可分别用 $\pi_{y,np}$ 及 $\pi_{y,np}^*$ 表示之。

由于电子处在 π 轨道上而形成的键称为 π 键。若只有一个电子则称为单电子 π 键；若有一对电子则构成双电子 π 键；若有三个电子，则二个处于成键 π 轨道，另一个处于能量较高的反键 π^* 轨道。虽然三个电子分处于二个轨道，但此等轨道方向大致相同，仍是一个键，称为叁电子 π 键。理由正和 σ 键中所说一样，叁电子 π 键的能量和单电子 π 键相仿，都不及平常的双电子 π 键。而 π 键的强度一般不及 σ 键， π 轨道一般情形常由 p_y 和 p_z 原子轨道组成。

一个原子中，各原子轨道能量有高低不同，在分子中的分子轨道亦是如此。对于由第二周期原子组成的双原子分子的分子轨道能量高低次序，根据光谱研究是这样：

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi_y 2p \\ \simeq \pi_z 2p < \pi_y^* 2p \sim \pi_z^* 2p < \sigma^* 2p \end{aligned} \quad (7-46)$$

根据分子轨道法的基本要点第(4)点电子应优先占据能量较低的轨道这一原则，我们就可写出 N_2 分子， O_2 分子的分子轨道法结构式：

N 原子有7个电子， K 层 $1s$ 的2电子因处于原子深处，其原子轨道与另一原子的原子轨道不易重迭，因而可认为仍保留原子轨道形式不变，其余原子轨道都参与作用，则二个 N 原子的14个电子排布如下：

$$N_2 [K^2 K^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi_y 2p)^2 (\pi_z 2p)^2]$$

其中在 $\sigma 2s$ 的二个电子的成键力可认为被 $\sigma^* 2s$ 上二电子的反键合力所抵消，故结果 N_2 分子只有一个 σ 键即 $(\sigma 2p)^2$ ，及二个双电子 π 键 $(\pi_y 2p)^2$ 及 $(\pi_z 2p)^2$ 。所以 N_2 分子的结构可用图7-7表示。

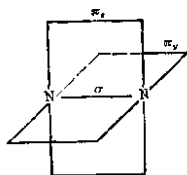


图 7-7

O_2 分子中的16个电子亦可根据能量最低原理及洪特规则，作如下的排布：

$$O_2 [K^2 K^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi_y 2p)^2 (\pi_z 2p)^2 (\pi_y^* 2p)^1 (\pi_z^* 2p)^1]$$

其中 $(\sigma 2s)^2$ 的键合力被 $(\sigma^* 2s)^2$ 的反键合力所抵消，故有效的

是 $(\sigma 2p)^2$ 及 $(\pi_y 2p)^2(\pi_x^* 2p)^1$ 和 $(\pi_z 2p)^2(\pi_x^* 2p)^1$,所以在 O_2 分子中是一个 σ 键及二个叁电子 π 键。分子结构式 $O-O$ 不能代表其真实结构,而以写成 $O=O$ 较妥, O_2 分子中既有2个未配对的电子,可预料它为顺磁性物质。实验结果完全证明了这一点,这种预测或解释,电子配对法是不易做到的。

我们常可从原子轨道在多核电场中的变形而成分子轨道这一观点,来理解分子轨道的形状及某些特点。例如我们把成键的 σs 轨道和 S 原子轨道, π_y 和 p_y 的形状比较一下,可以说俩俩之间,非常相似,只不过在分子轨道中的电子云扁平一些(因为包括二个核的缘故)。 S 有对称轴, σs 亦有对称轴, p_y 有一对称结面, π_y 亦有一个对称结面。我们亦可想象二个原子轨道 d_{xy} 或二个 $d_{x^2-y^2}$ 之间亦可形成 δ 轨道,其电子云应与 d 电子云相似,而有二个对称结面(键轴 $a-b$ 在此处是沿着 Z 轴)。

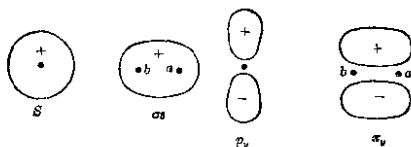


图 7 8

每个电子云的形状都与那些和角动量相联系的量子数有关。 s 电子云角量子数 $l=0$, $m=0$,亦即流动电子波(Running waves)的角动量及沿 Z 轴的分量都是零。 p_y 的 $m=0$,亦即沿 Z 轴方向的角动量等于零。若键轴方向取 Z 轴,故由 s 或 p_z 等构成的 σ 轨道,其角动量沿键轴方向的分量等于零,故有 σ 轨道的称呼。若键轴为 Z 轴方向,只有 p_x 及 p_y 电子能组成 π 轨道, p_x 及 p_y 的量子数 $m=\pm 1$,亦即电子流动波沿 Z 轴方向的角动量为1。可以想象由原子轨道变形而成的 π 轨道,其角动量沿键轴方向的分量是1,所以有 π 轨道的称呼。同样可以形成 δ 轨道的 d_{xy} 及 $d_{x^2-y^2}$ 的 $m=\pm 2$,所以 δ 轨道亦是一种 Z 轴方向角动量为2的分子轨道。

此外,我们再来把 $2s$ 、 $2p$ 原子轨道和由它们组成的反键 σ^*2s 、 π_y^*2p 轨道分别比较一下(如图 7-9 所示)。

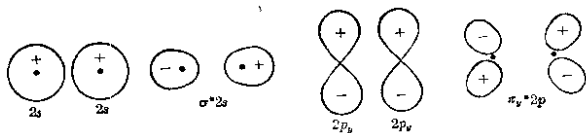


图 7-9

分子轨道 σ^*2s 与绘在一起的二个 S 原子轨道粗看起来是很相象的,只是由于电子的排斥而产生一些变形,但与一个 S 轨道比较大不相同。原来电子云是一朵,现在变为 2 朵,一半是正,一半是负,很象一个 p 电子云。 p 电子云的能阶要高于 s 电子云,所以 σ^*2s 的能阶高于 $\sigma 1s$ 。而由 p 电子云组成的 $\pi 2p$ 当然又比它高。

如将 π_y^*2p 与绘在一起的二个 $2p_y$ 相比,则又很相似,但与单个 $2p_y$ 相比较则完全不同。 π_y^*2p 的电子云分布很象 d 电子(参见 § 2-5c), d 电子的能阶高于 p 电子,所以可想象 π_y^*2p 的能阶会比 $\pi_y 2p$ 高(其电子云形状基本上尚保持 p 电子的分布样子)。

7-5 分子中的电子态

亦可用表示原子中电子态的相类似的办法来表示分子中的电子态。在原子中,各电子轨道角量子数 l_1, l_2, \dots 等偶合成 L 。 L 是 l_1, l_2, \dots 的矢量和。亦可认为 L 是 l_1, l_2, \dots 在 Z 轴方向的可能分量 m_{l_1}, m_{l_2}, \dots 的代数和之绝对值。亦即代表各电子轨道角动量在 Z 轴方向的总和,在原子中 Z 轴可以任意取的。在分子中,我们亦可用同样方法用 A 值(相当于以前所用的 L)等来表示电子态,但常以键轴为参考标准。用来表示分子中电子态的 A 值,即是所有电子的角动量沿键轴的分量 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ (相当于以前所用的 l)的总和。总和 $A=0$ 时的能态称为 Σ 态(相当于 S)。若角动量分量之总和 $A=1$,则称为 Π 态(相当于原子中的 P 态),若 $A=2$,则为 Δ 态(相当于原子中的 D 态)。因为各分子轨道上的电子只

有在轴方向的角动量分量有一定值, 并是量子化的(大小为 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍, 可正、可负), 所以用这些分量的总和 A 来表示分子的电子态是合理的。对每一电子来说又因为只要角动量分量的绝对值相同, 不论电子运动的方向或角动量正、负符号怎样, 轨道的能量总相同, 所以我们只考虑它们的绝对值, 而用 λ 表示之。但在求多电子角动量分量的总和时, 则考虑它们相对的方向是否相同而采用 $\pm\lambda$ 值。

现在来讨论分子中各种电子的配布状态。如果基态分子中只含 σ 电子, 不论 1 个或 2 个, 则它们沿轴方向角量子数分量 $\lambda_1=0$, $\lambda_2=0$, 故 $A=0$, 所以是 Σ 态, 例如 H_2 分子。如果除了 σ 电子外含有一个 π 电子, 则 $\lambda_1=0$ (或 $\lambda_2=0$), $\lambda_3=1$, 则 $A=\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3=1$, 所以是 Π 态。如有二个 π 电子同占一个 π 轨道, 则 $\lambda_1=1$, $\lambda_2=1$, $A=1+1=2$, 即是 Δ 态。如它们分占二个 π 轨道, 则 $\lambda_1=1$, $\lambda_2=-1$ (一个是 π_y , 另一个是 π_z 轨道), 则 $A=1-1=0$, 所以是 Σ 态, 如 B_2 及 O_2 分子都是 Σ 态。如果有三个 π 电子, 二个在同一轨道自旋相反, 另一个另占一轨道, 则 $\lambda_1=1$, $\lambda_2=1$, $\lambda_3=-1$, 故 $A=1$, 而是 Π 态。

分子中电子态的能级有精细结构, 这是由于自旋运动及轨道运动相互作用的结果, 这和原子光谱相似。若分子中电子的总自旋量子数为 S , 当 $A \gg S$ 时, 则对每个 A 能态有 $2S+1$ 个次能级, 它们代表有不同的总角动量分量 Ω (指 $\Omega \frac{h}{2\pi}$, 这与原子光谱中所用的内量子数 J 相当)。所以在表示分子中电子情态时, 须同时表明此能态精细结构的多重性 $2S+1$ 数目, 可把它注在 Σ 、 Π 、 Δ 符号左上角。从这注值可以知道总自旋量子数是多少。在主符号的右下角亦可注上相应的 Ω 值。但对于同核双原子分子, 常在右下角注上“ g ”或“ u ”, 用来表明电子运动状态函数是中心对称或中心反对称。我们知道成键 σ 轨道是中心对称的, 中心二边的 ψ 符号相同, 可说是 g 对称性的轨道成键。 π 轨道是中心反对称的, 中心

二方的 ψ 符号不同, 所以是 u 对称性轨道。整个电子态函数则是各电子函数的乘积, 所以只有 u 轨道(如成键 π 轨道)或反键 σ 轨道等的电子数等于奇数时, 才得到 u 态, 其余情况[如 π 轨道上有偶数电子, 或任何数目的成键 σ 电子(或 π^* 电子)]都使分子为 g 态。

例如 H_2^+ 在基态时为 $^2\Sigma_g$, He_2^+ 为 $^2\Sigma_u$, 从左上角的多重性数目 2(即 $2S+1=2$), 可知它们都含有一个未配对的电子。它们各电子都处在 σ 轨道, 即 $\lambda=0$, 所以是 Σ 态。 H_2^+ 的一个电子处在成键 σ 轨道上, 故状态函数是对称的, 是 g 态。 He_2^+ 有三个电子, 二个在成键 σ 轨道上, 一个在反键 σ 轨道上, 故是 u 态。对于分子内已填满的层组可以不必考虑(因 $A=0$, $S=0$), 对于 O_2^+ 及 O_2 , 只需考虑 π_y^* 或 π_z^* 上的二个电子。 O_2^+ 只有一个 π_y^* 电子, 故是 Π 态 ($A=1$)。因 $S=\frac{1}{2}$, 且有 g 对称性, 故是 $^2\Pi_g$ 态。而基态的 O_2 有二个 π^* 电子分占 π_y^* 及 π_z^* 轨道。 $A=0$, $S=1$, 有 g 对称性, 故是 $^3\Sigma_g$ 态。在激发态时, O_2 分子的二个 π^* 电子亦可同时占据一个 π^* 轨道, 其自旋当然相反, 这样 $A=2(\lambda_1=1, \lambda_2=1)$, 所以是 Δ 态, 而因 $S=0(S=\frac{1}{2}-\frac{1}{2})$ 且有 g 对称性, 故电子态是 $^1\Delta_g$ 。

对于 Σ 态还可按对称性分类, 如果与一包含分子轴的平面对称就是“+”态, 否则就是“-”态, 可把这符号注在 Σ 符号的右上角。

电子态不同, 分子的能量亦就不同, 键能亦随之而改变。因为根据洪特规则, 二个自旋平行的电子分占二个等价轨道时, 分子的能量较二自旋相反的电子同占一个轨道的能量为低。亦即 $^3\Sigma_g$ 态的能量低于 $^1\Delta_g$ 态。根据实验观察, 基态 $^3\Sigma_g$ O_2 分子的键能为 118.4 千卡/克分子, 而激发态 $^1\Delta_g$ 的 O_2 分子的键能为 96 千卡/克分子。所以决定各电子态能阶的高低是一个很重要的问题。

7-6 各种类型的 σ 键及 π 键

根据近代化学键理论的发展, 已经知道除二个原子的平行的

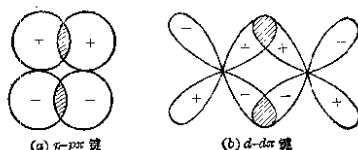


图 7-10

p 轨道可以构成 π 键(图 7-10a)以外, 二个对称性相同的 d 轨道(如 $d_{xy}-d_{xz}$)亦可以构成 π 键(可称为 $d-d\pi$ 键)(图 7-10b), 例如 Ni 与 R_3As 、 R_3P 及 PX_3 等配位体构成的络合物中, 就有这类 $d-d\pi$ 键。这类络合物可用 R_3As 、 R_3P 等配位体置换 $Ni(CO)_4$ 中的 CO 而制得。这类化合物的稳定性主要是由于中心的 Ni 原子(含有 10 个 d 电子)的 d 轨道和 P 及 As 原子的 d 轨道(空的)构成 $d-d\pi$ 键(π 轨道上的电子由 Ni 的 d 电子供给)而加强。 R_3N 与 R_3P 等的不同, 就是 N 原子没有 d 轨道(指价电子所在的电子层而言), 所以 $Ni(CO)_4$ 中的 CO 不能被 R_3N 所置换而形成 $Ni(NR_3)_4$ 类的络合物。

π 键亦可由一个原子的 p 轨道与另一原子有相同对称性的 d 轨道所构成, 这样构成的 $d-p\pi$ 键如图 7-11 所示。

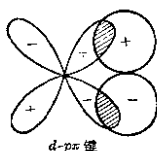


图 7-11

在磷酸分子 $(HO)_3P \rightarrow O$ 中, $P \rightarrow O$ 配键的键长(1.56 \AA)比平常单键键长(1.76 \AA)为短, 其键能亦较单键为大。因而亦被认为此 $P \rightarrow O$ 键可能是多价键。有的同志认为此键的性质可能是除 $P \rightarrow O$ 、 σ 配键外, 还包含有二个 $d-p\pi$ 键。即磷原子首先用 sp^3 杂化

轨道与氧原子生成 $P \rightarrow O$ σ 配键(键轴为 X 轴),但在氧原子上 p_z 轨道上有孤对电子,而 P 原子则有空的 d_{zz} 轨道,二者有相同的对称性,因而可重叠而成 $d-p\pi$ 键.此外,氧原子还有一孤对电子在 p_y 轨道,可与 P 原子的空 d_{xy} 轨道重叠而成另一 $d-p\pi$ 键.所以这 $P \rightarrow O$ 键实际上是三重键而有较短的键长及较大的键能.

在四方平面结构的络合物中,中心原子或离子的 s 、 p_x 、 p_y 及 $d_{x^2-y^2}$ 四轨道常用来杂化成 dsp^2 轨道以形成 σ 键,而中心原子所有的 d_{xy} 、 d_{zx} 及 d_{yz} 轨道则常能与配位体有相同对称性的 p 轨道或 d 轨道构成 $d-p$ 或 $d-d\pi$ 键.

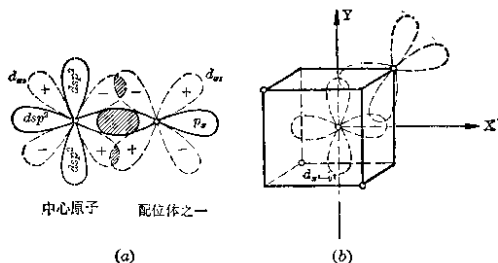


图 7-12

在四面体结构的络合物中(如图 7-12b 所示),四个配位体处于四个圆圈位置,则中心原子的 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 轨道能与配位体的 p 及 d 轨道构成 π 键.而每个轨道同时可与二个配位体作用. d_{xy} 等轨道则位置不适合.

原子的 d 轨道除了能与另一原子适当的 p 轨道或 d 轨道构成 π 键外,它亦可能与另一分子的 π 轨道(包括成键的或反键的 π 轨道)构成大 π 键.这情形和 p 轨道及其相邻的 π 轨道构成大 π 键的共轭体系相类似(参见 § 9-1, § 9-2).我们在 § 7-4 中曾述及成键的 π 轨道本身就似一个变形的 p 电子云.反键的 π 轨道好象 d 电子云.它们能与有相同对称性的另一 d 或 p 轨道构成大 π 键是很易理解的.这样构成的大 π 键在金属羰化物、金属氰化物络离

子、金属离子和烯类的络合物中都很普遍。

亦由于分子的成键 π 电子云和变形的 p 电子很类似(参见图7-8及图7-9), 所以它亦能与另一原子或离子的 s 轨道或适当 p 及杂化轨道构成化学键。所以化学键不仅可由单纯的 s 、 p 、 d 轨道或杂化轨道构成, 亦可由 π 等分子轨道构成。例如工业上非常重要的 Hg^{++} 、 Ag^+ 与乙炔、乙烯类的络合物(Hg^{++} 与乙炔的络合物

Hg^{++}
 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 是使乙炔水化成乙醛的催化剂)就包含上面所述的这类化学键($s-\pi$ 构成的化学键)及 π^*-d 大 π 键。 Ag^+ 与乙烯(或乙炔)所形成的络合物其结构可用图7-13来表示。即乙烯的 π 轨道与 Ag 原子的 s 空轨道相重叠, 电子由乙烯的 π 电子供给。这样便形成 $s-\pi$ 配位键^①。此外, Ag 的 d 轨道与乙烯的 π^* 轨道相重叠构成大 π 键。电子由 Ag 原子的 d 电子供给。整个络合物的结构用



表示。 Hg^{++} 与乙炔的络合物 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Hg}^{++}$ 结构可说和此类似, 不过包含二个大 π 键, 另一个与纸面垂直。

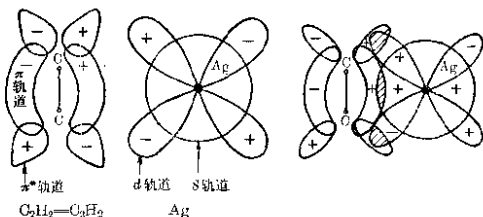


图 7-13

① 若认为键轴是 $\text{Ag}-\text{C}_2$, 则这 $s-\pi$ 配键就和 σ 配键类似。

在金属羰化合物中，联系中心金属原子和 CO 的 σ 键是一般的 σ 配键，羰基的碳原子上的孤对电子供给金属原子的空轨道。对 Ni、Pd、Pt 来说，空轨道为 sp^3 有 4 个，故形成 $Ni(CO)_4$ 、 $Pd(CO)_4$ 等类型四面体络合物。对 Fe、Ru、Os 来说，空轨道为 dsp^3 ，有五个，故形成 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 等类型的三角形双锥体络合物。对 Cr、Mo、W 来说，空轨道为 d^2sp^3 ，有六个，故形成 $Cr(CO)_6$ 等类型的八面体络合物。但 CO 是很弱的盐基性基团，亦即供电子性很弱，羰基的极性亦不大，它们为什么能生成很稳定的金属羰化合物呢？这主要由于金属原子的 d 电子与羰基的 π 轨道（在这里可能是反键 π 轨道）构成 $d-\pi$ 的大 π 键，从而增加键的强度。这种大 π 键的存在亦可从红外光谱吸收频率的改变及键长的缩短看出。Ni-C 共价半径之和为 1.98 \AA ，Fe-C 共价半径之和为 2.00 \AA ，而在 $Ni(CO)_4$ 及 $Fe(CO)_5$ 中的相应键长只有 1.82 \AA 及 1.84 \AA ，键长缩短了 0.16 \AA 。

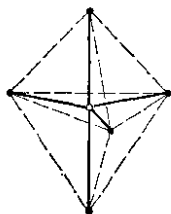


图 7-14

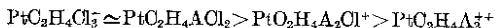
要有效地构成 π 键，二原子轨道或分子轨道需有相同的对称性（参见 § 7-3）及适合的角度分布以利轨道重叠外，还需看 π 电子数目。因为二个原子轨道形成的 π 轨道有二个，一个是成键的，一个是反键的。若供给 π 轨道的电子数有 4 个，则二个处在能量较低（相对于原来的原子轨道而言）的成键轨道上，二个处在能量较高（亦相对于原来原子轨道而言）的反键轨道上。则络合物分子的能量比原来原子的能量没有什么降低，亦就不能形成稳定的 π 键。所以要有效地形成 π 键， π 电子数必须少于 4。最有效的是 2 个（都可处在成键 π 轨道上）。所以不论 d 或 p 轨道与另一原子的 d 或 p 轨道构成 π 键，或者各原子轨道均含一个未配对电子用来形成普通共价 π 键；或者一个轨道有孤对电子，另一轨道是空轨道形成的配位 π 键。若二个轨道（ d 或 p ）均已充满电子，它们就不能形成有效的 π 键。亦可说成键作用和反键作用已互相抵消了。

π 电子数对大 π 键的键强之影响亦是和上述相仿。粗略地说, Ni、Fe、Cr 三原子各有 10、8 及 6 个 d 电子, 在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 及 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 三种络合物中, 平均每 Ni-C、Fe-C 及 Cr-C 键上约有 10/4、8/5 及 6/6 个电子供给每大 π 键(实际上这些大 π 键是一整体, 不应分别来看)。这亦可约略说明为什么 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 特别稳定, 而 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的稳定性次之, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 最不稳定。同样理由, 在金属原子(或离子)和乙烯类、乙炔类及芳香属的络合物中, 最稳定的是 Ni、 Cu^+ 、 Ag^+ 及 Hg^{++} 等含 10 个 d 电子的络合物, Fe、 Rh^+ 、 Ni^{++} 、 Pd^{++} 及 Pt^{++} 等络合物次之。

此外, 所形成 π 键的强度还决定于下述情况:

(1) 二轨道的能量相差越大, 则越不易形成分子轨道(参见 § 7-3b)或化学键。在磷酸分子中 $d-p\pi$ 键, 因为磷原子的 $3d$ 能级要比氧原子的 $2p$ 能级高得多, 所以由它们形成的 $d-p\pi$ 键是很弱的。

(2) 中心离子或原子的电荷对键强亦很有关系, 尤其是对于配位键。Zn $^{++}$ 与 Ni 的电子层完全相同, 但并不存在 $\text{Zn}(\text{CO})_4^{++}$ 的络合物, 这主要由于高价正电荷的存在有效地阻止了 d 电子向羰基的供给(d 电子云在正电荷下要大大地缩短其伸展范围, 参见 § 4-4), 因而就不能形成那些能使络合物增加稳定性的 $d-\pi$ 大 π 键。Zn(CO) $^{++}$ 的不存在亦是金属羰化物中含有 $d-\pi$ 大 π 键的一个间接证据。此外, 研究了金属乙烯类化合物的稳定性, 其已知的稳定性次序为:



A 是一个中性配位体。从这次序亦可看出, 络合物上的负电荷有利于 d 电子授于乙烯配位体, 有利于络合物的稳定。我们已知 Cu^+ 较 Ag^+ 容易氧化成二价, 这表示 Cu 的 d 电子较易给出, 故 Cu^+ 的乙烯类络合物较 Ag^+ 的为稳定。同样理由二价铂的乙烯类络合物较二价钯为稳定(铂比钯较易氧化成较高价)。

(3) Hg^{++} 乙烯类络合物特别稳定的原因, 一方面需考虑这些络合物中 σ 键强度的改变; 另一方面是 $5d$ 轨道成键的倾向要比 $4d$

及 $3d$ 大些, 而且 $4f$ 轨道亦有可能参与成键(参见 § 8-6). 实际上第六周期的元素常能形成较高配位数的化合物, 如 H_5IO_6 、 H_6TeO_6 、 $SbCl_5$ 等, 亦是同样的原因.

7-7 电子配对法与分子轨道法的比较

电子配对法及分子轨道法是处理分子结构常用的二个近似方法, 今将此二法的异同及优缺点初步比较如下:

(1) 它们研究分子结构的观点是不同的. 电子配对法是各原子在未化合前所有的未成对电子, 如自旋相反, 则可适当偶合起来而形成价键. 对双原子分子如 H_2 来说:

价键的函数

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)\} \quad (\text{基态}) \quad (7-47)$$

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2)\} \quad (\text{排斥态}) \quad (7-48)$$

若把电子自旋函数 σ 考虑在内, 则

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) && \text{基态} \\ \sigma &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \sigma &= \beta(1)\beta(2) \\ \sigma &= \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \end{aligned} \right\} \text{排斥态}$$

则分子共有四个状态函数:

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)\}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \quad (7-49)$$

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2)\}\alpha(1)\alpha(2) \quad (7-50)$$

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_B(1)\psi_A(2)\}\beta(1)\beta(2) \quad (7-51)$$

$$\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)\}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \quad (7-52)$$

第一个函数 ψ 相当于基态 $^1\Sigma$, 其他几个函数相当于激发态 $^3\Sigma$ (参见 § 7-5).

对多电子的体系亦用相同的方法处理之, 这将在第十章中加以讨论.

分子轨道法是先假定分子中的原子先按一定的空间位置排列

起来, 然后由各原子轨道 ψ_A 、 ψ_B 、 \cdots 等构成分子轨道。然后把电子逐一填入, 每轨道只能填入二个自旋相反的电子。每个分子轨道函数代表一个电子的运动状态, 分子的状态函数是所填分子轨道函数的乘积。例如对氢分子的分子轨道有如下二个:

$$\psi_g = c_1(\psi_A + \psi_B)$$

$$\psi_u = c_2(\psi_A - \psi_B)$$

在基态时, 二个自旋相反的电子都填入第一轨道, 则第一电子的状态函数为 $\psi_1 = c_1\{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}$, 第二电子的状态函数为 $\psi_2 = c_1\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\}$ 。故基态氢分子的状态函数 ψ 为:

$$\psi_I = c_1^2\{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\} \quad (7-53)$$

或

$$\begin{aligned} \psi_I = & c_1^2\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)\} \\ & + c_1^2\{\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)\} \end{aligned} \quad (7-54)$$

将这公式与电子配对法的基态分子状态函数式(7-47) ($\psi = c\{\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)\}$)相比较, 就可看出二者的不同。分子轨道法所得的函数中多了 $c_1^2\{\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)\}$ 一项, $\psi_A(1)\psi_A(2)$ 相当于电子 1 及 2 均在 A 核左右, 好象 A 原子在某瞬间带有较多负电荷(如负离子)一样, $\psi_B(1)\psi_B(2)$ 相当于电子 1 及 2 均在 B 核左右, 使 B 原子好象负离子一样。所以 $\psi_A(1)\psi_A(2)$ 及 $\psi_B(1)\psi_B(2)$ 常称为离子项。在简单电子配对法中完全没有这种离子项。

分子轨道法中激发态 H_2 分子亦可有如下三种。一种是二个自旋相反的电子都填入 ψ_u 轨道[式(7-23)], 因而其状态函数为:

$$\psi_{II} = c_2^2\{\psi_A(1) - \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) - \psi_B(2)\} \quad (7-55)$$

另一种是自旋相反的二个电子分占 $\psi_g = c_1(\psi_A + \psi_B)$ 及 $\psi_u = c_2(\psi_A - \psi_B)$ 二个轨道, 分子状态函数 ψ 为:

$$\psi_{III} = k[\psi_g(1)\psi_u(2) + \psi_u(1)\psi_g(2)] \quad (7-56)$$

第三种是自旋平行的二个电子分占 ψ_g 及 ψ_u 二个轨道, 其状态函数为:

$$\psi_{IV} = k[\psi_g(1)\psi_u(2) - \psi_u(1)\psi_g(2)] \quad (7-57)$$

为什么最后二种函数是这样形式,而不是 $\psi_a(1)\psi_a(2)$ 或 $\psi_a(1)\psi_b(2)$ 的理由可以这样来理解: 根据泡利原理, 分子的完全状态函数, 对电子的交换来说应是反对称的。因而对于上述基态分子及三种激发态分子来说, 其完全函数除分别包括 ψ_I 、 ψ_{II} 、 ψ_{III} 或 ψ_{IV} 外, 尚应包括它们的自旋函数 σ 。对于二个电子自旋相反的 ψ_I 、 ψ_{II} 及 ψ_{III} 三种情形来说, 它们的自旋函数是反对称的, 所以空间坐标函数必须是对称的 (参见 § 6-5), 式(7-53)和(7-55), 都符合这条件。而 ψ_{III} 若用 $\psi_a(1)\psi_a(2)$ 或 $\{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) - \psi_B(2)\}$ 来表示是不符合这条件的。因为电子交换后即变成 $\psi_a(2)\psi_a(1)$ 或 $\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\}\{\psi_A(1) - \psi_B(1)\}$ 与原先的数值不同。现在 ψ_{III} 用这公式 $\psi_{III} = k[\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(1)\psi_b(2)]$ 来表示, 那就完全符合对称的要求 (二电子交换后, ψ_{III} 值不变)。

同样理由可以说明 ψ_{IV} 用 $[\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_b(2)]$ 来表示的原因。因为在这种情况下, 二电子自旋平行, 即其自旋函数为对称的, 则其空间坐标函数 ψ_{IV} 必须是反对称。这样表示的 ψ_{IV} 在电子交换后, 不改变 ψ 的数值, 仅改变其符号, 正符合反对称条件。总之无论电子配对法或分子轨道法, H_2 分子均有四种状态, 不过状态函数在二种方法中是不同的, 它们都是近似的方法。

(2) 这二种方法在许多分子的研究上所得定性的结果常是一致的。例如它们都肯定了发生键合作用的电子都共同属于二个核。亦考虑了电子的偶合或泡利原理。不过分子轨道法只是说, 二个电子若要纳入同一分子轨道必须自旋相反才配对, 而在其他情形就不一定。亦就是说可以借不配对的电子把原子结合成分子。而在电子配对法中, 要使二原子产生键合又要符合泡利原理, 则需电子自旋的偶合。我们若认为 $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)$ 波函数意味着此二电子与二核共同结合着, 则键的形成表示 ψ_A 及 ψ_B 二原子轨道同时被它们所填充。而在分子轨道法中则认为此等电子充填在那些由原子轨道 ψ_A 及 ψ_B 组合而成的分子轨道中。此外, 这二理论都说明 σ 、 π 、 \cdots 等各键的特征。

(3) 这二种方法的定量结果都是近似的, 且依赖变分函数选

择的好坏。在某些问题中，电子配对法的计算结果较为准确，而在另一些问题中，则反之。例如用电子配对法处理 H_2 分子，应用王守竞所用的原子轨道函数所得的解离能为 3.76 电子伏特，而用简单的分子轨道法求得的仅为 3.41 电子伏特（实验值为 4.72 电子伏特）。但徐光宪和方国光应用分子轨道构型迭加法，所得结果为 4.08 电子伏特。一般说来，普通电子配对法中忽视了波函数中的离子项，而在简单分子轨道中又过份夸大了离子项的重要性（在 H_2 分子中离子项占据份量估计亦不会太大的）。对于它们若加以适当项次的校正后，则可使结果更近似于实验值。例如在状态函数中包括另一些函数〔应符合所要求的对称性条件（参见 § 7-3）〕。

例如，在普通电子配对法的状态函数 $\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)$ 中，加入 $h\psi_A(1)\psi_A(2)$ 、 $h\psi_B(1)\psi_B(2)$ 等离子项，则 H_2 分子状态 ψ 成为：

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + h[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)] \quad (7-58)$$

若在简单分子轨道法的状态函数 $\{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\}$ 中，加入 $k\{\psi_A(1) - \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) - \psi_B(2)\}$ 这一项次，则

$$\psi = \{\psi_A(1) + \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) + \psi_B(2)\} + k\{\psi_A(1) - \psi_B(1)\}\{\psi_A(2) - \psi_B(2)\} \quad (7-59)$$

这样，所得的结果均有改善。 h 及 k 等系数均可用变分法使体系能量最低而求得。

比较上面二式，可以看出，当

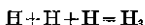
$$h = -\frac{1+k}{1-k} \quad (7-60)$$

时，上面电子配对法及分子轨道法的状态函数则变为完全相同了。

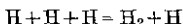
(4) 电子配对而形成共价键，这与化学上所习用的价键概念颇为一致。而分子轨道法的假定着重在分子的整体性，而价键概念则不明显。这指一般的饱和键分子而言，对于共轭、超共轭现象、多中心子化合键等分子（参见 § 9-1，§ 9-4 及 § 9-10），分子轨道法的概念反而更较易理解。不过对于平常价键的饱和性的阐明，

简单分子轨道法确实不如电子配对法。例如:

共价键的饱和性: 按电子配对法来说, H 原子是 1 价的含有一个未配对的电子。若二个 H 原子的电子自旋相反则能构成一对称性的轨道运动函数, 使二核间电子云密度增大而形成一个共价键。已经配对的电子对其他原子具有排斥性, 亦即不能再与第三个 H 原子化合成稳定的 H_3 分子。分子轨道法对饱和性的叙述当然亦可以, 不过必须这样说:



这反应所放出的能量不如下列反应所放出的能量那么多:



所以只能形成 H_2 分子, 而不能产生 H_3 。对于项次校正过的分子轨道法或变分函数选用得当时, 计算的结果确能证明这一点。不过采用简单的分子轨道函数, 如

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \quad (7-61)$$

的分子轨道法(上式的 $\psi_1 \psi_2 \psi_3$ 为 H 原子轨道函数), 所得的结果很不满意。对于线性 H_3 分子所得的三个分子轨道能量分别为:

$$E = \begin{matrix} \psi_I & \psi_{II} & \psi_{III} \\ E_H + \sqrt{2}\beta; & E_H; & E_H - \sqrt{2}\beta \end{matrix} \quad (7-62)$$

H_3 中的三个电子分布在能量较低的二个分子轨道 ψ_I 及 ψ_{II} 上(ψ_I 上二个电子, ψ_{II} 上一个电子), 因而构成 H_3 的总能量 E 为:

$$E = 2(E_H + \sqrt{2}\beta) + E_H \quad (7-63)$$

但若按 $3H = H_2 + H$ 反应, 计算 H_2 的能量。因已知 H_2 分子轨道的能量为 $E_H + \beta$ [参见式(7-36)], 故 $H_2 + H$ 体系的总能量 E' 为:

$$E' = 2(E_H + \beta) + E_H \quad (7-64)$$

比较代表 H_3 能量的 E 及代表 $H_2 + H$ 体系的能量 E' , 即可看出, H_3 的能量反而比 $H_2 + H$ 为较低(因上面的 β 都是负值), 意味着 H_3 反而较 $H_2 + H$ 为较稳定。这当然是错误的。所以在应用简单的分子轨道法所得的结果, 有时不如电子配对法。但这并不表示分子轨道法不如电子配对法。若采用较佳的变分函数, 或在简单的分子轨道函数中加以适当项次, 同样可以得到较好的结果。同

样能说明共价键的饱和性(虽然概念没有如电子配对法那样直接)。

对于电子激发的情形, 分子轨道法的概念则较电子配对法为简单而清楚。例如对 H_2 分子, 基态分子二电子均处在 $\sigma 1s$ 轨道 $[\psi_{\sigma 1s} = \psi_A(1s) + \psi_B(1s)]$, 激发时其中一个电子可激发到 $\sigma^* 1s$ 轨道 $[\psi_{\sigma^* 1s} = \psi_A(1s) - \psi_B(1s)]$, 亦可以激发到 $\pi 2p$ 轨道 $[\psi_{\pi 2p} = \psi_A(2p_x) + \psi_B(2p_x)]$ 。但在电子配对法中, 它是很着重在电子转移时必须考虑包含二电子相关的波函数。而在分子轨道中, 只有一个电子激发, 而原先未激发态轨道(如 $\sigma 1s$)没有多大改变, 这就使问题简单多了。

(5) 分子轨道法的计算一般要比电子配对法为简单, 容易推广到比较复杂的分子。对于激态或电子云的分布均易作定量的计算(参见 § 9-3)。而电子配对法中, 双电子键函数的计算很麻烦, 尤其是对于复杂的分子。例如, 有四个未配对电子的四个原子构成的分子体系, 其状态函数 ψ

$$\begin{aligned}\psi = & \psi_A(1)\psi_B(2)\psi_C(3)\psi_D(4) \\ & + \psi_A(2)\psi_B(1)\psi_C(4)\psi_D(3) + \dots\end{aligned}$$

包括项次很多, 计算相当复杂(这将在 § 10-1 及 § 18-2 中加以讨论)。如果再要在电子配对法中加入一些离子结构项次, 对于复杂分子就变得非常困难, 以致无法着手。有时只能作定性分析或半经验的处理。而分子轨道法则较易进行而且有效。所以用这二种方法处理分子结构各有长短, 彼此渗透, 亦可互补不足而共同提高。

7-8 多电子键函数法

无论电子配对法或者是分子轨道法, 一般都是用单个电子的波函数作为计算基础。事实上, 在分子中的各个键, 往往具有相对的独立性和稳定性, 很少受其他键的影响而改变其性质(如键长, 键能等)。因此若不用单个电子的波函数为出发点, 而采用相应于各个化学键的多电子波函数为近似基础, 来研究多原子的分子结

构,结果就会精确得多。有鉴于此,我国唐敖庆^①彭桓武^②邓实^③等建议用双电子键函数及多电子键函数的计算方法:

若欲研究的分子的薛定谔方程为:

$$H\psi = E\psi \quad (7-65)$$

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i,\alpha} V_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} V_{\alpha\beta} \quad (7-66)$$

其中 $\sum V_{i\alpha}$ 为电子 i, j, \dots 与原子核 α, β, \dots 间相互作用能的总和; $\sum V_{ij}$ 为电子 i, j 间相互作用能的总和; $\sum V_{\alpha\beta}$ 为 α, β, \dots 等原子核相互作用能的总和, 其中 $\hbar = h/2\pi$ 。

若此分子由 a, b, \dots 等键组成, ψ_a, ψ_b, \dots 为各键的波函数, 则可用它们的连乘积作为全分子的波函数的近似函数 ψ , 即

$$\psi = \psi_a \cdot \psi_b \cdot \dots = \prod_a \psi_a \quad (7-67)$$

显然所用键函数 ψ_a 等将符合如下的一组方程

$$H_a \psi_a = \varepsilon_a \psi_a \quad (7-68)$$

H_a 为键的哈密顿算符,

$$H_a = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij} + \sum_i \sum_a V_{ai} + \sum_{\substack{b \neq a}} \int \psi_b^* V_{ab} \psi_a d\tau_a d\tau_b \quad (7-69)$$

求和符号 i , 系对 a 键中的所有电子求和, V_{ab} 代表 a 键中所有电子和 b 键中所有电子的相互作用能。从 H_a 的各项可知, ε_a 代表除核电荷排斥能外的 a 键本身的能量及 a 键与其他键的相互作用能量之和。

ψ_a 等键函数可用自洽场方法求得, 即首先假定一组 ψ_a , 代入式(7-69), 得到 H_a , 然后代入式(7-68)求得 ε_a 及 ψ_a , 再将求得的 ψ_a , 代入式(7-69)计算 H_a , 再代入式(7-68)求得 ε_a 及 ψ_a 的解。这样反复计算多次, 直到代入的 ψ_a 和求得的 ψ_a 自相一致为止。求解时须注意波函数空间部分对 a 键中这些电子为全反对称, H_a 为

① 唐敖庆, 化学学报 **20**, 128 (1954)。

② 彭桓武, 物理学报 **11**, 143 (1955)。

③ 邓实, 山东大学学报(自然科学) **2**, 31 (1955)。

全对称。

求分子能量 E 时，只需将上述式(7-67)表示的 ψ (更准确地说，可用 $\psi = \sum \pm c \prod_a \psi_a$) 代入变分法的能量表示式

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad (7-70)$$

其中 H 即是式(7-66)所代表的各项。且运用归一化条件

$$\int \psi_a^* \psi_a d\tau = 1 \quad (7-71)$$

等，可得到：

$$E = \sum_a \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \int \psi_a^* \psi_b^* V_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \quad (7-72)$$

此式右端第一项的求和中，每二根键的相互作用(核电荷间的排斥能除外)都出现了二次，所以要减去第二项。第三项为全分子的核电荷间的相互排斥能。

若将核电荷分划给各个键，例如双电子共价键中，可以把二个端原子的二个核电荷划归这个键，再将 ε_a 的数值代入，即可得到

$$\begin{aligned} E = \sum \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_a^* \nabla_i^2 \psi_a d\tau_a + \frac{1}{2} \sum_{\substack{b,j \\ b \neq a}} \int \psi_a^* V_{ij} \psi_a d\tau \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha_a, \alpha'_a \\ \alpha_a \neq \alpha'_a}} V_{(\alpha_a, \alpha'_a)} \right] \\ + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \left[\int \psi_a^* \psi_b^* V_{ab} \psi_a \psi_b d\tau_a d\tau_b + V_{(\alpha_a, \alpha_b)} \right] \quad (7-73) \end{aligned}$$

α_a, α'_a 指 a 键中的二原子核， α_a, α_b 指不同键中的二原子核。

式(7-73)的第一个求和号，代表各个键本身的能量，式(7-73)的第二个求和号，代表键与键间的相互作用能。多电子键函数法是分子结构理论中应该发展的一个重要方向。

第 八 章

多原子分子中的化学键—— 杂化轨道理论

8-1 杂化轨道理论

要解释多原子分子结构及某些共价键的方向性、键能及偶极矩等等,必须假定在一定场合下,二原子参与作用的不是单纯的 s 、 p 或 d ...等原子轨道,而是一些不同类型的原子轨道“混杂”起来,重新组成新的轨道参与作用,这叫做杂化。例如 CH_4 中 C 原子呈现 4 价,可说是由于 C 原子经激发后有 4 个未配对的电子即 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 及 $2p_z$ 。若由单纯的 s 或 p 电子云和 H 原子电子云重迭,则 4 个键不会等同(因 s 电子云和 p 电子云不同,其中一个键应该较弱,另三个由 p 电子云构成的键应该较强),而且后三个键应该交互保持约 90° 的键角(因为三个 p 电子云是互相垂直的),这与实验结果不符, CH_4 的四个键完全等同的键角皆为 $109^\circ 28'$ 。

若水分子的二个 $\text{O}-\text{H}$ 键是由 O 原子的二个 p 电子云之单纯成份与 H 原子云重迭,则键角亦应该约是 90° ,这与实验值 105° 相差更远。杂化轨道理论认为, CH_4 分子中 C 原子的 s 及 3 个 p 轨道是杂化成为四个对称分布的 sp^3 轨道,亦即每一新轨道 sp^3 中含有 $1/4 s$ 电子云及 $3/4 p$ 电子云,从而对 CH_4 分子的结构提出合理的解释。同样亦假定在 H_2O 分子中,和 H 原子电子云重迭的不是单纯的 p ,而氧原子中的孤对 s 电子亦有一部分参与杂化的。在下而的讨论中便可看出,根据杂化结果,便可使键角展开一些。

在未讨论杂化轨道的推论及应用之前,先讨论一下它的根据及杂化轨道函数的表示法。

例如 ψ_s 、 $\psi_{(p_x)}$ 、 $\psi_{(p_y)}$ 、 $\psi_{(p_z)}$ 分别表示 s 、 p_x 、 p_y 及 p_z 四个电子轨道,若由它们杂化成四个 sp^3 杂化轨道 ψ_1 、 \dots 、 ψ_4 ,则杂化轨

道中都有着它们的成份。四个杂化轨道常用 ψ_s 、 $\psi_{(p_x)}$ 、 $\psi_{(p_y)}$ 及 $\psi_{(p_z)}$ 的线性组合来表示, 即

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= a_1\psi_s + a_2\psi_{(p_x)} + a_3\psi_{(p_y)} + a_4\psi_{(p_z)} \\ \psi_2 &= b_1\psi_s + b_2\psi_{(p_x)} + b_3\psi_{(p_y)} + b_4\psi_{(p_z)} \\ \psi_3 &= c_1\psi_s + c_2\psi_{(p_x)} + c_3\psi_{(p_y)} + c_4\psi_{(p_z)} \\ \psi_4 &= d_1\psi_s + d_2\psi_{(p_x)} + d_3\psi_{(p_y)} + d_4\psi_{(p_z)} \end{aligned} \right\} \quad (8-1)$$

式中 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 、 c_1 、 c_2 、 d_1 、 d_2 是常数, 依赖于每杂化轨道中所含 s 或 p 成份的多少。 ψ_1^2 、 ψ_2^2 、……等的物理意义仍代表几率密度, 所以各杂化轨道函数亦需满足归一化条件即:

$$\int \psi_1^2 d\tau = 1, \quad \int \psi_2^2 d\tau = 1, \quad \int \psi_3^2 d\tau = 1, \quad \int \psi_4^2 d\tau = 1$$

杂化轨道函数表示法的根据是什么, 亦即不同的原子轨道为什么可以杂化?

根据量子力学的迭位原理, 能量相同的状态(或轨道), 例如 $\psi_{(p_x)}$ 、 $\psi_{(p_y)}$ 及 $\psi_{(p_z)}$ 是可以杂化的, 因为它们都是波动方程 $H\psi = E\psi$ (在一定 E 值时) 的解, 则这些解的线性组合

$$\psi_{(p_1)} = c_1\psi_{(p_x)} + c_2\psi_{(p_y)} + c_3\psi_{(p_z)} \quad (8-2)$$

亦一定能满足 $H\psi = E\psi$, 亦即根据微分方程原理, 此 $\psi_{(p_1)}$ 亦可以是薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 的一个解。换言之, 三个 p 轨道是可以杂化的, 不过杂化的结果还是 p 轨道, 只是方向改变而已。

至于 ns 轨道则比 np 轨道的能量稍低, 在孤立的原子中, 它就不可能与 p 轨道杂化。但在分子中的原子, 由于外力使原来的状态发生改变(称为摄动或微扰), 这是因为共价键形成过程中所产生的“微扰”作用之能量要比 s 和 p 轨道之间的能量差别来得大, 这样后者的差别就被掩盖了。因此假定能量稍有差别的 ns 和 np 轨道可以杂化是合理的。

此外, 既然 $c_1\psi_{(p_x)} + c_2\psi_{(p_y)} + c_3\psi_{(p_z)}$ 可用另一新的 p 轨道 ψ_p 来表示, 而 c_1 、 c_2 、 c_3 又是为任意的常数, 则式(8-1)所表示的四个 sp^3 轨道亦可改写如下的形式:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= a_1\psi_s + a'\psi_{p(1)} \\ \psi_2 &= b_1\psi_s + b'\psi_{p(2)} \\ \psi_3 &= c_1\psi_s + c'\psi_{p(3)} \\ \psi_4 &= d_1\psi_s + d'\psi_{p(4)} \end{aligned} \right\} \quad (8-3)$$

$\psi_{p(1)}$ 、 $\psi_{p(2)}$ 、……是不同的，因它们所包含 $\psi_{p(x)}$ 、 $\psi_{p(y)}$ 及 $\psi_{p(z)}$ 各项的系数不同。总之，不论是那一种 s - p 杂化轨道，我们均可用如下的通式来表示：

$$\psi = a\psi_s + b\psi_p \quad (8-4)$$

要应用杂化轨道，必须要知道 a 及 b 值。但此二常数之间有内在联系，因为 ψ 须满足归一化条件，即 $\int \psi^2 d\tau = 1$ ，故

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (a\psi_s + b\psi_p)^2 d\tau \\ &= a^2 \int \psi_s^2 d\tau + b^2 \int \psi_p^2 d\tau + 2ab \int \psi_s \psi_p d\tau \\ &= a^2 + b^2 = 1 \end{aligned} \quad (8-5)$$

（因为 $\int \psi_s^2 d\tau = 1$ ， $\int \psi_p^2 d\tau = 1$ ，而 ψ_s 和 ψ_p 正交， $\int \psi_s \psi_p d\tau = 0$ ），所以 b 与 a 之间有如下关系：

$$b = \sqrt{1-a^2} \quad (8-6)$$

因而上述杂化轨道的通式可改写成：

$$\psi = a\psi_s + \sqrt{1-a^2}\psi_p \quad (8-7)$$

为了使物理意义更清楚一些，亦常再把它改写成如下形式：

$$\psi = \sqrt{\alpha}\psi_s + \sqrt{1-\alpha}\psi_p \quad (8-8)$$

（亦即令 $\alpha = a^2$ ， $1-\alpha = 1-a^2 = b^2$ ）

因为其中 α 实际上代表杂化轨道中 s 电子云所占的百分率， $1-\alpha$ 表示 p 成分的百分率，这可从下面情形看出。 ψ_s^2 及 ψ_p^2 既分别表示 s 及 p 电子云密度，若 α 为杂化轨道中 s 电子云所占的百分率，则杂化轨道电子云密度中含 $\alpha\psi_s^2$ 及 $(1-\alpha)\psi_p^2$ 。亦即相当于

$$\int \psi^2 d\tau = \int [\alpha\psi_s^2 + (1-\alpha)\psi_p^2] d\tau$$

$$\text{或} \quad \int \psi^2 d\tau = \int [\alpha \psi_s^2 + (1-\alpha) \psi_p^2] d\tau + 2 \int \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \psi_s \psi_p d\tau$$

(因 $\int \psi_s \psi_p d\tau = 0$) 故

$$\int \psi^2 d\tau = \int (\sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_p)^2 d\tau$$

所以可看出 $\psi = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_p$

α 既在物理意义上表示 s 电子所占的百分率, 那么我们从组成杂化轨道的 s 电子及 p 电子数目就可直接知道 α 值, 从而把杂化轨道函数 ψ 表示出来。如有 1 个 s 电子及 3 个 p 电子杂化成 sp^3 轨道, 则 s 所占电子云的百分率为 $\frac{1}{4}$, 亦即 $\alpha = \frac{1}{4}$, 因而其杂化轨道函数 ψ 为:

$$\psi = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_p \quad (8-9)$$

(当然这只是通式, 实际是

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{p(1)}, \dots, \psi_4 = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{p(4)}$$

四个式子)。假如由 1 个 s 和 2 个 p 电子杂化成 sp^2 轨道, 则 $\alpha = 1/3$, 轨道函数为:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_p \quad (8-10)$$

在 BCl_3 分子中, B 原子用来形成共价键的就是这种杂化轨道(B 原子经激发后未配对电子为 $2s, 2p_x, 2p_y$)。

在许多络合物分子或离子[如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$]中, 参与形成共价键的杂化轨道还包含 d 成分, 即 s, p, d 电子杂化。根据同样的理由, 我们可用如下函数表示 $s-p-d$ 杂化轨道,

$$\psi = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_p + \sqrt{\gamma} \psi_d \quad (8-11)$$

其中 α 表示杂化轨道中 s 电子云的百分率, β 及 γ 分别表示 p 电子及 d 电子的百分率。例如在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中所用的轨道是 1 个 s , 3 个 p 及 2 个 d 电子, 总电子数是 6, 则 $\alpha = \frac{1}{6}$, $\beta = \frac{3}{6}$, $\gamma = \frac{2}{6}$,

其轨道函数是

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_s + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_p + \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_d \quad (8-12)$$

显然, $\alpha + \beta + \gamma = 1$, 这正好象在 $s-p$ 杂化轨道中 $a^2 + b^2 = 1$ 的情况相似。

8-2 成键能力

现在来研究杂化轨道理论的第二个问题即原子轨道为什么需要杂化? 杂化之后性质有何改变? 这二者之间是互有连系的, 主要是轨道杂化后, 电子云的分布有很大的改变, 成键能力大大增加, 从而使生成的分子更加稳定的缘故。

我们知道二原子的轨道重叠越多, 产生的键越牢, 因而重叠常发生在角度分布上有最大值的方向。此外重叠的程度亦决定于此等原子轨道角度分布上的最大值的大小。这对不同原子轨道是不同的。 p 电子云最大值的方向远比 s 电子云伸展得远, 它可与另一原子的电子云有较大的重叠。所以 p 电子的成键能力 f 大于 s 电子云 [参见 § 7-1 及式 (7-7)]。

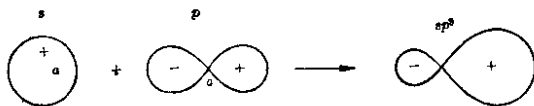


图 8-1

将上述的 sp^3 杂化轨道 $\left(\psi = \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_p\right)$ 的电子云绘出, 则有如图 8-1 的形状。 sp^3 或 sp 杂化轨道的形状亦大致与此相仿。从图 8-1 中可以看出轨道杂化后, 电子云的形状有很大的改变, 即不再赋有 s 或 p 电子原有的中心对称性 (严格说应指 ψ_s^2 或 ψ_p^2)。而表现在一端特大, 另一端很小。因为对每一电子来说, 电子云的总值是定值的。所以在特大的一端, 其电子云不仅要比原来的 s 电子伸展得远, 亦要比原来的 p 电子云伸展得远。因而可以理解它

们与另一原子的电子云的重迭要比未杂化过的轨道来得有效。从能量最低的原理来看,为什么需要杂化就得到了解释。

较定量地来表示这种重迭性的增加,则可看一下它的成键能力 f 。

在 § 7-1 中我们曾说过 ns 及 np 的电子的波函数可用 $\psi_s = f_s k$ 及 $\psi_p = f_p k$ 来表示, f_s 及 f_p 分别是 s 及 p 的成键能力, 其数值各为 1 及 $\sqrt{3}$ 。 k 是比例常数。因而各轨道(包括 s 、 p 、 \cdots 及杂化轨道)函数 ψ 亦可用如下通式表示,即:

$$\psi = f k$$

这亦可代表 s - p 杂化轨道的函数。今再以 $\psi_s = f_s k$ 及 $\psi_p = f_p k$ 及 $\psi = \sqrt{3} k$ 代入杂化轨道函数 $\psi = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_p$, 得:

$$\psi = \sqrt{\alpha} f_s k + \sqrt{1-\alpha} f_p k = (\sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{1-\alpha} f_p) k \quad (8-13)$$

或

$$\psi = (\sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)}) k \quad (8-14)$$

以此和式(7-7)比较一下,则知 s - p 杂化轨道的成键能力 f 是:

$$f = \sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{1-\alpha} f_p$$

或

$$f = (\sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)}) \quad (8-15)$$

我们若以此杂化轨道的 α 值代入,则可计算其成键能力 f 。今将一些 s - p 杂化轨道的 α 及 f 列于表 8-1。

表 8-1

杂化轨道名称	α	f
纯 p (未杂化)	0	$\sqrt{3}$
sp^3	$\frac{1}{4}$	2
sp^2	$\frac{1}{3}$	1.991
sp	$\frac{1}{2}$	1.933
s^3p	$\frac{3}{4}$	1.732
纯 s (未杂化)	1	1

从表 8-1 中可以看出 $s-p$ 杂化轨道的成键能力要比未杂化 s 及 p 轨道大, 其中尤以 sp^3 为最大。

同样推导, 可知 $s-p-d$ 杂化轨道的成键能力 f 是:

$$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma} \quad (8-16)$$

$$\begin{aligned} [\text{因为 } \psi &= \sqrt{\alpha}\psi_s + \sqrt{\beta}\psi_p + \sqrt{\gamma}\psi_d = \sqrt{\alpha}k + \sqrt{3\beta}k + \sqrt{5\gamma}k \\ &= (\sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma})k = fk] \end{aligned}$$

其中 $\psi_s = \sqrt{5}k$

鲍林等认为二原子各以它们的原子轨道(杂化过的或未杂化的) ψ_A 、 ψ_B 参与形成成键时, 键的强度约略可以用二轨道成键能力 f_A 及 f_B 的乘积来表示, 即

$$\text{键的强度} = f_A f_B \quad (8-17)$$

换言之, 即以 $f_A f_B$ 作为键强度的定义。因而 $s-s$ 键的强度为 1×1 , s 电子与 p 电子构成共价键时, 其 $s-p$ 键的键强度为 $1 \times \sqrt{3}$; 以此类推。

表 8-2

种 类	键 的 强 度
$s-s$	1
$s-p$	$\sqrt{3}$
$p-p$	3
sp^3-sp^3	4
sp^2-sp^2	$(1.991)^2$
$sp-sp$	$(1.933)^2$

鲍林等认为键能 $D_{1/2}$ 约与键的强度 $f_A f_B$ 成正比。因此键能应以 $s-s$ 键为最小, sp^3-sp^3 为最大。例如在分子 Li_2 (共价键为 $s-s$)、 F_2 (主要为 $p-p$ 键) 及 C_2 (如在 C_2H_6 中的 $\text{O}-\text{O}$ 键, 是 sp^3-sp^3 键), 键能各为 26、35 及 85 千卡/克分子。

键能大小应该和电子云的重迭密切相关, 这点是完全正确的, 亦即二电子云的重迭愈大, 键能愈大。虽然电子云的重迭程度也可用表示状态函数角度分布上的最大值的成键能力 f 来表示, 但这并不完全正确。粗略地说, 电子云伸展得越远, 其 ψ 的最大值愈

大时, 电子云与另一电子云重叠的可能性愈大. 但电子云重叠的多少亦决不应该只考虑那个有最大值的方向. 例如二个原子各以 p_z 电子构成 π 键时, 二个 p_z 的最大方向是互相平行(都朝向 Z 轴)的, 若只考虑这个方向, 则二电子云根本就不可能重叠而成 π 键. 亦即 π 键的键能是 0, 这当然是错的. 根据成键能力 f 来说, sp^3-s 的键能应比 sp^2-s 及 $sp-s$ 大. 事实上键能次序却以 $sp-s$ 为最大, sp^2-s 次之, sp^3-s 最小.

例如在乙炔分子 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 中, 每个 C 原子需与一个 H 及另一 C 原子构成二个 σ 键, 亦即需二个原子轨道来构成二个 σ 轨道. 因而需用它的 s 及 p_z 电子杂化成二个 sp 轨道, 分别用来与 H 及另一 C 原子构成 σ 键. 而每一 C 原子上的 p_y 及 p_x 则两两结合成二个 π 键, 如图 8-2 所示. 所以 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 分子中的 C—H 键是 $s-sp$ 键. 根据实验其键长是 1.057 \AA , 键能 $D=102.94$ 千卡/克分子.

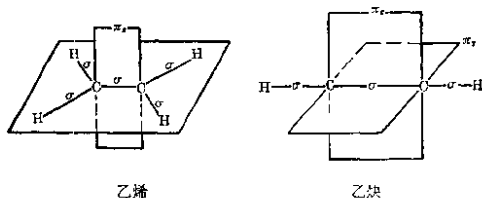


图 8-2

在乙烯分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中, 每个 C 原子需与二个 H 及另一 C 原子构成三个 σ 键, 亦即需三个原子轨道来形成 σ 键. 因而要用它的 s 、 p_x 及 p_y 三个电子来杂化成三个 sp^2 轨道, 分别和 2 个 H 及一个 C 构成 σ 键. 留下的 p_z 轨道则与另一 C 原子上平行的 p_z 轨道, 构成一个 π 键(见图 8-2). 从这里亦可知道 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子中的 C—H 键是 $s-sp^2$ 键. 根据实验其键长是 1.079 \AA , 键能 $D=100.39$ 千卡/克分子. 此外已知 CH_3-OH 分子中的 C—H 键是 $s-sp^3$ 键, 在 CH 分子中的 C—H 键是 $s-p$ 键, 今将它们的一些数据列于下表 8-3, 以供比较.

表 8-3

C-H 键性质	分 子	键 (Å) 长	力 常 数 k (10^5 达因/厘米)	键 能 (千-卡/克分子)
$sp-s$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1.057	5.88	102.94
sp^2-s	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.079	5.05	100.39
sp^3-s	CH_3-CH_3	1.102	4.88	96.97
$p-s$	CH	1.120	4.09	93.2

从表 8-3 中所列键能及力常数 k (即二原子振动时, 复原的拉力 F 与偏离平衡位置的距离 x 之比值, $F = -kx$) 大小来看, 无疑应以 $sp-s$ 键为较大, sp^2-s 次之, sp^3-s 键更次之。所以用这样定义的键强度 f_A, f_B 的大小来衡量键能只是极粗略的, 而非完全妥当。

较合理地比较 $A-B$ 键的强弱或键能, 需看二原子的原子轨道的重迭积分 $\int \psi_A \psi_B d\tau$ 这一项的大小 (即 S 的大小)。今将一些 $s-s$ 、 $p-p$ 、 sp^3-sp^3 、 \dots 、 $sp-sp$ 键的 S 值 (即 $\int \psi_A \psi_B d\tau$)

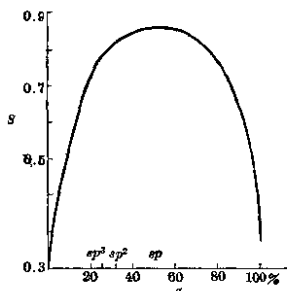


图 8-3

绘于图 8-3, 以供比较: 从图 8-3 中亦可以看出单纯 s 及 p 的重迭积分 S 约少于 0.5, 适当杂化后可使重迭积分升高而超过 0.8, 且可看出其中以 sp 的为最大, sp^2 的次之, sp^3 更次之。这次序是和实验值完全一致。

此外尚需注意, 在比较键能大小时亦不能完全只看 $\int \psi_A \psi_B d\tau$, 还有其他许多因素都可影响键的强度或键能。

8-3 键角

在 § 7-1 已提到过共价键的方向性, 多数原子轨道是有方向

性的(如 p_x 朝向 x 轴, p_z 朝向 z 轴等等), 而二原子化合时, 即在此等方向作电子云重迭。换言之, 即在此等方向形成分子轨道。所以键角主要决定于各原子轨道或电子云分布的方向性。前面已述及, 由二个 p 电子云构成的 σ 键, 其键角应在 90° 左右。但键角问题较彻底的解决, 却依赖于杂化轨道理论。例如 H_2O 分子、 NH_3 分子中键角的实验值分别是 105° 及 109° 。为什么会是这样? 另外 BCl_3 的分子式与 PCl_3 很类似, 但根据实验 BCl_3 的分子是扁平的三角形, 三个 $B-Cl$ 键的键角是 120° , 而 PCl_3 却是一个角锥体, 形状与 NH_3 相似。对于这些问题, 杂化轨道理论均能加以预测或解释。

8-3a 二个杂化轨道间的夹角

几个原子轨道杂化后, 不仅电子云的形状发生了改变, 其方向亦往往改变。

前已述及式(2-131) p 轨道常用矢量来表示。例如

$$\psi_z = f'(r) \cos \theta$$

其中 $f'(r)$ ①是径向部分的函数, 只与距离 r 有关。此矢量的方向即对称轴的方向, 亦即 Z 轴方向($\cos \theta = 1$), 矢量的长度即可用 $f'(r)$ 来表示(即 ψ_z 的最大值)。任何角度 θ 的 ψ_z 值即此矢量 $f'(r)$ 在此方向的分量, 这可从 $\psi_z = f'(r) \cos \theta$ 一式看出。对于 ψ_x (或 ψ_y) 的情况亦是这样, 其矢量长度亦是 $f'(r)$, 不过矢量方向是 x 轴 (或 y 轴) 而已。在角度 θ' (距 OX) 方向的 ψ_x 值亦即 $f'(r)$ 在此方向的分量。亦即 $\psi_x = f'(r) \cos \theta'$, 若 Oa 亦在 XZ 平面上, 则

$$\cos \theta' = \cos \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) = \sin \theta$$

所以 $\psi_x = f'(r) \sin \theta$ 。这完全相当于平常 ψ_x 函数的表示式

$$\psi_x = f'(r) \sin \theta \cos \phi$$

[因在 XZ 平面上 $\cos \phi = \cos 0^\circ = 1$, 参见图 2-2 及式(2-132)]。

不仅 ψ_x 、 ψ_y 及 ψ_z 可用矢量表示, 由它们杂化而成的任意 p 轨道 ψ_p , 亦同样可用矢量来表示。

① 此处的 $f'(r)$ 即原来式(2-131)中的 $f(r)r$ 。

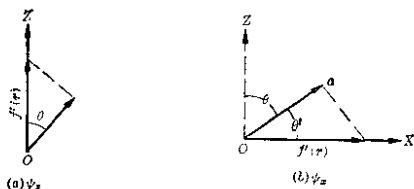


图 8-4

由 p_x 及 p_z 二个轨道杂化后所形成的二个新的 p 轨道

$$\psi_{p_1} = c_1 \psi_x + c_2 \psi_z \quad (8-18)$$

$$\psi_{p_2} = c'_1 \psi_x + c'_2 \psi_z \quad (8-19)$$

这二个轨道的方向可以是任意的(因为它们由 c_1 、 c_2 、 c'_1 及 c'_2 等系数决定, 而此等系数若无附加条件当然亦可以是任意的), 例如在 Z 轴方向的矢量 $f(r)$ (今用 Oa 长度表示) 及 X 轴方向一个矢量 $f'(r)$ (今用 Ob 长度表示) 可重新分解及组合(即相当于杂化成

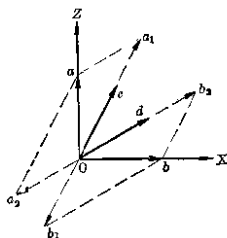


图 8-5

二个新的轨道函数)成 Oc 及 Od 二个新矢量(方向可以任意, Oc 及 Od 之间可有任意角度)。其步骤是先将原矢量 Oa 分解成 Oa_1 及 Oa_2 (Oa_1 及 Oa_2 是平行四边形), 同样, 将原矢量 Ob 分解成 Ob_1 及 Ob_2 二矢量(其原理同合力由分力组成一样)然后在同一方向的矢量之和 $\vec{Oa_1} + \vec{Ob_1}$ 即为 Oc , 另一方向矢量之和 $\vec{Oa_2} + \vec{Ob_2}$ 即为 Od 。

二个 p 轨道杂化后, 其电子云方向可以改变(由 Z 及 X 轴改变成 Oc 及 Od 方向), s 和 p 杂化后亦是这样。若无其他条件规定, 新轨道的方向可以是任意的。如有条件规定, 则其方向亦就一。兹将杂化轨道需符合的条件限制叙述于下。

假如现在只有 p_x 及 p_z 参与杂化, 则它们的杂化(即 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_z} 的线性组合)可以得到任意个杂化轨道(常数 c_1 及 c_2 可以任意), 但只有二个是独立(即其他的杂化轨道亦可认为由此二个矢量加

和得到)的函数。Oa 及 Ob 或 Oc 及 Od 都可以认为是独立变数, 这特点在杂化前后没有改变。但杂化后新的二个 p 轨道函数的关系却可改变。杂化前 p_x 及 p_y 是正交的, 即它们电子的重迭等于零, 亦即 $\int \psi_{p(x)} \psi_{p(y)} d\tau = 0$ 。杂化后二电子云的重迭程度可以是零, 亦可以不是零。可以是正交函数(若二函数符合 $\int \psi_A \psi_B d\tau = 0$, 则称为正交), 亦可以不是正交函数(注意正交并不意味一定垂直, 二者是不同的)。

若杂化后的二个新轨道是不正交函数, 亦即它们的重迭积分不等于零。这意味着这二轨道不能完全分开或隔离。若它们与另一原子形成二个 σ 键时, 则所得到的分子轨道是非独立的而且是不定位的分子轨道即此分子轨道或化学键中包含有另一化学键或分子轨道的成分, 换言之, 此二原子化合时, 没有作到电子完全配对。但在化学性质上, 我们熟知分子中各个键几乎彼此是独立的, 亦即赋有几乎独立的性能, 很少或较少受其他键的影响。例如一定的 σ 键, 几乎有一定的键长和键能等等。因此在多原子分子中, 虽然原子很多, 我们常假定分子轨道一般是二中心的, 亦即分子轨道定位在二原子核的相互间。不同键的分子轨道是完全可以分开或孤立的。这就要求用来构成分子轨道的原子轨道(指那些属于同一原子的, 例如 H_2O 分子中氧原子的 2 个 p 轨道)是正交的。所以杂化轨道所需符合的条件, 就是彼此间正交。这个条件就决定了杂化轨道的方向不是任意的, 而二个杂化轨道间有一定的夹角。现在来看 $s-p$ 杂化轨道间的夹角: 令 ψ_1, ψ_2, \dots 为数个杂化轨道, 它含有 s 及 p 成份。我们可认为它们由 p_x, p_y 及 p_z 等先杂化成(要看哪几个 p 电子拿出杂化) $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \dots$ 后, 再与 s 电子杂化。故它们可用如下形式表示:

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha_1} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{p_1} \quad (8-20)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\alpha_2} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{p_2} \quad (8-21)$$

.....

在这里假定各杂化轨道所含的 s 成分可以彼此不等, 各为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$

等。在一般的情况下它们常是相同的, 亦即 $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots$ 。

令 θ 为 s - p 杂化轨道的夹角, 亦即矢量 ψ_{p_1} 及 ψ_{p_2} 间的夹角 (因为 s 电子云的对称性, 杂化轨道的方向主要决定于矢量 ψ_{p_1} 及 ψ_{p_2})。

上面已说过此二杂化轨道函数必须正交, 即

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$$

亦即

$$\int (\sqrt{\alpha_1} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{p_1}) (\sqrt{\alpha_2} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{p_2}) d\tau = 0 \quad (8-22)$$

展开之, 得:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \int \psi_s^2 d\tau + \sqrt{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)} \int \psi_{p_1} \psi_{p_2} d\tau \\ & + \sqrt{\alpha_1} \sqrt{1-\alpha_2} \int \psi_s \psi_{p_2} d\tau + \sqrt{\alpha_2} \sqrt{1-\alpha_1} \int \psi_s \psi_{p_1} d\tau = 0 \end{aligned} \quad (8-23)$$

因为 $\int \psi_s^2 d\tau = 1$, 而 s 轨道与 p 轨道 (同一原子的) 是正交的, 所以

$$\int \psi_s \psi_{p_1} d\tau = 0, \quad \int \psi_s \psi_{p_2} d\tau = 0$$

故

$$\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} + \sqrt{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)} \int \psi_{p_1} \psi_{p_2} d\tau = 0 \quad (8-24)$$

将 ψ_{p_2} 矢量分解为二部分, 一部分沿 ψ_{p_1} 的方向, 另一部分垂直于 ψ_{p_1} 的方向, 前者数值为 $\psi_{p_2} \cos \theta$, 后者是 $\psi_{p_2} \sin \theta$ 。

与 ψ_{p_1} 垂直部分的矢量 Ob , 与 ψ_{p_1} 的重迭当然等于零, 而与 ψ_{p_1} 同一方向部分的矢量 $Oa = \psi_{p_2} \cos \theta = |\psi_{p_2}| \cos \theta$ 。这因为矢量 ψ_{p_1} 和矢量 ψ_{p_2} 的绝对值是相等的, 亦就是说 ψ_{p_1} 的长度和 ψ_{p_2} 一样, 只是方向不同而已。因而

$$\int \psi_{p_1} \psi_{p_2} d\tau = \int \psi_{p_1}^2 \cos \theta d\tau = \cos \theta \int \psi_{p_1}^2 d\tau = \cos \theta \quad (8-25)$$

(因 $\int \psi_{p_1}^2 d\tau = 1$)

将此代式 (8-24), 则得到如下的关系:

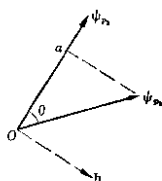


图 8-6

或

$$\sqrt{\alpha_1 \alpha_2} + \sqrt{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)} \cos \theta = 0 \quad (8-26)$$

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)}} \quad (8-27)$$

若知道各杂化轨道所含 s 成份的百分率 α_1 、 α_2 ，即可计算出键角 θ 。

在一般情况下各杂化轨道所含 s 成分百分率相同（即等性杂化），故 $\alpha_1 = \alpha_2$ 。则式(8-27)为：

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (8-28)$$

这公式对键角的预测很有用处（对 $s-p$ 杂化轨道）。在 CH_4 分子中 C 原子有 4 个 sp^3 杂化轨道， $\alpha = \frac{1}{4}$ ，故键角为 $109^\circ 28'$ 。金刚石亦是四面体结构，有同等的键角。在 BCl_3 分子中，与三个 Cl 原子化合的 B 原子是采用了三个 sp^2 轨道， $\alpha = \frac{1}{3}$ ，其夹角 $\theta = 120^\circ$ （如图 8-7 形状），所以 BCl_3 分子是一个平面的正三角形结构。同样可以想见单质硼晶体的原子排列亦应为平面结构（与石墨相仿），而在 PCl_3 分子中，与 Cl 原子结合的主要是 P 原子的 p 轨道，其中 $\alpha = 0$ ，故键角为 90° ，因而是角锥体结构。

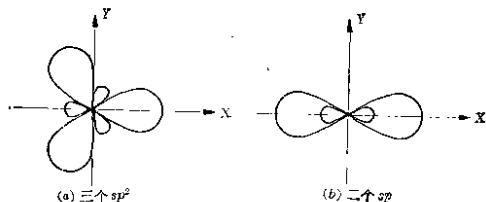
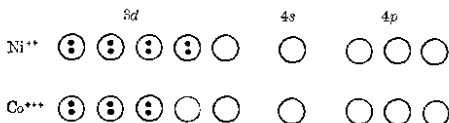


图 8-7

Hg 、 Zn 的原子结构，在激发态时有一个 s 及一个 p 电子未配对，因此可以构成二个 sp 杂化轨道， $\alpha = \frac{1}{2}$ 杂化轨道的夹角 $\theta = 180^\circ$ 。所以我们可预测 HgCl_2 及 $\text{CH}_3-\text{Zn}-\text{CH}_3$ 等分子应有键

角 180° ，即是直线型分子。

在许多络合物分子或离子中，如 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 PdCl_4^{2-} 及 AuCl_4^- 分子，根据实验已知四个配位体分布在中心原子的左右前后四个方向，且在同一平面上。各键的夹角为 90° 或 180° 。此等络合物的形成决非离子键的结合，因为若是离子键，则由于各配位体离子同性电荷的相斥，必使彼此相离较远，而需在空间作较对称的排列（如正四面体），而不会是平面结构。若他们分子是共价键结构，应用 $s-p$ 等杂化轨道亦不能解释其构型。无疑在杂化轨道中必有 d 原子轨道参与其中。在 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、... 等过渡元素的离子或原子中，或多或少都有一些空的 d 轨道，如



这是指稍经激发后的电子排布，○是空轨道，⊙表示此轨道已填满二个电子。 $3d$ 轨道与 $4s$ 、 $4p$ 等能量是接近的，所以可能彼此杂化。例如在 Ni^{2+} 中，可以是 1 个 d ，1 个 s 及 2 个 p 轨道杂化形成四个 dsp^2 杂化轨道，以便容纳由 4 个 CN^- 所供给的 8 个电子。从而生成 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 络合离子；而 Co^{3+} 中亦可以是 2 个 d ，1 个 s 及 3 个 p 轨道杂化形成六个 d^2sp^3 轨道，以接受配位体的电子对，如 6 个 NH_3 供给的 12 个电子，生成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 络离子。

8-3b $d-s-p$ 杂化轨道间的夹角

令 ψ_1, ψ_2, \dots 为此等杂化轨道函数（假定是等性杂化）

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_1} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_1} \quad (8-29)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_2} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_2} \quad (8-30)$$

.....

α, β 及 γ 各为 s, p 及 d 电子所占的百分率。 $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \dots$ 为此杂化轨道函数最大方向的 ψ_p 值。 $\psi_{d_1}, \psi_{d_2}, \dots$ 为此方向的 ψ_d 值。现令 θ 为此杂化轨道的夹角，而 ψ_1, ψ_2, ψ_n 均假定在 Z 轴方向。

前已述及 $\psi_{p_z} = \psi_{p_z} \cos \theta$, 已知氢原子 $3d$ 轨道函数为:

$$\psi_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}a_0^3} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} (3\cos^2\theta - 1) \quad (8-31)$$

现用下式表示其他原子的 $3d$ 轨道:

$$\psi_d = f(r)(3\cos^2\theta - 1) \quad (8-32)$$

其最大值是 $2f(r)$, 即 $\cos\theta = 1$ (或 $\theta = 0^\circ$), 故在 Z 轴方向的

$$\psi_{d_z} = f(r)(3\cos^2\theta - 1) = 2f(r) \quad (8-33)$$

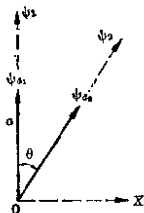


图 8-8

在 ψ_z 方向的 ψ_{d_z} , 其绝对值与 ψ_{d_z} 相同, 不过方向各异而已。若把 ψ_{d_z} 的方向作为 Z 轴, 则 ψ_{d_z} 函数当亦可用

$$\psi_{d_z} = f(r)(3\cos^2\theta - 1)$$

来表示, 亦即 ψ_{d_z} 在 oa 方向 (ψ_{d_z} 方向) 的数值可用上式表示, 将 oa 方向的 ψ_{d_z} 及 ψ_{d_z} 二式相比, 得:

$$\frac{\psi_{d_z}}{\psi_{d_z}} = \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2}$$

或

$$\psi_{d_z} = \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \psi_{d_z} \quad (8-34)$$

现将此关系及 $\psi_{p_z} = \psi_{p_z} \cos \theta$ 等代入式(8-29)及(8-30)得:

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_z} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_z} \quad (8-35)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_z} \cos \theta + \sqrt{\gamma} \psi_{d_z} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \quad (8-36)$$

上述此等杂化轨道必须符合正交条件, 即

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$$

故

$$\int \left\{ \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_z} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_z} \right\} \left\{ \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_z} \cos \theta + \sqrt{\gamma} \psi_{d_z} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \right\} d\tau = 0 \quad (8-37)$$

展开之,得

$$\alpha \int \psi_s^2 d\tau + \beta \cos \theta \int \psi_p^2 d\tau + \gamma \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \int \psi_d^2 d\tau + \sqrt{\alpha\beta} \cos \theta \int \psi_s \psi_p d\tau + \sqrt{\alpha\gamma} \int \psi_s \psi_d d\tau + \dots = 0 \quad (8-38)$$

因为 $\int \psi_s^2 d\tau = 1, \int \psi_p^2 d\tau = 1, \int \psi_d^2 d\tau = 1$

而 $\int \psi_s \psi_p d\tau = \int \psi_s \psi_d d\tau = \int \psi_p \psi_d d\tau = 0$

代入式(8-38)得:

$$\alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) = 0 \quad (8-39)$$

知道了 s, p, d 电子所占的百分率, 则可利用此关系计算 dsp^2 或 d^2sp^3 等杂化轨道的夹角。

例如 dsp^2 杂化轨道中, 总电子数为 4, 其中 s 为 1 个, p 电子 2 个, d 电子 1 个, 即 $\alpha = \frac{1}{4}, \beta = \frac{2}{4}, \gamma = \frac{1}{4}$, 代入式(8-39), 求得 $\theta = 90^\circ$, 故在 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 等络离子中, 键角为 90° (指相邻二键), 而为平面正方形结构。

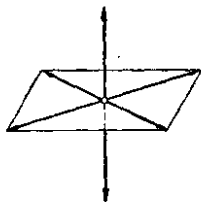


图 8-9

在 d^2sp^3 杂化轨道中, $\alpha = \frac{1}{6}, \beta = \frac{3}{6}, \gamma = \frac{2}{6}$, 代入式(8-39), 可求得 $\theta = 90^\circ$ 或 180° , 所以在 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 络离子中, 六个配位体 NH_3 是分布在 Co 原子的上下左右前后六个方向, 其键角正符合这个数据 (如图 8-9)。

8-4 不等性杂化

上面已说过 p 轨道与 s 轨道杂化后, 轨道的夹角即自 90° 增加到较大的数值。从这里便可理解 H_2O 、 NH_3 等分子中 O 、 N 等原子与 H 原子化合已不是纯粹的 p 轨道, 而杂有若干 s 成分。所以有较大的键角 (H_2O 中为 105° , NH_3 中为 107°)。在 NF_3 分子

中亦是这样。键角是如此,对于它们的偶极矩数值,亦需应用杂化轨道理论才有合理的解释(参见 § 15-1)。

在这里尚需注意几点:

(1) 构成的数个杂化轨道所含的 s 、 p 、 \cdots 的成分 α 、 β 、 \cdots 并不一定相等。若 $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots$, $\beta_1 = \beta_2 = \cdots$, 则称为等性杂化(如在 CH_4 、 HgCl_2 等分子中)。若 $\alpha_1 \neq \alpha_2$, $\beta_1 \neq \beta_2$, \cdots 则称为不等性杂化(如在 H_2O 、 NH_3 、 CH_3Cl 等分子中)。

(2) 参与杂化的电子,可以是那些将和其他原子的电子发生配对的电子,亦可以是原子的孤对电子。例如在 CH_4 分子中, C 原子的四个未配对的电子都参与杂化,杂化后还是四个未配对的电子,用来和四个 H 原子构成共价键。在 NH_3 分子中, N 原子除有三个未配对的 p 电子外,还有一孤对 s 电子,此 s 轨道与 3 个 p 轨道杂化后,即形成四个杂化轨道。其中三个杂化轨道相同(用来与 H 原子化合),含有 s 成分 α_1 , 另一杂化轨道则不相同,含有 s 成分为 $1-3\alpha_1$ (因为在四个轨道中 s 成分的总和必须等于 1)。它可用来容纳孤对电子。若是 sp^3 等性杂化,则夹角应是 $109^\circ 28'$, 而在 NH_3 分子中却是 107° , 可见不是等性杂化。为什么在 CH_4 分子中作等性杂化,而在 NH_3 、 H_2O 等分子中作不等性杂化? 这是可以理解的。杂化的特点是成键能力增加,但这只有与其他原子化合时才能实现。若不参与化合(如孤对电子),就不可能实现,但在杂化过程中因激发 s 电子(因为上面已说过用来杂化的轨道,必须能量相同)尚须消耗一部分能量。因此杂化有此优、缺点。所以最好作不等性杂化,即用于化合的几个杂化轨道含 s 成分少一些,容纳孤对电子的杂化轨道含 s 成分较多一些。此外,作不等性杂化亦可以认为是所构成的几个杂化轨道的用途有所不同。

(3) 要注意杂化轨道的性质,或它们所含 s 、 p 、 \cdots 成分的多少,是随与它化合的原子种类的差异而改变。这因为杂化是在与其他原子化合过程中同时发生的。若四个杂化轨道所结合的原子不同(如 CH_3Cl 中),它们的性质亦就可以稍有改变。所以在 CH_3Cl 分子中,亦是不等性杂化。

例如 A 原子有二个杂化轨道 ψ_1 及 ψ_2 , 分别和不同原子 B 及 C 的原子轨道 ψ_B 、 ψ_C 构成分子轨道 ϕ_1 及 ϕ_2 。

$$\phi_1 = c_1 \psi_B + c_2 \psi_1 \quad (8-40)$$

$$\phi_2 = c'_1 \psi_C + c'_2 \psi_2 \quad (8-41)$$

而杂化轨道 ψ_1 及 ψ_2 各为:

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha_1} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{p_1} \quad (8-42)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\alpha_2} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{p_2} \quad (8-43)$$

则

$$\phi_1 = c_1 \psi_B + c_2 \sqrt{\alpha_1} \psi_s + c_2 \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{p_1} \quad (8-44)$$

$$\phi_2 = c'_1 \psi_C + c'_2 \sqrt{\alpha_2} \psi_s + c'_2 \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{p_2} \quad (8-45)$$

因 B 、 C 二原子的差异, 故 ϕ_1 及 ϕ_2 就不会完全相同, 因而所包含的系数 c_1 和 c'_1 , $c_2 \sqrt{\alpha_1}$ 和 $c'_2 \sqrt{\alpha_2}$ 亦就不会完全相同。由此亦可理解 α_1 与 α_2 可以有差别的。

(4) 在等性杂化轨道中, 轨道函数中所包含的系数 $\sqrt{\alpha}$ 、 $\sqrt{1-\alpha}$ 直接可从所含 s 电子的份量而知道。如在 sp^3 中 $\alpha=1/4$, 在 sp^2 中 $\alpha=1/3$ 。但在不等性杂化中, 则不可能直接知道 α_1 及 α_2 等数值, 而需首先求得分子轨道函数 ϕ_1 、 ϕ_2 、 \dots (例如用变分法), 从而获知各项系数 $c_2 \sqrt{\alpha_1}$ 、 $c_2 \sqrt{1-\alpha_1}$ 、 \dots , 再可考虑 $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots = 1$ 等关系, 从此等系数及关系, 求得 α_1 、 α_2 、 \dots 。再利用公式 (8-27) 计算二杂化轨道之间的夹角。有时候在形成分子轨道函数中已考虑了分子的形状, 因而在解决 ϕ_1 、 ϕ_2 、 \dots 的同时, 也求得其夹角及 α_1 、 α_2 、 \dots 等系数。

(5) 还要注意杂化轨道的夹角。虽然大多数情形就等于键角 (因为在杂化轨道有最大值的方向与另一原子的轨道发生重迭), 但有时候, 分子受到空间结构的限制, 此原子轨道的电子云不可能与另一原子作最大重迭。这时所表现的键角就与杂化轨道的夹角发生偏离。这点将在下节加以讨论。

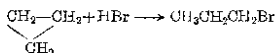
8-5 杂化对分子性能的影响

轨道杂化对键角键能的影响, 上面已讨论过, 现在就其他方面

略加讨论,事实上,彼此是有联系的。

8.5a 角张力

我们知道,环丙烷、环丁烷等分子的环很易打开,反应很活泼。在平常温度时就能与 Br_2 、 HBr 等发生加成反应,如:



而且环丙烷中键角只有 60° ,与一般 sp^3 杂化轨道间的夹角 $109^\circ 28'$ 有很大的偏离,偏离的角度认为是 $49^\circ 28'$,这些常认为是角张力的原因。但这只是粗糙的说法。在这些分子中,碳原子采用不等性的 $s-p$ 杂化轨道;与 2 个 H 原子化合的是一组,与二个 C 原子化合的又是一组。二组有不同的 α 值。为了使成键能力最大,最好采取等性 sp^3 杂化,轨道夹角 $\theta = 109^\circ 28'$ 。但另一方面由于成环的几何限制($\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$ 间的夹角在环丙烷中只能是 60°),在 $\text{C}-\text{C}$

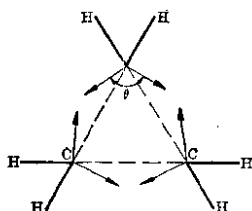


图 8-10

键中电子云的方向又不一致,故不能作到最大重叠,这对能量亦不利。因而又要尽可能使电子云有最大的重叠,亦即轨道的夹角要尽量降低去接近键角(图 8-10),这时最小的夹角 θ 值是 90° (此时 $\alpha=0$)。由于这二个相反因素的影响, C 原子就采取不等性杂化,使 θ 介于 90°

和 $109^\circ 28'$ 之间。根据尽量使能量最有利的条件,柯尔逊等求得那与 C 原子结合的杂化轨道夹角 θ 为 104° , $\alpha_1=0.195$ 。因而轨道夹角与键角的总偏离是 44° 。二个 C 原子的电子云仍不能达到完全重叠。

根据上述数据,即可计算得到和 H 原子结合的杂化轨道所含 s 成分 $\alpha_2 = \frac{1}{2}(1-2\alpha_1) - \frac{1}{2}(1-0.195) = 0.305$,从而计算出 $\angle \text{HCH}$ 夹角(或键角)为 116° ,这与实验值 $118^\circ \pm 2$ 很符合。

在环丙烷中, 电子云的重迭性较差, 结合能的损失约为 6 电子伏特, 这与热化学方法求得的张力能颇为符合。

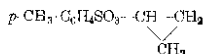
研究一下图 8-10, 知道杂化轨道的方向与键轴的方向不相重迭。若将杂化轨道的矢量分解为二个, 一个分量沿键轴的方向, 另一分量的方向与键轴垂直。这对于每一 C 原子都可以这样。沿着键轴方向的电子云固然可以很有效地重迭, 而垂直于键轴方向的二 C 原子的电子云虽互相平行, 但当它们相距不远(C—C 原子距离不算太大)时, 亦可以发生部分的重迭, 这样就好象构成 π 键一样。所以三元环、四元环分子中亦常呈现若干 π 键的性质。在某些程度上, 和乙烯分子有些相似。

例如, 我们熟知克分子折射可由克原子折射或键折射的加和计算得到。对于大多数分子, 计算值与实验值是相当符合的, 可说是在实验误差以内。但对某些分子则有偏离, 偏离值称为超加折射。有显著角张力的三元环及四元环常呈现显著的超加折射现象。平常 C—C 键的折射为 1.296, C=C 键的折射为 4.15。而三元环的 C—C 键折射为 1.49, 四元环的 C—C 键折射为 1.38, 即介于平常 C—C 及 C=C 键之间。要比平常 C—C 键稍大。这并不是说它们已有若干双键的成分(因为它们总只有一对电子, 仍只是单键), 而是意味着三元环及四元环分子有较大程度的极化度。在四元环中, 轨道夹角与键角的偏离要较三元环中为小。因而轨道垂直键轴方向的分量较小, 类似 π 键的性质亦应该较小。所以四元环中 C—C 键折射亦比三元环中稍少一些。

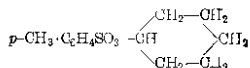
三元环、四元环中 C—C 键的性质有些与 C=C 键类似, 这主

要表现在某些分子的化学行为上。例如 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}-\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ 的性质与

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 的性质有些类似, 对于替代反应都不很活泼, 亦即其 Cl 原子不易起替代反应($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 分子因有共轭效应, 形成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 大 π 键, 故 Cl 原子较不活泼)。或许亦因同样的原因



的酸解速度要比没有角张力的六元环分子



小得多。

8-5b 对原子半径及元素负电性的影响

键的长度，亦即二核之间的平衡距离，一方面要看原子核周围附近的电子云的分布，另一方面要看二核之间电子云的分布。二原子间的电子云的重迭越多，亦即二核间的电荷密度越大，二核间拉力越大，二核就越靠拢。但同时亦受到核周围附近电荷的限制，它们之间有着排斥及反抗的趋势。所以要知道键长的变化，必须同时考虑这二项因素。例如，有类似性质的卤族分子的化学键，由于原子大小的不同，其键长就不同（I—I 的键长大于 Br—Br 的键长，而 Br—Br 键长又大于 Cl—Cl 的键长）；而对于同一种类原子如碳所构成的 C=C 键，由于电子云的重迭较多，其键长小于 C—C 键。

从原子轨道的形状来看， p 电子云较 s 电子云伸展得远，经杂化后，电子云的形状发生了很大的改变，不论在与另一原子的重迭能力上，还是原子本身的大小都有了一些改变。比较一下 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道，发现含 s 成分较多的 sp 轨道，其半径要比 sp^3 小；而与另一原子重迭程度反而比 sp^3 较大，这在 § 8-2 中已说过。所以乙炔分子 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 中 C—H 键长（1.057 Å）比 CH_4 中的 C—H 键键长（1.094 Å）为小。

对于同一种原子，原子半径的改变亦必引起元素负电性的改变。当其他的情况都相同，原子半径愈小，其他原子的电子愈易靠近，而不致引起很大的斥力。这就意味着此原子的元素负电性有所增加。杂化轨道中，含 s 成分愈多的原子，其半径愈小，则呈现的负电性愈大。后者可从另一角度来看，因为 s 电子的电离势比 p 电子较大，所以杂化轨道中含 s 成分越多越难失去电子，因而有

较大的负电性。

通过对某些分子的 C—H 键的计算，表明在 C—H 键中电子云的分布是按照 C_2H_6 、 $CH_2=CH_2$ 、 C_6H_6 、 $CH \equiv CH$ 的次序，逐渐从 H 原子移向 C 原子。亦即 H 原子的有效电荷逐渐向正电荷方向递增。因而乙炔分子中的 H 原子只有较多的正电荷。将乙炔分子中 C—H 键分解出 H 原子的键能固然较乙烯及乙烷为大，但将它解离成 H^+ 所需的能量却比乙烯、乙烷为小。亦即酸性增加了，乙炔分子中的 H 原子呈现若干酸性，这是我们熟知的。

8-6 杂化轨道函数

图 8-7 等所示的杂化轨道形状，是根据杂化轨道函数 ψ 而得到的。以杂化轨道形成化学键或分子时，研究键能或分子的能量及其他性能时，都应具体表示出杂化轨道函数。

8-6a s 和 p 等性杂化轨道

其轨道函数 ψ 为：

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_{p_1} \\ \psi_2 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_{p_2} \\ \psi_3 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_{p_3} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (8-46)$$

其中 α 为 s 电子成分的百分率， ψ_{p_1} 、 ψ_{p_2} 、 \dots 由 p_x 、 p_y 及 p_z 等矢量组成，有相等的数值，只是方向不同。 ψ_1 、 ψ_2 、 \dots 或 ψ_{p_1} 、 ψ_{p_2} 、 \dots 间的夹角 θ_{12} 等为：

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

知道了夹角 θ_{12} 、 θ_{13} 、 \dots 等，即可将 ψ_1 、 ψ_2 、 \dots 等杂化轨道用已知的 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 、 ψ_{p_z} 及 ψ_s 具体表示出来。

(1) sp 杂化轨道函数： $\alpha = \frac{1}{2}$ ， $\theta = 180^\circ$ ，用了 ψ_s 及 ψ_{p_x} 组成，则

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} \quad (8-47)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} \quad (8-48)$$

令 $\psi_{p_z} = \psi_{p_r}$, 则

$$\psi_{p_z} = \psi_{p_r} \cos \theta = \psi_{p_r} \cos 180^\circ = -\psi_{p_r}$$

故



图 8-11

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} \end{aligned} \right\} \quad (8-49)$$

(2) sp^2 杂化轨道函数: $\alpha = \frac{1}{3}$, $\theta = 120^\circ$,

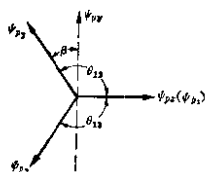


图 8-12

亦即 $\theta_{12} = 120^\circ$, $\theta_{13} = -120^\circ$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_1} \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_2} \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_3} \end{aligned} \right\} \quad (8-50)$$

sp^2 杂化轨道中含二个 p 轨道 (如 p_x 及 p_y), ψ_{p_1} , ψ_{p_2} , ψ_{p_3} 均是 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_y} 的矢量和.

令

$$\psi_{p_1} = \psi_{p_r} \quad (8-51)$$

则 ψ_{p_1} 为 ψ_{p_x} 及 ψ_{p_y} 的矢量和 (在 ψ_{p_1} 方向投影之和) 从图 8-12 可知

$$\begin{aligned} \psi_{p_1} &= \psi_{p_x} \cos \theta_{12} + \psi_{p_y} \cos \beta = \psi_{p_x} \cos 120^\circ + \psi_{p_y} \cos 30^\circ \\ &= -\frac{1}{2}\psi_{p_x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_y} \end{aligned} \quad (8-52)$$

同样可知

$$\begin{aligned} \psi_{p_2} &= \psi_{p_x} \cos \theta_{13} + \psi_{p_y} \cos (\pi - 30^\circ) \\ &= \psi_{p_x} \cos (-120^\circ) - \psi_{p_y} \cos 30^\circ = -\frac{1}{2}\psi_{p_x} - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_y} \end{aligned} \quad (8-53)$$

故 sp^2 杂化轨道函数为:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_z} \quad (8-54)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{p_y} \quad (8-55)$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{p_y} \quad (8-56)$$

(3) sp^3 杂化轨道函数 ($\alpha = \frac{1}{4}$):

$$\theta_{i,j} = 109^\circ 28' \quad \text{即} \quad \cos \theta_{i,j} = -\frac{1}{3}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_1} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_2} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_3} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_4} \end{aligned} \right\} \quad (8-57)$$

令 $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \dots$ 与 X, Y, Z 三轴夹角各为 $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; \alpha_2, \beta_2, \gamma_2; \dots$ 等 (注意这里的 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ 不要与上面表示 S 成分的 α 混淆), 则

$$\left. \begin{aligned} \psi_{p_1} &= \psi_{p_x} \cos \alpha_1 + \psi_{p_y} \cos \beta_1 \\ &\quad + \psi_{p_z} \cos \gamma_1 \\ \psi_{p_2} &= \psi_{p_x} \cos \alpha_2 + \psi_{p_y} \cos \beta_2 \\ &\quad + \psi_{p_z} \cos \gamma_2 \\ \psi_{p_3} &= \psi_{p_x} \cos \alpha_3 + \psi_{p_y} \cos \beta_3 \\ &\quad + \psi_{p_z} \cos \gamma_3 \\ \psi_{p_4} &= \psi_{p_x} \cos \alpha_4 + \psi_{p_y} \cos \beta_4 \\ &\quad + \psi_{p_z} \cos \gamma_4 \end{aligned} \right\}$$

(8-58)

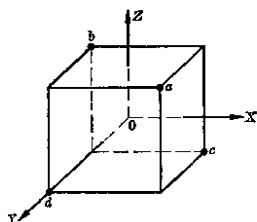


图 8-13

因 $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \dots$ 等夹角为 $109^\circ 28'$, 四个向量就指向四面体的顶点。

若以图 8-13 的 $\vec{Oa}, \vec{Ob}, \vec{Oc}, \vec{Od}$ 表示 $\psi_{p_1}, \psi_{p_2}, \psi_{p_3}$ 及 ψ_{p_4} 的指

向, 则

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 = \beta_1 = \gamma_1, & \quad \cos \alpha_1 = \cos \beta_1 = \cos \gamma_1 \\ \pi - \alpha_2 = \pi - \beta_2 = \gamma_2, & \quad -\cos \alpha_2 = -\cos \beta_2 = \cos \gamma_2 \\ \alpha_3 = \pi - \beta_3 = \pi - \gamma_3, & \quad \cos \alpha_3 = -\cos \beta_3 = -\cos \gamma_3 \\ \pi - \alpha_4 = \beta_4 = \pi - \gamma_4, & \quad -\cos \alpha_4 = \cos \beta_4 = -\cos \gamma_4 \end{aligned} \right\} \quad (8-59)$$

又因为在直角坐标中 α 、 β 、 γ 间且有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \beta_1 + \cos^2 \gamma_1 &= 1 \\ \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \beta_2 + \cos^2 \gamma_2 &= 1 \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (8-60)$$

故

$$\left. \begin{aligned} 3 \cos^2 \alpha_1 &= 1, \quad \cos \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \beta_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 3 \cos^2 \gamma_2 &= 1, \quad \cos \gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \alpha_2 = -\frac{1}{\sqrt{3}} = \cos \beta_2 \\ 3 \cos^2 \alpha_3 &= 1, \quad \cos \alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \beta_3 = \cos \gamma_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 3 \cos^2 \beta_4 &= 1, \quad \cos \beta_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \cos \alpha_4 = \cos \gamma_4 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{aligned} \right\} \quad (8-61)$$

以此等数值代入式(8-58)得:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{p_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_{p_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_{p_3} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_{p_4} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \end{aligned} \right\} \quad (8-62)$$

故 sp^3 杂化轨道函数为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \end{aligned} \right\} \quad (8-63)$$

a, b, c, d 四点坐标各为 $(1, 1, 1), (-1, -1, 1), (1, -1, -1)$ 及 $(-1, 1, -1)$, 因而 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 亦可称为 $\psi(1, 1, 1), \psi(-1, -1, 1), \psi(1, -1, -1)$ 及 $\psi(-1, 1, -1)$.

有时我们亦常选用另外一种指向来表示 sp^3 杂化轨道, 其轨道函数的表示形式亦就有所不同. 例如:

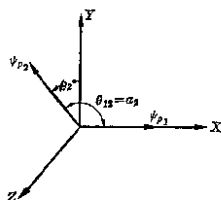


图 8-14

$$\psi_{p_1} = \psi_{p_x} \quad (8-64)$$

ψ_{p_2} 在 XY 平面, 与 ψ_{p_1} (或 ψ_{p_x}) 的夹角 $\theta_{12} = 109^\circ 28'$, 则

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha_2 &= \cos \theta_{12} = -\frac{1}{3} \\ \cos \beta_2 &= \cos \left(\theta_{12} - \frac{\pi}{2} \right) = \frac{2\sqrt{2}}{3} \\ \cos \gamma_2 &= \cos 90^\circ = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8-65)$$

故

$$\psi_{p_2} = -\frac{1}{3}\psi_{p_x} + \frac{2\sqrt{2}}{3}\psi_{p_y}$$

式(8-58) ψ_{p_2}, ψ_{p_4} 中的 $\alpha_3, \alpha_4, \beta_3, \beta_4, \gamma_3, \gamma_4$ 等可从如下关系求得,

$$\cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \beta_3 + \cos^2 \gamma_3 = 1 \quad (8-66)$$

其中

$$\cos \alpha_3 = \cos \theta_{13} = -\frac{1}{3}$$

再从立体几何中可知矢量 $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ 与另一矢量(如 $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$)

间的夹角 θ_{23} 间有如下关系:

$$\cos \theta_{23} = \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 + \cos \beta_2 \cos \beta_3 + \cos \gamma_2 \cos \gamma_3 \quad (8-67)$$

因
$$\cos \theta_{23} = -\frac{1}{3}, \quad \cos \alpha_2 = -\frac{1}{3} = \cos \alpha_3$$

$$\cos \beta_2 = \frac{2\sqrt{2}}{3}, \quad \cos \gamma_2 = 0$$

故
$$-\frac{1}{3} = -\frac{1}{3} \times \left(-\frac{1}{3}\right) + \frac{2\sqrt{2}}{3} \cos \beta_3$$

$$\cos \beta_3 = -\frac{\sqrt{2}}{3}$$

再从式(8-66), 知

$$\cos \gamma_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

因而

$$\psi_{p_1} = -\frac{1}{3} \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{2}}{3} \psi_{p_y} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_z} \quad (8-68)$$

应用同样方法, 得:

$$\psi_{p_2} = -\frac{1}{3} \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{2}}{3} \psi_{p_y} - \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_z} \quad (8-69)$$

以 ψ_{p_1} 、 ψ_{p_2} 、 ψ_{p_3} 及 ψ_{p_4} 等代入式(8-57), 可得到一组 sp^3 杂化轨道函数:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{p_z} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_y} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} \end{aligned} \right\} \quad (8-70)$$

8-6b d、s、p 杂化轨道函数

各类 d、s、p 杂化轨道函数 ψ 为(等性轨道):

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_x} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_1} \\ \psi_2 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_{p_y} + \sqrt{\gamma} \psi_{d_2} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (8-71)$$

此处 α 、 β 、 γ 分别表示 s 、 p 及 d 电子成分的百分率。对于最常见的 dsp^2 杂化轨道及 d^2sp^3 杂化轨道, 其函数如下:

(1) dsp^2 杂化轨道: 这四个杂化轨道的相互夹角为 90° , 且在同一平面上(例如 XY 平面), $\alpha = \frac{1}{4}$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = \frac{1}{4}$, 故

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{2} \psi_{d_1} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} + \frac{1}{2} \psi_{d_2} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} - \frac{1}{2} \psi_{d_1} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} - \frac{1}{2} \psi_{d_2} \end{aligned} \right\} \quad (8-72)$$

令

$$\left. \begin{aligned} \psi_{p_x} &= \psi_{p_x} \\ \psi_{p_y} &= \psi_{p_y} \end{aligned} \right\} \quad (8-73)$$

则

$$\left. \begin{aligned} \psi_{p_x} &= \psi_{p_x} \cos 180^\circ = -\psi_{p_x} \\ \psi_{p_y} &= \psi_{p_y} \cos 180^\circ = -\psi_{p_y} \end{aligned} \right\} \quad (8-74)$$

再令

$$\psi_{d_1} = \psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-75)$$

则

$$\psi_{d_2} = \psi_{d_{xy}} \quad (8-76)$$

[因为将 ψ_{d_1} (或 $\psi_{d_{x^2-y^2}}$) 旋转 180° 后完全相同]

$$\psi_{d_2} = -\psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-77)$$

$$\psi_{d_1} = -\psi_{d_{xy}} \quad (8-78)$$

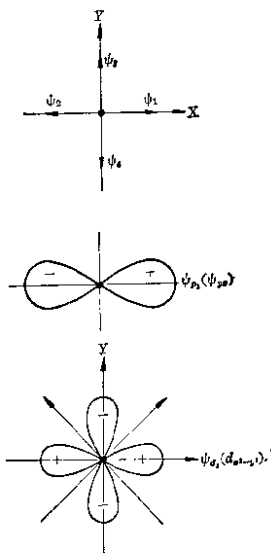


图 8-15

故

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \end{aligned} \right\} \quad (8-79)$$

(2) d^2sp^3 杂化轨道: $\alpha = \frac{1}{6}$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = \frac{1}{3}$, 六个轨道指向八面体的顶点, 其函数分别为:

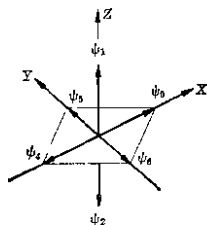


图 8-18

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{x^2-y^2}} \end{aligned} \right\} \quad (8-80)$$

令

$$\psi_{p_x} = \psi_{p_1}, \quad \psi_{p_y} = \psi_{p_2}, \quad \psi_{p_z} = \psi_{p_3} \quad (8-81)$$

则

$$\psi_{p_x} = -\psi_{p_2}, \quad \psi_{p_y} = -\psi_{p_1}, \quad \psi_{p_z} = -\psi_{p_3} \quad (8-82)$$

令

$$\psi_{d_1} = \psi_{d_{23}} \quad (8-83)$$

则

$$\psi_{d_2} = \psi_{d_{31}} \quad (8-84)$$

$\psi_{d_1}, \psi_{d_2}, \dots$ 可认为是由 d_x 及 $d_{x^2-y^2}$ 等组成. 例如

$$\psi_{d_1} = a\psi_{d_x} + b\psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-85)$$

要满足归一化条件, 则 $\int \psi_{d_1}^2 d\tau = 1$, 而 ψ_{d_1} 与 $\psi_{d_{x^2-y^2}}$ 是正交函数

$$\int \psi_{d_1}^* \psi_{d_{x^2-y^2}} d\tau = 0,$$

故

$$a^2 + b^2 = 1 \quad (8-86)$$

又因为 $a\psi_{d_x}$ 实际上是 $\psi_{d_{x^2}}$ 在 XY 平面上的数值 (因 ψ_{d_x} 是在 XY 平面上, $\cos \theta = 0$), 而

$$\psi_{d_{x^2}} = \frac{R\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (8-87)$$

所以若以 Z 轴方向的 $\psi_{d_{x^2}}$ 为标准 (因 Z 轴方向 $\cos \theta = 1$, 故 $\psi_{d_{x^2}} = \sqrt{5} R$), 则 $\psi_{d_{x^2}}$ 在 XY 平面上的数值 $= \frac{\sqrt{5}}{2} R$ (在 XY 平面上 $\cos \theta = \cos 90^\circ = 0$), 亦即只有 Z 轴方向 $\psi_{d_{x^2}}$ 的一半, 故在 XY 平面上的 $\psi_{d_{x^2}}$ 即

$$a\psi_{d_{x^2}} = \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2}} \quad (8-88)$$

或

$$a = \frac{1}{2}$$

再根据 $a^2 + b^2 = 1$, 故 $b = \frac{\sqrt{3}}{2}$, 亦即

$$\psi_{d_1} = \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2}} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-89)$$

可知

$$\psi_{d_z} = \frac{1}{2} \psi_{d_{z^2}} + \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-90)$$

在 Y 轴向的 $\psi_{d_{x^2-y^2}}$ 的符号与 X 轴向相反, 故

$$\psi_{d_x} = \frac{1}{2} \psi_{d_{z^2}} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-91)$$

$$\psi_{d_y} = \frac{1}{2} \psi_{d_{z^2}} - \frac{\sqrt{3}}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \quad (8-92)$$

以 $\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}, \dots, \psi_{d_x}, \psi_{d_y}, \dots$ 等数值代入式(8-80), 则得六个 d^2sp^3 杂化轨道为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{z^2}} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{d_{z^2}} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_{z^2}} + \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{12}} \psi_{d_{z^2}} - \frac{1}{2} \psi_{d_{x^2-y^2}} \end{aligned} \right\} \quad (8-93)$$

8-6c 一般键函数

我国唐敖庆、戴树珊及卢锡锬等, 对杂化轨道理论, 在原有基础上作了进一步的发展, 使组成一般键函数及最优键函数的方法达到比较完整的阶段。

包括 s, p, d, f 等一般化杂化轨道函数的组成法要点如下:

杂化轨道所用到的各原子轨道若归一化至 4π , 则有如下形式:

表 8-4

1)	$s=1$	ϕ_1
2)	$p_z = \sqrt{\frac{5}{3}} \cos \theta$	ϕ_2
3)	$p_x = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \cos \phi$	ϕ_3
4)	$p_y = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \sin \phi$	ϕ_4
5)	$d_z = \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	ϕ_5
6)	$d_{xy} = \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta \cos 2\phi$	ϕ_6
7)	$d_{yz} = \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta \sin 2\phi$	ϕ_7
8)	$d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	ϕ_8
9)	$d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	ϕ_9
10)	$f_{z^3} = \frac{\sqrt{7}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	ϕ_{10}
11)	$f_{x^3-y^3} = \frac{\sqrt{42}}{4} \sin^3 \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$	ϕ_{11}
12)	$f_{yz^3} = \frac{\sqrt{42}}{4} \sin^3 \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$	ϕ_{12}
13)	$f_{x^2(x^2-y^2)} = \frac{\sqrt{105}}{2} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$	ϕ_{13}
14)	$f_{x^2y^2} = \frac{\sqrt{105}}{2} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$	ϕ_{14}
15)	$f_{x(x^2-y^2)} = \frac{\sqrt{70}}{4} \sin^3 \theta \cos \phi$	ϕ_{15}
16)	$f_{y(x^2-y^2)} = \frac{\sqrt{70}}{4} \sin^3 \theta \sin \phi$	ϕ_{16}

今用 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{16}$ 代表上列原子轨道, 令杂化轨道 ψ, ψ', \dots 为这 16 个原子轨道的线性组合, 即

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \sum_{i=1}^{16} a_i \phi_i \\ \psi' &= \sum_{i=1}^{16} a'_i \phi_i \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (8-94)$$

选取归一化因子为 4π , 则

$$\sum_{i=1}^{16} a_i^2 = 1 \quad (8-95)$$

因为 ψ, ψ', \dots 等是等性杂化轨道, 它们的差别只在于空间位置的不同, 因此由 ψ 得到 ψ' , 只须以原点为固定点作一空间转动. 各原子轨道 ϕ_i 经过空间转动后形式转变为 ϕ'_i . 经过空间转动得到的 ψ' , 亦可认为由此等 ϕ'_i 组成, 即

$$\psi' = \sum_{i=1}^{16} a_i \phi'_i \quad (8-96)$$

ϕ_i (或 ϕ_j) 与 ϕ'_i 间应有如下的坐标转换关系:

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^{16} \alpha_{ji} \phi_j \quad (8-97)$$

其意义即

$$\left. \begin{aligned} \phi'_1 &= \alpha_{1,1}\phi_1 + \alpha_{1,2}\phi_2 + \dots + \alpha_{1,16}\phi_{16} \\ \phi'_2 &= \alpha_{2,1}\phi_1 + \alpha_{2,2}\phi_2 + \dots + \alpha_{2,16}\phi_{16} \\ &\dots\dots\dots \\ \phi'_{16} &= \alpha_{16,1}\phi_1 + \dots + \alpha_{16,16}\phi_{16} \end{aligned} \right\} \quad (8-98)$$

亦即 α_{ij} ($i, j=1, \dots, 16$) 可做成十六个维空间的变换矩阵:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} & \dots & \alpha_{1,16} \\ \alpha_{2,1} & \alpha_{2,2} & \dots & \alpha_{2,16} \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ \alpha_{16,1} & \alpha_{16,2} & \dots & \alpha_{16,16} \end{pmatrix}$$

此处 α_{ij} 为转动角 (一般用尤格角 α, β, γ 描述) 的函数, 它是已知的. 将式 (8-97) 代入式 (8-96), 可得到:

$$\psi' = \sum_{i=1}^{16} \left(\sum_{j=1}^{16} \alpha_{ij} a_j \right) \phi_i \quad (8-99)$$

将此与式 (8-94) 的 ψ' 比较, 可知

$$a'_i = \sum_{j=1}^{16} \alpha_{ij} a_j \quad (8-100)$$

这表示我们若知道某系数 a_i , 即可从此关系求得转动后杂化轨道 ψ' 中相应项的系数. 换言之, 即可从某杂化轨道中的已知系数, 利用矩阵乘法找出另一杂化轨道中的相应系数. 因而对于任何一组

等性键函数, 只需知道其中一个函数, 就可以知道所有其他的键函数, 例如知道 ψ 亦即知道式(8-94)中的各 a_i , 通过式(8-100)就可计算 a'_i . 这样就得到经过转动后的另一个等性键函数.

α_{ij} 矩阵实际上是四个简单矩阵的直接和, 它们的维数为 1、3、5 和 7, 相当于 s 、 p 、 d 、 f 轨道的数目. 也即 $a'_1 = a_1$, a'_2 、 a'_3 、 a'_4 是 $\sum_{i=2}^4 \alpha_{ij} a_i$ 中的任一个, a'_5 、 \dots 、 a'_9 为 $\sum_{i=5}^9 \alpha_{ij} a_i$ 的任一个, a'_{10} 至 a'_{16} 可以分别写作为 a_{10} 至 a_{16} 的线性组合.

此外, 且可证明这四个变换矩阵都是正交矩阵. 经过变换后它们的长度保持不变, 即

$$a_1^2 = a_1'^2 = \text{常数 } \alpha \quad (\text{即 } s \text{ 成分百分率或称 } s \text{ 性格})$$

$$a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = a_2'^2 + a_3'^2 + a_4'^2 = \beta \quad (p \text{ 成分百分率或 } p \text{ 性格})$$

$$\sum_{i=5}^9 a_i^2 = \sum_{i=5}^9 a_i'^2 = \gamma \quad (d \text{ 成分百分率或 } d \text{ 性格})$$

$$\sum_{i=10}^{16} a_i^2 = \sum_{i=10}^{16} a_i'^2 = \delta \quad (f \text{ 成分百分率或 } f \text{ 性格})$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$$

8-6d 最优键函数及 s 、 p 、 d 、 f 杂化轨道

最优键函数即在固定的 s 、 p 、 d 、 f 性格(各成分所占百分率)下具有最大键强的函数. 上面所述的一般键函数的组成法亦适用于最优键函数. 不过需先知道键强和夹角和键函数性格 α 、 β 、 γ 、 δ 的关系式.

根据杂化轨道理论的基本假定: 键强等于键函数的最大值, 两个键间的键角等于构成这二个键的最大值方向间的夹角. 唐敖庆等推广了赫尔脱格林的夹角公式, 亦可适用于包含 f 的杂化轨道.

设某组等性最优键函数中的一个函数 ψ_1 , 它的最大值方向选作为沿着 Z 轴.

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{\beta} \psi_p + \sqrt{\gamma} \psi_d + \sqrt{\delta} \psi_f \quad (8-101)$$

在一定的 α 、 β 、 γ 、 δ 性格下, 要使 ψ_1 具有最大值(即最大键强), ψ_s 需由 ϕ_2 ①(即 ψ_{p_z})组成, ψ_d 需由 ϕ_5 (即 d_{z^2})组成, ψ_f 需由 ϕ_{10} (即

① 见表 8-4.

f_{z^2} 组成, ψ_1 当然即是 ϕ_1 , 亦即所有含 x, y 的 ϕ_i 函数的线性组合系数为零. 把上面表 8-4 中所列的 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_5 及 ϕ_{10} 各函数代入, 式(8-101)即得:

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} \cos \theta + \frac{\sqrt{5\gamma}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{\sqrt{7\delta}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (8-102)$$

它的最大值在 Z 轴方向, 亦即当 $\theta = 0$ 时, 这个函数有最大值. 最大值的数值就等于键强 s , 因此

$$s = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma} + \sqrt{7\delta} \quad (8-103)$$

这就是计算 $f-d-s-p$ 杂化轨道的键强公式. 现在再来看键角:

若第二个杂化轨道函数 ψ_2 , 设它在 XZ 平面中最大值方向与 Z 轴的夹角为 θ_0 , 它即是用 ψ_1 和 ψ_2 所描述的这二个键所夹的键角. ψ_2 实际是从 ψ_1 绕 Y 轴转动 θ_0 得来. 利用式(8-100)的变换矩阵的具体表达公式即可求出 ψ_2 中所含的各项系数 a'_i .

$$\psi_2 = a'_1 \phi_1 + a'_2 \phi_2 + \cdots + a'_{16} \phi_{16} = \sum_{i=1}^{16} a'_i \phi_i \quad (8-104)$$

结果是①:

$$\begin{aligned} \psi_2 = & \sqrt{\alpha} \phi_1 + \sqrt{\beta} \cos \theta_0 \phi_2 + \sqrt{\beta} \sin \theta_0 \phi_3 \\ & + \sqrt{\gamma} \frac{3 \cos^2 \theta_0 - 1}{2} \phi_5 + \sqrt{\gamma} \sqrt{3} \sin \theta_0 \cos \theta_0 \phi_6 \\ & + \sqrt{\gamma} \frac{\sqrt{8}}{2} \sin^2 \theta_0 \phi_9 + \sqrt{\delta} \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta_0 - 3 \cos \theta_0) \phi_{10} \\ & + \sqrt{\delta} \frac{\sqrt{6}}{4} \sin \theta_0 (5 \cos^2 \theta_0 - 1) \phi_{11} \\ & + \sqrt{\delta} \frac{\sqrt{15}}{2} \sin^2 \theta_0 \cos \theta_0 \phi_{13} + \sqrt{\delta} \frac{\sqrt{10}}{4} \sin^2 \theta_0 \phi_{15} \quad (8-105) \end{aligned}$$

① 对于在 XZ 平面上的 ψ_2 来说, 毋需变化矩阵亦可以理解. 因在 XZ 平面, 故表 8-4 所列一组原子轨道 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{16}$ 中所含的 ϕ 角是零, 即 $\phi_4 = \phi_6 = \phi_7 = \phi_8 = \phi_{12} = \phi_{14} = \phi_{16} = 0$, 故式(8-105)所表示的 ψ_2 式中不含 ϕ_4, ϕ_6, \dots 这些项. 此外, 实际上在 Z 轴方向 ψ_1 所含的 p 轨道 ϕ_2 和 ϕ_3 均以 $\sqrt{3}$ 代入; 所含的 d 轨道 ϕ_5, ϕ_6, ϕ_9 均以 $\sqrt{5}$ 代入; 所含的 f 轨道 $\phi_{10}, \phi_{11}, \phi_{13}$ 及 ϕ_{15} 均以 $\sqrt{7}$ 代入, 则式(8-105)中各项就相当于表 8-4 所列的相应各原子轨道.

这等杂化轨道 ψ_1 及 ψ_2 互相正交, 根据正交条件:

$$\sum_i a_i a'_i = 0 \quad (8-106)$$

其中 a_i 为 $\psi_1 = \sum a_i \phi_i$ 中各项系数, a'_i 为 $\psi_2 = \sum a'_i \phi_i$ 中各项系数.

再将上述式(8-101)的 ψ_1 写成:

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha} \phi_1 + \sqrt{\beta} \phi_2 + \sqrt{\gamma} \phi_3 + \sqrt{\delta} \phi_{10} \quad (8-107)$$

根据式(8-106)、式(8-107)中各项系数与式(8-105)中相应系数的乘积应符合如下关系:

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta} (\sqrt{\beta} \cos \theta_0) + \sqrt{\gamma} \left[\frac{\sqrt{\gamma} (3 \cos^2 \theta_0 - 1)}{2} \right] \\ + \sqrt{\delta} \sqrt{\delta} \frac{1}{2} (5 \cos^3 \theta_0 - 3 \cos \theta_0) = 0 \end{aligned} \quad (8-108)$$

(其他各项系数的乘积为 $a_3 a'_3$ 、 $a_6 a'_6$ 、...等都是零)即

$$\alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \delta \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) = 0 \quad (8-109)$$

如果我们知道键函数的性格 α 、 β 、 γ 和 δ , 就可利用或(8-109)计算键角. 反之, 如果我们知道键角, 就可利用式(8-109)计算键的性格, 再根据式(8-103)计算键强.

现在已知 UO_2^{2+} 、 IF_5 、 IF_7 、 SbCl_5 、 MoSi_2 等离子及分子的键轨道均含有 f 轨道成分.

上述键角公式是 $\cos \theta$ 的三次方程, 至多有三个不同的 θ 解. 亦即对于一定的键性格, 至多有三个不同的键角. 如果在一个分子中, 出现了三个以上的不同键角, 就可断言这些键不可能属于同一组的最优键函数. 而是分属几组不同性格的最优键函数. 亦即有不等性杂化存在. 例如 IF_7 总共有 7 个键, 5 个在同一平面中, 另外二个垂直于这个平面. 键角为 72° 、 144° (同一平面上任何二键的键角)、 90° (垂直键与平面键的夹角)及 180° (上、下二垂直键互相

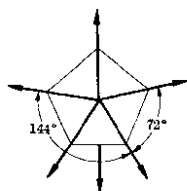


图 8 17

间的夹角)。因已超过三个,故知这7个键分成二组:一类是同在一个平面中的5个键;另一类是垂直于这平面的二个键。对于同一组键函数,都适合式(8-103)及(8-109)二关系式。

对于不同组的键函数间的夹角 θ_0 之推导方法与前类似。

例如第一组杂化轨道函数 ψ_1 ,有键性格 α' 、 β' 、 γ' 及 δ' ,则

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha'} + \sqrt{3\beta'} + \sqrt{5\gamma'} + \sqrt{7\delta'} \quad (8-110)$$

第二组某杂化轨道 ψ_2 ,有键性格 α 、 β 、 γ 及 δ ,其表示式仍是式(8-105),同样根据正交条件可求得:

$$\begin{aligned} & \sqrt{\alpha\alpha'} + \sqrt{\beta\beta'} \cos \theta + \sqrt{\gamma\gamma'} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \\ & + \sqrt{\delta\delta'} \left(\frac{5}{2} \cos^2 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) = 0 \end{aligned} \quad (8-111)$$

这亦就是二个不等性杂化轨道间的夹角关系式。

应用杂化轨道理论,系统研究化合物(尤其是无机化合物)分子的结构,深入地探讨结构与性能间的关系,尚需继续不断努力,而迄今杂化轨道理论尚不能解释键长、键强与键能的关系亦还不清楚,这些均尚有待于今后的发展。

第九章

共价键性质及共轭效应

9-1 共轭效应

苯分子的每个碳原子是与相邻的二个碳原子及一个氢原子构成 σ 键。亦就是说每个碳原子必须把它的四个未配对电子(s 、 p_x 、 p_y 、 p_z)中的三个(例如 s 、 p_x 、 p_y)先杂化,而形成三个 sp^3 杂化轨道。这三个杂化轨道间的夹角为 120° , 且在一平面上, 称此平面为 $X-Y$ 平面。这样, 苯的各原子间杂化轨道的相互重叠即形成六个 $C-C\sigma$ 键及六个 $C-H\sigma$ 键。为要达到电子云的最大重叠, 所有六个 C 原子及六个 H 原子都必须在同一平面(即 $X-Y$ 平面)。苯分子的平面结构已由实验加以肯定。

但每个碳原子除了参与杂化的 s 、 p_x 、 p_y 电子外, 有一个 p_z 电子, 其电子云分布在 $X-Y$ 平面的上下, 如图 9-1 所示。

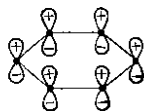


图 9-1

这些互相平行的 p_z 轨道交互重叠成一片, 形成一个包含六个原子的 π 键, 这种包含三个或三个以上原子的 π 键称做大 π 键。亦即这汇融一起的电子云均称地覆盖在六个 C 原子 ($X-Y$ 平面) 平面的上下。这种形成大 π 键的作用称为共轭作用。这样的分子, 由于大 π 键的存在而引起其性质与包含平常 π 键的分子有所不同, 这种效应便称为共轭效应。因此在苯分子中, C 与 C 原子间并不是单键, 亦不是双键, 键的级数介于 $1\sim 2$ 之间。它的键长为 1.39 \AA , 比单键的键长 1.54 \AA 要短, 而比双键键长 1.34 \AA 为长。

由于共轭作用, 因此在能量方面的变化是很明显的(即整个分子形成时所放出的能量要比形成单纯的单键及双键时为大), 这就说明了苯分子要比一般烯类化合物稳定。故它不容易发生加成反应。由于在大 π 键中电子运动的范围较大, 所以分子有着较大的

极化度。在共轭体系中,由于电子较易激发,因此 π 电子自基态跳至最低激发能阶时所需吸收的能量亦就要小些,亦即所吸收光的波长就长。若共轭体系很大时,其吸收光的波长可自紫外线(平常 π 键只吸收很短波长的紫外线)移向可见光,这亦说明了为什么一般染料分子常包含苯核或更大的芳香核的原因。

现在的问题是为什么形成大 π 键时,所放出的能量特别大?这不能认为苯分子的结构是在二个开库勒结构式及杜瓦结构式之间共振着因而有了“共振能”。苯分子只有一种结构,即大 π 键的结构。整个分子的能量当然不会等于三个单键和三个双键键能的加和值。共轭体系的能量,完全可用分子轨道法去求得。

令 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$ 为六个碳原子的 $2p_z$ 轨道。苯大 π 键的分子轨道 ϕ 可由这些原子轨道的线性组合而成。

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 + C_5\psi_5 + C_6\psi_6 \quad (9-1)$$

薛定谔方程为:

$$H\phi = E\phi \quad (9-2)$$

式(9-1)中的 C_1, C_2, \dots 是需推求出的参数。系数 C_1 的模方: C_1^2 表示此一个 π 电子在第一碳原子上的部分电荷,亦即此电子对第一碳原子有 C_1^2 百分率的电荷贡献。反过来说,亦即有 C_1^2 百分率的原子轨道贡献来形成分子轨道。亦就是此电子有 C_1^2 百分率的几率在第一碳原子附近。同理 C_2^2, C_3^2, \dots 表示此电子在第二,第三碳原子上的百分几率,或电荷贡献分量。我们可利用变分法原理求得这些参数,从而得到分子轨道 ϕ 及相应能量 E 值。

将上述分子轨道函数 ϕ 代入变分法公式

$$E = \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau} \quad (9-3)$$

然后,分别使 E 对 C_1, C_2, \dots, C_6 微分之,要使 E 为最小必须使

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0, \dots, \frac{\partial E}{\partial C_6} = 0,$$

这样便得到如下一组长期方程:

$$\begin{aligned}
& C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) + C_3(H_{13} - ES_{13}) + \\
& + C_4(H_{14} - ES_{14}) + C_5(H_{15} - ES_{15}) \\
& + C_6(H_{16} - ES_{16}) = 0 \\
& C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) + C_3(H_{23} - ES_{23}) \\
& + C_4(H_{24} - ES_{24}) + C_5(H_{25} - ES_{25}) \\
& + C_6(H_{26} - ES_{26}) = 0 \\
& \dots\dots\dots \\
& C_1(H_{61} - ES_{61}) + C_2(H_{62} - ES_{62}) + \dots \\
& + C_6(H_{66} - ES_{66}) = 0
\end{aligned}
\quad \left. \vphantom{\begin{aligned} & C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) + C_3(H_{13} - ES_{13}) + \\ & + C_4(H_{14} - ES_{14}) + C_5(H_{15} - ES_{15}) \\ & + C_6(H_{16} - ES_{16}) = 0 \\ & C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) + C_3(H_{23} - ES_{23}) \\ & + C_4(H_{24} - ES_{24}) + C_5(H_{25} - ES_{25}) \\ & + C_6(H_{26} - ES_{26}) = 0 \\ & \dots\dots\dots \\ & C_1(H_{61} - ES_{61}) + C_2(H_{62} - ES_{62}) + \dots \\ & + C_6(H_{66} - ES_{66}) = 0 \end{aligned}} \right\} (9-4)$$

其中 $S_{12} = \int \psi_1 \psi_2 d\tau, \dots$

其余类推, 即 $S_{rs} = \int \psi_r \psi_s d\tau$

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 d\tau$$

其余类推, 即 $H_{rs} = \int \psi_r H \psi_s d\tau$

要解此长期方程可用 Hückel 近似法。

9-1a Hückel 近似法

这为解长期方程的一种常用的近似法。它作如下的简化:

(1) 所有的 H_{rr} 相等, 并令 $H_{rr} = \alpha$ (库仑积分) (近似地等于碳原子轨道 ψ_z 的能量)。因而 $H_{11} = H_{22} = \dots = \alpha$ 。

(2) 若其中 r, s 原子相邻而结合时所有 $H_{rs} = \beta$ 。亦即

$$H_{12} = H_{23} = H_{24} = \dots = \beta$$

若 r, s 原子为不相邻, 不相结合的碳原子, 所有 $H_{rs} = 0$ (即略去它们间的作用而不计)。亦即

$$H_{13} = H_{14} = H_{24} = \dots = 0$$

(3) 若 $r = s$, 则 $S_{rs} = 1$ (因所用原子轨道是归一化的), 亦即

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = \dots = 1$$

若 $r \neq s$, 则 $S_{rs} = 0$ (即略去各轨道的重迭积分 S_{12}, S_{23}, \dots 不计)。

根据上述几点简化, 就可把长期方程 (9-4) 简化成如下的行

列式:

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-5)$$

解此六次方程, 得到六个根的 E 值. 即

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta & E_4 &= \alpha - \beta \\ E_2 &= \alpha + \beta & E_5 &= \alpha - \beta \\ E_3 &= \alpha + \beta & E_6 &= \alpha - 2\beta \end{aligned} \quad (9-6)$$

亦即符合薛定谔方程 $H\phi = E\phi$ 的 E 及 ϕ 都有六个, 即由六个原子轨道可组成六个分子轨道, 其相应能量为 E_1, E_2, \dots, E_6 . 把 E_1 代入上面长期方程解之, 并令归一化(即令 $\int \phi^2 d\tau = 1$), 可求得

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \quad (9-7)$$

则此第一分子轨道 ϕ_1 为:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \quad (9-8)$$

再将 E_2 代入长期方程并使 ϕ 归一化, 解得

$$C_1 = C_4 = 0, \quad C_2 = C_3 = -C_5 = -C_6 = \frac{1}{2} \quad (9-9)$$

因而第二分子轨道 ϕ_2 为:

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6) \quad (9-10)$$

同样方法可求得第三、第四、第五及第六分子轨道 ϕ_3, ϕ_4, ϕ_5 及 ϕ_6 .

从各分子轨道的相应能量 E_1, E_2, \dots 来比较一下. 因为共轭积分 β 常是负值, 故可看出第一、第二、第三分子轨道的能量 E_1, E_2 及 E_3 要比原子轨道能量 E_0 为低. 而第四、第五、第六分子轨

道的相应能量 E_1 、 E_2 及 E_3 ，则比原子轨道能量 E_0 为高。所以根据能量最低轨道先排布电子的原理及泡利原则，苯分子的六个 π 电子即分布在第一、第二及第三分子轨道上，每个轨道上容纳 2 个 π 电子。

这样，苯分子大 π 键的总能量 E 当为各分子轨道上所有 π 电子能量的总和，即

$$\begin{aligned} E &= E_1 \times \begin{smallmatrix} \text{第一轨道} \\ \text{上电子数} \end{smallmatrix} + E_2 \times \begin{smallmatrix} \text{第二轨道} \\ \text{上电子数} \end{smallmatrix} + E_3 \times \begin{smallmatrix} \text{第三轨道} \\ \text{上电子数} \end{smallmatrix} \\ &= 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned} \quad (9-11)$$

若此等六个 π 电子不构成大 π 键，而俩俩偶合成平常的三个 π 键（如乙烯中的小 π 键），则此六个 π 电子的能量总和 E 只是：

$$E = 3 \times E_{\pi_{\text{小}}} = 3 \times (2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta \quad (9-12)$$

这在上边已经说过[参阅 § 7-3 及式(7-36)①]。

不构成大 π 键的能量要比形成大 π 键时的能量 ($E = 6\alpha + 8\beta$) 少 2β 数值，即大 π 键要比三个小 π 键更为稳定，所以苯分子的 π 电子分布，采取大 π 键的形式，而不采取小 π 键。

苯、萘、菲、二苯、丁二烯等都是常见的共轭体系，亦可用分子轨道法同样地求得各分子轨道及相应的能量。 π 电子形成大 π 键时能量都要比构成小 π 键时为低。其相差的数值根据近似的计算如表 9-1 所示。

表 9-1

化 合 物	计算相差值(即共轭能)	共轭能观察值 (千卡/克分子)
苯	2.00 β	41
萘	3.68 β	77
蒽	5.32 β	116
菲	5.45 β	130
二 苯	4.38 β	91
丁二烯	0.47 β	3.5

① 成键 π 轨道的能量为 $E_0 + \beta$ ， π 键包含二个电子，故 $E_{\pi_{\text{小}}} = 2E_0 + 2\beta$ 。

既然 $2\beta = 40$ 千卡, $\beta = 20$ 千卡, 以此值代入蔡、葱、菲等中所计算得到的共轭能为 73、106、... 千卡等值, 与实验值大致接近。

在 Hückel 近似法(亦称 HMO 法)中, 常不去计算积分 α 及 β , 而采用那些能符合实验的经验值, 这样就可避免正确规定算符 H 这一麻烦问题。

9-1b 一级近似法

若要获得较准确的结果, 则可应用一级近似法。在上述近似法中, 重迭积分 S_{rs} 被略去不计。这里仍把它们考虑在内只假定 $S_{12} = S_{23} = S_{34} = \dots = S$, 其余假定(如 $\beta_{12} = \beta_{23} = \dots = \beta$, $\beta_{13} = \beta_{14} = \dots = 0$)与上法相同。

令 $r = \beta - S\alpha$, 则

$$\beta - ES = r + S(\alpha - E) \quad (9-13)$$

长期方程(9-4)就有如下形式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & r + S(\alpha - E) & 0 & 0 & 0 & r + S(\alpha - E) \\ r + S(\alpha - E) & \alpha - E & r + S(\alpha - E) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & r + S(\alpha - E) & \alpha - E & r + S(\alpha - E) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r + S(\alpha - E) & \alpha - E & r + S(\alpha - E) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & r + S(\alpha - E) & \alpha - E & r + S(\alpha - E) \\ r + S(\alpha - E) & 0 & 0 & 0 & r + S(\alpha - E) & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-14)$$

以 $r + S(\alpha - E)$ 去除上式中每一基元, 并令

$$\frac{\alpha - E}{r + S(\alpha - E)} = m,$$

则得

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0 \quad (9-15)$$

解此方程，得 $m_1 = -2, m_2 = -1, m_3 = -1$

$$m_4 = 1, m_5 = 1, m_6 = 2$$

假定 $S=0.25$ ，则可得到苯分子的六个 π 轨道能量为：

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.333r, & E_2 &= \alpha + 0.800r \\ E_3 &= \alpha + 0.800r, & E_4 &= \alpha - 1.333r \\ E_5 &= \alpha - 1.333r, & E_6 &= \alpha - 4.00r \end{aligned} \quad (9-16)$$

9-1c 苯分子上 π 轨道电子云

根据苯分子的六个 π 轨道函数

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6) \\ \phi_3 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6) \\ \phi_4 &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6) \\ \phi_5 &= \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi_5 - \psi_6) \\ \phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6) \end{aligned} \right\} \quad (9-17)$$

我们且可大致获知这种 π 轨道电子云的形状。 ψ_1, ψ_2, \dots 等若都是 p_z 原子轨道，则苯环在 XY 平面上。 XY 平面对 p_z 都是一个节面，在节面的上部（ $+Z$ 坐标处）的 ψ 为正值，下部（ $-Z$ 坐标处）的 ψ 为负值。 因而此六个 p_z 电子所构成的六个大 π 轨道 ϕ 亦都以 XY 平面（苯环平面）为节面。 ϕ_1 只有一个节面，但能阶较高的大 π 轨道 ϕ_2 及 ϕ_3 就有二个节面。 ϕ_4 及 ϕ_5 有三个节面， ϕ_6 有四个节面。 今用图 9-2 作为示意。 黑影部分的 ϕ 为“+”，空白部分的 ϕ 为“-”。 随着能阶的增高，节面数增加，这正象在管弦中的振动，在较高能阶的谐振中出现较多的节面。 这里的六个大 π 轨道，亦可认为是由相邻的六个小 π 轨道（三个 π 、三个 π^* ）共轭而成。 高能阶的小 π 轨道亦有较多的节面，且亦伸展得较远，这情形和

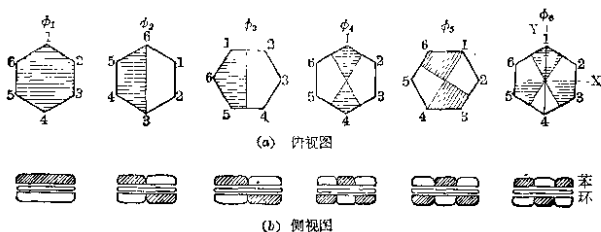


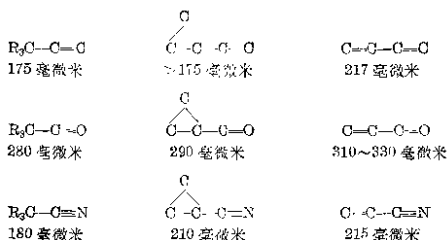
图 9-2

f , d , p 的情形有些类似。因而二个相邻的能阶较高的小 π 轨道间的相互作用就会比低能阶小 π 轨道间大一些。故二个相邻 π 轨道发生共轭作用时, 不仅低能阶的大 π 轨道之能量降低, 而且所有高能阶的大 π 轨道之能量亦降低, 并降低得更多一些, 因而构成共轭体系时, 基态能量与激发态能量 (有一部分电子从低能阶跃迁到较高能阶) 的差别就较非共轭体系中为小。这对激化能 (尤其在动力学过程中) 及颜色的研究很有关系 (参见 § 17-2)。

共轭作用的类别及影响共轭的一些因素 由于若干相邻 π 键的相互作用, 所产生的共轭可称为 π - π 共轭。丁二烯及苯分子中的共轭是最典型的例子。 π 键的相邻原子若有孤对 p 电子, 则亦可以和 π 轨道作用而构成共轭, 这称为 π - p 共轭, 如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 等都是例子。此外, π 键亦可与相邻的某些 σ 键发生共轭, 这称为 π - σ 共轭, 所谓超共轭 (参见 § 9-4) 实际上亦是这种类型。环丙烷基与相邻 π 键共轭就是 π - σ 共轭的一个例子。这可以从比较下面电子光谱吸收光带的波长看出 (波长越长, 从基态到激



图 9-3



态的激化能越小),这主要由于环丙烷基各 σ 键的电子云分布与键轴并不一致(所谓弯键参见§8-5a),亦即有一部分电子云的分量与相邻的 π 键电子云重叠。

共轭作用最基本的特点(不论是那一种共轭)是 π 电子云与相邻的 π 电子云,孤对 p 电子云或 σ 电子云的重迭,或多或少地融合成一片,增加了该等电子的移动性或流动性。其结果是降低了体系的能量(不论基态或激发态)缩短了键长,使电子光谱吸收光带移向较大的波长,改变了偶极矩,增加了克分子折射(所谓超加折射),改变分子中的电荷分布及反应性能(这在下面将要讨论)等等。

共轭作用的强弱或大小一般可用共轭能大小来衡量。从本质上来讲,可说它决定于 π 电子云的融合程度,即伸展范围或 π 电子的可流动性程度。共轭作用的一个特点是相隔若干原子的 π 电子间亦能强烈地相互作用,此处所发生的任何变动能顺利地通过共轭链传递而影响到分子的另一端。在苯环中的传递主要通过对位及邻位,在间位几乎不发生显著的共轭作用。

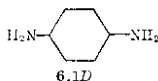
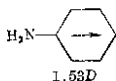
根据以上所述,凡能促进 π 电子云的重迭融合及增加 π 电子移动度的因素均能增大共轭作用,否则有相反的效果。

(1) 增加共轭双键的数目,即增加共轭分子的长度,亦就增大了共轭作用。反式结构的共轭作用大于顺式结构(参见§16-3)。若几个苯环相联接(如多联苯)必须以对位相连。若间位连接时,共轭作用基本上只局限在二个苯环。这因为间位几乎不传递共轭

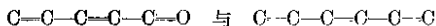
效应。

(2) 要有效地产生共轭作用，须基本上使分子的各共轭部分保持在同一平面，这样庶可使各 π 电子云方向平行一致，以利它们的重迭。但有时分子绕 σ 键的内旋或扭转振动会或多或少地破坏分子的平面结构；或由于空间阻碍不可能保持平面结构，这些都会减弱共轭作用。

(3) 给电子基团（如 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ 等）或吸电子基团（如 $\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{NO}_2$ 等）的存在都可增加共轭体系的共轭作用。这不仅由于它们使共轭 π 电子增多或共轭体系增长，且由于它们的给电子性或吸电子性有助于 π 电子云的融合或电子的可移动性有关。例如，含给电子基的苯胺之偶极矩为 $1.53D$ ，含吸电子基的硝基苯之偶极矩为 $3.95D$ ，而对硝基苯胺的偶极矩却是 $6.1D$ ，其超过了前二化合物偶极矩之总和 ($5.48D$)，亦即吸电子性和给电子性的配合使共轭作用大大增加。



共轭分子二端都是给电子基，共轭作用亦就加强，但若都是吸电子基，则其效果如何尚是疑问。例如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 的吸收光带波长 λ_{max} 都是 217 毫微米^①，而



的波长亦相仿（前者为 263 毫微米，后者为 258 毫微米）。但是二端含吸电子基 $\text{C}=\text{O}$ 的 $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ，其 $\lambda_{\text{max}}=226$ 毫微米。波长的缩短意味着激化能的增高，这可能在于共轭作用的减弱。

(4) 分子内未配对电子（如游离基）及永久电荷的存在（不论负电荷或正电荷，由于分子的离子化而引起），一般说来有利于共

^① Braude et al, Determination of Organic structures by physical methods p. 148 (1955).

轭作用。例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\cdot$ 中的共轭作用都是很强的，它们容易呈现颜色即由于此(参见 § 16-3)。可移动电子的增多，及正电荷对势场的加强，均可使共轭体系更趋稳定，正电荷对较高能阶的大 π 轨道的影响可能更大一些。不过电荷的影响，亦与它们在分子内的分布情况有关。若电荷的分布使给电子基团的给电子性加强(例如 $-\text{OH}$ 变为 $-\text{O}^-$)，或使吸电子基团的吸电子性加强(如将 >C=O 改变为 $\text{>C}-\text{OH}^+$)当然有利于共轭效应，但若它们使给电子性或吸电子性减弱时，则会有相反的效果。

(5) 凡分子结构的任何改变足使电子的移动局限于较小区域(即使共轭体系缩短)或降低电子的可移动性，都会降低共轭作用(参见 § 16-3)。

上述的共轭作用一般均指在分子内的情形(静态共轭)，分子间的共轭作用(动态共轭)将在第十六章中讨论。

9-2 无机共轭分子

共轭 π 键的分子轨道理论在有机化学中的应用较广泛，但在无机化学中的定量研究还不多。实际上，无机共轭分子亦是很普遍的。例如我们常见的 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、 CO_2 、 N_3^- 及 ClO_2 等 AB_2 型分子及离子，和 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等 AB_3 型离子都是共轭分子。

我国徐光宪^①等应用分子轨道理论讨论了这些分子的共轭 π 键结构。

在这些共轭分子中的 σ 键 $\text{B}-\text{A}-\text{B}'$ 大多为杂化轨道(即采用一部分孤对电子的成分参予作用)，例如 SO_2 的 σ 键为 sp^2 杂化轨道(键角为 120°)， CO_2 分子中的 σ 键为 sp 杂化轨道(键角为 180°)，究竟是那一类主要可从实验键角来判断。

AB_2 型分子的中心原子 A (价轨道一般为 1 个 s 、3 个 p)，除了三个 sp^2 杂化轨道外，尚剩余一个 p 轨道(例如 p_z)，这一个 p 轨道可与 BB' 原子所有的平行 p 轨道(如 p_x)重叠在一起，而构成

^① 徐光宪，赵深，任觉，北京大学学报(自然科学)，2, 215(1958)。

大 π 分子轨道 ϕ 。若 B 、 B' 的 p 轨道函数为 ψ_b 及 ψ'_b ，中心原子的 p 轨道为 ψ_a ，则

$$\phi = C_a \psi_a + C_b \psi_b + C'_b \psi'_b \quad (9-18)$$

应用变分法，即可得如下的长期方程：

$$\left. \begin{aligned} C_b(\alpha_b - E) + C_a \beta &= 0 \\ C_b/\beta + C_a(\alpha_a - E) + C'_b \beta &= 0 \\ C_a \beta + C'_b(\alpha_b - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9-19)$$

其中 E 为分子轨道能量， α_a 和 α_b 各为 A 和 B 的 α 积分^①， β 是 A 和 B （或 A 和 B' ）的共轭积分。在这里两个 B 原子间的共轭积分已略去不计。解此长期方程，得到三个分子轨道 ϕ_1 、 ϕ_2 及 ϕ_3 ：

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2+x^2}}(\psi_b - x\psi_a + \psi'_b) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_b \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2+x}}(\psi_b - y\psi_a + \psi'_b) \end{aligned} \right\} \quad (9-20)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_b - \alpha_a}{2\beta} \quad x = \alpha - \sqrt{\alpha^2 - 2} \quad y = \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 2}$$

相应的能量为：

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) + \beta\sqrt{\alpha^2 + 2} \\ E_2 &= \alpha_b \\ E_3 &= \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) - \beta\sqrt{\alpha^2 + 2} \end{aligned} \right\} \quad (9-21)$$

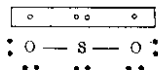
因为 β 是负值，故可知：

$$E_1 < \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) < E_3 \quad (9-22)$$

ϕ_2 的能量 E_2 即是原子轨道的能量。故 ϕ_2 是非键轨道。 ϕ_1 的能量比 ϕ_2 的低，故是成键轨道， ϕ_3 的能量比 ϕ_2 的高，故是反键轨道。所有 π 电子的填充次序先是 ϕ_1 ，其次是 ϕ_2 ，然后是 ϕ_3 。

① 约为它们原子轨道的能量。 α_a 积分即 H_{aa} ， $\alpha_b = H_{bb}$ ， $\beta = H_{ab}$ 。

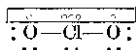
对 SO_2 分子来说, S 及 O 共有 18 个价电子,除了二个 σ 键的 4 个电子及 10 个孤对电子外(参见下图),尚有 4 个 π 电子分占 ϕ_1 及 ϕ_2 .



对于 CO_2 分子,因中心原子只用了一个 p 轨道与 s 轨道杂化成 sp 轨道,作为形成 σ 键的基础,这样就剩余了 p_x 及 p_y 轨道.故可与 O 原子的 p_x 及 p_y 分别平行,构成二组大 π 轨道.每组大 π 轨道函数均可用上面公式表示.其电子排布如下图,每组大 π 键上各有四个电子.



由于共轭键的形成,这些分子就与平常的单键及双键化合物分子有一些不同,即它们的键长比平常单键要短一些,面比双键或叁键要长一些.例如

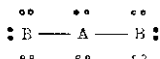


的键长为 1.50 \AA ,单键的理论值应是 1.68 \AA . 又如有二组大 π 键的 CO_2 ,键长为 1.15 \AA ,比双键的理论值 1.22 为短.另外,有共轭键分子的能量要比没有共轭键存在时低.键能的增大是使键长缩短的一个主要原因. O_3 (其结构与 SO_2 类似)要比 H_2O_2 稳定,共轭作用亦是一个原因.共轭作用亦是使 NO_2 、 NO_3^- 等分子及离子增加稳定性的一个原因.(由于 N、O 原子负电性的相差不大,这类原子的结合若没有共轭作用,按照常理应该是很不稳定的.)

共轭分子稳定性的大小,以及是否容易形成,均与 A、B 原子的种类及性质有关.

(1) 价电子数目: AB_2 型分子若共有 20 个价电子,则它们往

往不能形成共轭键,而是如下图那样结合.



因为除了二个 σ 键的4个电子及4个孤对电子外,所余的12个电子将填满二组大 π 轨道(每组大 π 轨道含有 ϕ_1 、 ϕ_2 及 ϕ_3 三个),成键轨道 ϕ_1 与反键轨道 ϕ_3 的作用互相抵消,得不到共轭的好处,因而就不会有效地形成共轭分子。 OF_2 、 OCl_2 、 SOCl_2 、 TeCl_2 、 TeBr_2 、 TeI_2 等都是这种情形。

(2) 原子半径的影响:一般说来,原子半径增大,形成 π 键及大 π 键的趋势都减弱了。这因为 π 键或大 π 键的形成,一般要依靠平行 p 电子云的重迭,原子半径增大,这种趋势就减少了^①。这亦可从 AB_2 型的成键轨道能量 E_1 来看:

$$E_1 = \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) + \beta \sqrt{\alpha^2 + 2}$$

$$\alpha = \frac{\alpha_b - \alpha_a}{2\beta}$$

原子半径增大,一般 β 积分就减少了,故成键轨道能量升高。由于这个原因,我们可以理解这些半径很小的原子如C、N、O或原子半径较小的S、Cl等的性质,与同族半径较大的元素有所差别,它们容易形成分子单位 CO_2 、 NO_2 、 SO_2 、 ClO_2 (及有 π 键的 O_2 、 N_2 等)。而 SiO_2 、 P_2O_3 、 SeO_2 等基本上是 σ 键的化合物(P_∞ 、 P_4 、 As_∞ 、 S_8 等基本上也是单键的单质)。二种原子半径都很小,形成 π 键及大 π 键的趋势最大;原子半径一个大,一个较小,则形成 π 键及大 π 键的趋势次之;二个原子半径都较大的则最差。

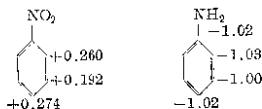
(3) 元素负电性的影响:这影响究竟如何较难确定。但若其他情况相同,一般似乎二原子负电性相差越大,则越有利于共轭分子 AB_2 的稳定。 O_3 与 SO_2 的结构虽类似,但前者的稳定性却小得多。 $(\text{N}-\text{N}-\text{N})^-$ 的结构与 CO_2 分子类似,但却非常不稳定。

^① 不过在 $\pi-p$ 等的共轭情况,尚需考虑该原子给出孤对 p 电子的趋势,在这方面原子半径较大的原子是有长处的。

虽然 O_3 、 N_3 的不稳定主要和 O_2 、 N_2 等的特别稳定有关，但元素负电性因素亦可能起着一定的作用。从上述式 (9-21a) 的近似式来看，成键轨道 E 将随 α^2 值的增大而变低，而 α 与 A 及 B 原子轨道能量 α_a 、 α_b 之差值成比例，而一般说来，元素负电性可假定与 α_a 、 α_b 等积分成正比^①，因而元素负电性差值越大，能量 E 应该越低。

9-3 分子中电荷的分布

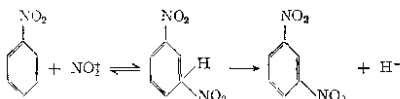
共轭效应中的另一重要现象，即取代基对芳香核上电荷分布的影响。对于诱导效应我们是容易理解的。如在由 R—A—B—C… 等原子相联的分子 R—A—B—C… 中，若 R 为吸电子基团，则 A—B、B—C 键上的电子云都或多或少的向左偏移一些，使 B、C 等原子比原先要呈现较多的正电荷，这即是诱导效应。其影响的传递每经一健便减弱一些，在饱和链中经过二、三键后，便弱得微不足道了。但在共轭体系中，这种极性或极化的传递便完全不是这样。在苯核上引入吸电子基团 $-\text{NO}_2$ ，引起了电子密度向硝基方向的转移。在苯环上，邻位与对位传递得比间位更有效。假如只有诱导效应，那末硝基的影响应当依照邻位 > 间位 > 对位的次序而渐弱。事实上并不如此。硝基苯的电荷分布却是邻位及对位碳原子上的正电荷大于间位，而含有给电子基 $-\text{NH}_2$ 的苯胺，则在邻位及对位上有较多的负电荷。



此等电荷分布，对化学反应速度的大小关系很大。由于吸电子基团（如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 等）的存在，使苯环中碳原子的电子云密度大为减低，所以硝基苯、苯甲酸等的硝化

^① 因 α 可约略表示原子吸引电子的能力，见 Mulliken, J. Chim. Phys., **46**, 497, 675 (1949)。

(其反应速度主要决定于试剂 NO_2^+ 、 Br^+ 、 \cdots 等与苯核是否容易形成新键)、溴化要比苯困难得多。



并且由于对位及邻位上的电子云减低得较多，而间位则减低得较少(相对苯来说)，故硝化、溴化等反应指向于间位，亦即取代作用大多发生在间位。

苯核中若有给电子基团，如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 时，则使苯核中碳原子的电子云密度要比未取代苯中的大一些。显然这些化合物的硝化、卤化、磺化的反应速度要比苯大。并且亦由于共轭效应，邻位及对位的负电荷特别大，而间位较小，故硝化、卤化等取代反应发生在邻位及对位，而很少产生间位取代产物。

氮苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) 的结构与苯类似，不过其中一个 C 原子掉换一个负电性较大的 N 原子而已。由于 N 原子有较大的吸电子性，故其电子云分布与硝基苯类似，其硝化、卤化、磺化的反应速度及指向关系，均颇与硝基苯类似。

从上述已可知，电荷的分布与反应速度的关系很大。现在问题是在共轭的苯环中，为什么邻位及对位的电荷改变会较间位的来得大？能否用量子化学加以预测？

分子轨道法可以定性地预测此类共轭效应所引起的电荷分布。在苯分子结构的讨论中，已说过六个 π 电子分处于下述三个分子轨道中：

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6)$$

其通式为 $\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 + C_5\psi_5 + C_6\psi_6$

并已说过某电子的 C_1^2 表示此电子处在第一碳原子上的百分几率，亦即此电子对第一碳原子的电荷贡献分量。今有 6 个 π 电子，即

$$\text{第一电子的分子轨道为 } \phi_1, \text{ 其 } C_1 = \frac{1}{\sqrt{6}};$$

$$\text{第二电子亦处于分子轨道 } \phi_1, \text{ 其 } C_1 = \frac{1}{\sqrt{6}};$$

$$\text{第三电子处于分子轨道 } \phi_2, \text{ 其 } C_1 = 0;$$

$$\text{第四电子处于分子轨道 } \phi_2, \text{ 其 } C_1 = 0;$$

$$\text{第五电子处于分子轨道 } \phi_3, \text{ 其 } C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}};$$

$$\text{第六电子处于分子轨道 } \phi_3, \text{ 其 } C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

故此六个 π 电子对第一碳原子上电荷的总贡献 q_1 为：

$$q_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0 + 0 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

亦即相当于一个电子的电荷。上式亦即是

$$q_1 = \sum C_1^2 = 1 \quad (9-23)$$

应用同样的方法，可自 $\sum C_2^2$ 求得六个 π 电子对第二碳原子上的电荷总贡献 q_2 为：

$$\begin{aligned} q_2 = \sum C_2^2 = & \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \\ & + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 = 1 \end{aligned} \quad (9-24)$$

同理可自 $\sum C_3^2$ 、 $\sum C_4^2$ 、 $\sum C_5^2$ 及 $\sum C_6^2$ 求得第三、第四、第五及第六碳原子上的电荷 q_3 、 q_4 、 q_5 及 q_6 。

$$\begin{aligned} q_3 = & \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 \\ & + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 = 1 \\ q_4 = & \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0 + 0 + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \\ & + \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1 \end{aligned} \quad (9-25)$$

$$\left. \begin{aligned} q_5 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 = 1 \\ q_6 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 = 1 \end{aligned} \right\}$$

故基态苯分子中六个碳原子上的电荷 q_1, q_2, \dots, q_6 均相等。从对称性来看, 六个 π 电子亦应均等地分布在六个碳原子上, 对苯分子来说, 上面的计算似乎是多余的, 但这样的计算方法却有普遍的意义, 亦可应用于其他的分子, 而可得到截然不同而有趣的结果。

例如对于氮苯, 亦有六个 π 电子分布在六个原子上, 5 个是 C 原子, 1 个是 N 原子。好象苯环中的一个 C 原子被 N 原子置换而已。因而同样可应用分子轨道法。令 ϕ 为分子轨道函数, 由 ψ_1 (假如它是 N 原子的原子轨道)、 $\psi_2, \psi_3, \dots, \psi_6$ (为碳原子的原子轨道) 组成, 即

$$\phi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 + C_5\psi_5 + C_6\psi_6$$

不过由于 N 原子与 C 原子的不同, ψ_1 与其余 ψ_2, \dots, ψ_6 有所不同。应用变分法同样可求得与苯分子相似的一组长期方程。不过长期方程式(9-7)的第一、第二、第六式稍有不同。因为在这里

$$\begin{aligned} H_{22} &= H_{33} = H_{44} = H_{55} \\ &= H_{66} = E_0 \end{aligned}$$

(碳原子轨道能量)的关系虽然维持不变, 但 H_{11} 并不等于 H_{22} (因为氮原子的共轭积分 $H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau$, 并不等于碳原子的共轭积分, 应注意此处的 ψ_1 是指氮原子的原子轨道)。此外, $H_{12}, H_{21}, H_{16}, H_{61}$ 是 C, N 原子间的共轭积分, 与 C, C 原子间的共轭积分 H_{23}, H_{34}, \dots 等亦有些不同。据研究, 它们间相差不大, 仍可用 β 表示。若 E_0 为碳原子轨道能量, 据最近研究, 可假定

$$H_{11} = E_0 + \frac{1}{2} \beta$$

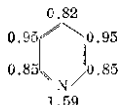
因而上式(9-8)的长期方程的第一行便是:

$$C_1 \left(E_0 + \frac{1}{2} \beta - E \right) + C_2 \beta + C_6 \beta = 0$$

其余未变。解决此长期方程, 同样可得六个分子轨道, 有相应的能量 E_1, \dots, E_6 , 并可求得各分子轨道 ϕ 的一组参数 C_1, \dots, C_6 。再从

$$q_i = \sum C_i^2 \quad (9-26)$$

公式, 用计算苯中碳原子上电荷分布的同样方法, 可分别求得 N 原子及各碳原子上的电荷数。其结果如下所示:



这样计算虽是近似的, 但至少已定性地说明了共轭效应中电子云分布的情况。

对于苯胺及卤化苯等分子, 亦可用类似的方法求得共轭体系中电荷分布的情形。例如在氯化苯中, 氯原子的孤对 p_z 电子轨道 (垂直于 $X-Y$ 平面) 与苯核中的 6 个 p_z 电子轨道 (垂直于 $X-Y$ 平面) 互相平行, 亦可交互重叠一起而成大 π 键, 使 8 个 π 电子云伸展覆盖在七个原子上。显然由于 8 个电子中有二个是由 Cl 原子供给的, 共轭作用的结果使 Cl 原子上的电子云比原先稍有减低。所以 Cl 原子呈现给电子性。其电荷分布情形大致如图 9-5 所示。在氯苯中, 由于 Cl 原子的较大负电性, 故还存在另一种作用, 即诱导效应。但若只有诱导效应而没有共轭效应, 则其偶极矩至少应与 C_6H_5Cl ($\mu = 2.05D$) 相近。正因为存在着给电子性的

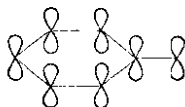


图 9-4

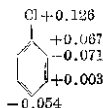


图 9-5

共轭效应, 所以氯苯的偶极矩要比 C_2H_5Cl 稍低, 其偶极矩 μ 只是 $1.73D$ 。

在苯胺 $C_6H_5NH_2$ 分子中, 其情形亦与卤苯类似, 其电荷的分布大致如图 9-6 所示。

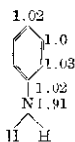
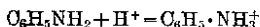


图 9-6

此处 $-NH_2$ 是给电子基, 不过从上述情况可知, 要有效地形成大 π 键, 各原子的 π 电子轨道必须互相平行, 而分子须在同一平面上。为此, 苯胺分子中的 N 原子所形成的三个 σ 键须用 sp^2 杂化轨道。当 NH_3 经与苯作用转变为 $C_6H_5NH_2$ 时, 原先角锥的立体构型就转变为扁平构型, 这大约需消耗 6 千卡/克分子的能量。所以苯胺分子虽非完全平面结构, 但至少比 NH_3 扁平得多。

我们知道共轭效应亦能显著改变物质的酸碱性程度。 $C_6H_5NH_2$ 的碱性比 NH_3 弱得多, 就在于下列反应的趋势较少:

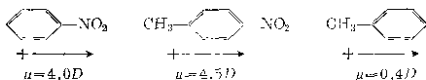


这一方面由于共轭效应, N 原子上的电荷密度较原先降低, 从而降低了与 H^+ 结合的趋势。另一方面亦由于形成 $C_6H_5NH_3^+$, 使 N 原子形成四个 σ 键, 破坏了分子的平面构型, 而且共轭效应所引起的能量益处也逊色了。这二个原因都是由共轭效应所引起。其次才是 N—H 键(即 $H-NH_2$)改变为 N—C 键($\curvearrowright C-NH_2$)时的一些极性改变之影响。

9-4 超共轭效应

在苯核上的 $-CH_3$ 基亦是共轭效应的给电子基团, 这不仅可从甲苯的硝化、磺化等亲电子性反应比苯来得较易看出, 而主要从产生邻位及对位产物一点看出。从它们的偶极矩亦可肯定这个观

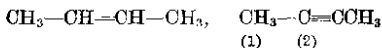
点。例如对位硝基甲苯的偶极矩($\mu=4.5D$)为甲苯的偶极矩($\mu=0.4D$)和硝基苯的偶极矩($\mu=4.0D$)之和。



—NO₂ 是吸电子基团，—CH₃ 是斥电子基团，一斥一吸，所以偶极矩是二者之和。

此外从准确的燃烧热测定，亦知甲苯分子的能量要比平常加和计算的低 1.5 千卡/克分子。

不仅在甲苯分子有这种超共轭作用，而在



等分子中亦有这种作用。这可从 C 原子(1)与 C 原子(2)间的键长只有 1.46 Å 看出，它远比平常的 C—C σ 键的键长 1.54 Å 为短。考虑了相邻叁键的影响①(见 § 8-5b)，理论上在这分子中的 C—C 键，至少应有键长 1.50 Å 左右。这键长的缩短，显然是在 C₍₁₎ C₍₂₎

原子(1)与 C 原子(2)之间已不是单纯的 σ 键，而有若干 π 键的成分。亦即在这些分子中，π 键亦是伸展在三个原子以上的大 π 键。在 π 键的旁边引入 —CH₃，亦由于能形成大 π 键，使整个分子基态及激态的能阶发生了改变。从而改变了分子的吸收光谱。我们在合成染料分子时常常在分子的某些部分引入 —CH₃ 基亦就是这个道理。

从共轭效应一节所述已经明确，要形成共轭体系必须有相邻而平行的 π 电子轨道(如 p_z)，而 —CH₃ 基怎样提供这种条件呢？亦就是说 —CH₃ 基或 >CH₂ 怎样能与相邻的 π 键发生共轭作用？

根据分子轨道法的说法，在若干程度上考虑 —CH₃ 基上三个 H 原子间的影响后，亦可将 H₃ 看作一个单独的组合或一个拟设

① 平常的 C—C 键是 sp³ 轨道形成，在 CH₃—C≡CCH₃ 中的 C—C 键却是 sp 轨道。

的原子。令 H_a 、 H_b 、 H_c 三个氢原子的原子轨道为 $\psi_{(H_a)}$ 、 $\psi_{(H_b)}$ 及 $\psi_{(H_c)}$ 。由这些原子轨道可形成三个组合轨道(若将 H_a 、 H_b 、 H_c 的组合认为一个小分子,组合轨道即相当于分子轨道,因为实际三个 H 只是整个分子中的一部分,故我们只称它为组合轨道):

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \psi_{(H_a)} + \psi_{(H_b)} + \psi_{(H_c)} \\ \phi_2 &= \psi_{(H_a)} - \frac{1}{2} [\psi_{(H_b)} + \psi_{(H_c)}] \\ \phi_3 &= \psi_{(H_b)} - \psi_{(H_c)} \end{aligned} \right\} \quad (9-27)$$

式(9-27)可利用变分法求得。若将这些组合轨道函数等电子密度线绘出来,则 ϕ_1 及 ϕ_2 约有如图 9-7 所示形状①。

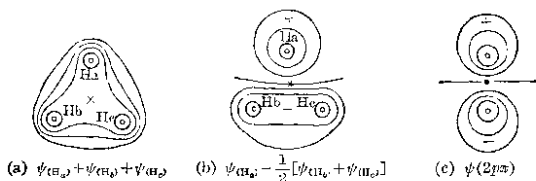


图 9-7

其中符号“×”处为与碳原子相连的轴心。从图中可以看出 H_3 组合的第一个轨道 ϕ_1 对键轴是对称的,亦即是 σ 轨道。可与碳原子的 σ 轨道形成 σ 键。而 H_3 组合的第二个轨道 ϕ_2 却垂直于此键轴,亦即分布在 $X-Y$ 结面的上下($X-Y$ 平面垂直于纸面),正与平常的 π_x 轨道相似(图 9-7, (c))。因而亦可与相邻碳原子的 p_x 轨道构成一个 π_x 键。 H_3 组合的第三个轨道 ϕ_3 (图中未绘),这亦是一个 π 轨道(相当于 p_y)与前二者正交。它亦可与相邻碳原子的 π_y 电子轨道构成一个 π_y 键。所以甲苯分子的结构式亦可写作:



亦就是可把 H_3 组合看成—个与 N 原子相似的根团。若认为苯核处于 $X-Y$ 平面,则 $H_3 \equiv C$ 中的一个 π_e 电子(即 ϕ_2),将与苯核

① C. A. Coulson, Quart. Rev. 1, 144 (1947).

中的六个 π_e 电子构成大 π 键, 亦即发生共轭作用。这种共轭作用比较特别, 所以称为超共轭作用。在 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 分子中, 除了上述的 π_e 电子共轭外, 显然 $\text{H}_3\text{C}-$ 中的 π_y 电子 (即 ϕ_3) 亦可与乙炔基 $\text{C}\equiv\text{C}$ 中的 π_y 电子发生共轭, 所以既有 π_e 超共轭亦有 π_y 的超共轭。适当考虑 H_3 与 C 原子间的共轭积分及库伦积分, 利用分子轨道法的计算可求得甲苯分子中的电荷分布^① (如图 9-8 所示)。

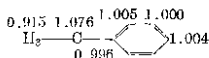


图 9-8

利用这些数值计算而得甲苯的偶极矩 $\mu = 0.39D$, 与实验值颇为符合。

9-5 键的级数及键长

在共轭体系的研究中, 又遇到另一问题, 即键的级数。因为在 π 键中, 并不是单纯的单键、双键和叁键, 而键的级数常是分数。在单纯的单键、双键或叁键中, 分别有一对、二对或三对电子分布在二核之间的分子轨道中。那末在 π 键中各原子核之间, 电子云的分布又怎样呢? 上节中已讨论过如何近似地计算各原子上的电荷分布的方法。各原子上电荷的分布固然在决定分子反应性能时很重要, 但二原子间电子云的分布量亦同样重要, 它直接关系到此二原子构成的键长及键能, 亦和分子的其他性质有关 (如加成反应能力等)。

若此体系 (包括共轭体系) 的分子轨道 ϕ, ϕ', \dots , 为

$$\left. \begin{aligned} \phi &= C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n \\ \phi' &= C'_1\psi_1 + C'_2\psi_2 + \dots + C'_n\psi_n \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (9-28)$$

若在 ϕ 轨道上有 n_1 个电子 (当然最多为 2 个), 在 ϕ' 上有 n'_1 个电子, 则根据上节所述, 在第一原子上的电荷数近似地为

^① Coulson & Crawford, J. Chem. Soc. 2052 (1953).

$$q_1 = n_1 C_1^2 + n_1' C_1'^2 + \dots$$

即

$$q_i = \sum C_i^2$$

柯尔逊等^①认为, 分布在原子(1)及原子(2)之间的电子云数值主要决定于重迭积分 $\int \psi_1 \psi_2 d\tau$ 的系数。整个电子云密度 ϕ^2 中的 $\psi_1 \psi_2$ 项的系数 $C_1 C_2$ 可用来衡量此分子轨道上一个电子对原子(1)及原子(2)键中电荷的贡献。同样 ϕ'^2 中 $\psi_1 \psi_2$ 项的系数 $C_1' C_2'$ 是 ϕ' 轨道上的一个电子对(1)~(2)原子键的贡献, 则所有电子对于(1)~(2)原子键的贡献, 或电子云数量为:

$$p_{1\sim 2} = n_1 C_1 C_2 + n_1' C_1' C_2' + \dots \quad (9-29)$$

或

$$p_{ij} = \sum C_i C_j \quad (9-30)$$

我们称此为(1)~(2)原子键的级数^②。若此等电子系指离位电子(即大 π 键中的电子, 不固定于二原子之间, 而运动在较大的范围), 则此便是(1)~(2)原子键的离位电子的键级数。而 $C_1 C_2$ 的数值即称为 ϕ 轨道的部分键级。若 C_1 或 C_2 包含虚数, 则 $C_1 C_2$ 用 $\frac{1}{2}(C_1 C_2^* + C_1^* C_2)$ 代替。

从上所述, 可知要使某原子 i 上的电荷值较大, 则需有较大的 $\sum C_i^2$ 值或较大的 C_i 值; 要使(1)~(2)原子键上的电荷较多, 则需有较大的 $\sum C_1 C_2$ 值或较大的 $C_1 C_2$ 值。此等数值越大, 表示键中电子云越密集, 因而键越牢固, 键能越大, 键长越短。

现以 § 7-4b 曾说过的乙烯分子 π 电子的分子轨道为例^③:

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (9-31)$$

① Proc. Roy. Soc. A 169, 413 (1939).

② 或称为键序。

③ $a-b$ 的分子轨道有 2: 即 $\phi_1 = C_1(\psi_1 + \psi_2)$, $\phi_2 = C_1(\psi_1 - \psi_2)$, C_1 从归一化条件求出是 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 。

第一轨道为成键轨道，基态时有 2 个 π 电子，故 C—C 键上 π 电子的键级数 q 为

$$2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1 \quad \left(C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

若包括 σ 键的 2 个电子，则 C—C 键的总级数是 2，类似的计算可知 CH=CH 分子中 C—C 键的总级数是 3， π 电子的级数是 2。

苯分子的 π 电子之成键轨道是：

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6)$$

碳原子(1)及碳原子(2)之间 C—C π 键的级数为：

$$\begin{aligned} p_{12} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} \times 2(\text{电子数}) + \frac{1}{2} \times 0 \times 2(\text{电子数}) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{2\sqrt{3}} \times 2(\text{电子数}) \\ &= \frac{1}{6} \times 2 + \frac{1}{6} \times 2 = \frac{2}{3} \\ &\quad (\text{每轨道有 2 个 } \pi \text{ 电子}) \end{aligned}$$

包括 σ 键时，键的总级数为 $1\frac{2}{3}$ 。对于基态 C_6H_6 分子来说，其他各 C—C 键的总级数亦是此值（不过激发态分子中，各 C—C 键的级数就不同）。

键级数的最大应用之一是预测键长。键的级数越大，表示键上电荷密度大，键就愈短。若将各种 C—C 键的总级数（如 O_2H_6 中是 1， C_6H_6 是 $1\frac{2}{3}$ ， $CH_2=CH_2$ 是 2， $CH\equiv CH$ 是 3）为横坐标，以实验所得的键长为纵坐标作图，则可得到如图 9-9 所示的光滑曲线。

通过量子化学近似计算得到的分子轨道函数中的参数 C_1 ，

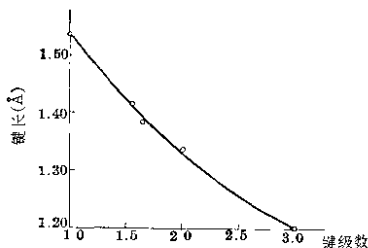
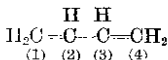


图 9-9 键级数与键长的关系

C_2, \dots , 以计算某键的级数。然后自图 9-9 曲线上求出它的键长, 其结果常与实验值很符合。

例如丁二烯分子



由 4 个 C 原子上 p_z 电子所构成的四个分子轨道函数①为:

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= 0.3717(\psi_1 + \psi_4) + 0.6015(\psi_2 + \psi_3) \\ \phi_2 &= 0.6015(\psi_1 - \psi_4) + 0.3717(\psi_2 - \psi_3) \\ \phi_3 &= 0.6015(\psi_1 + \psi_4) - 0.3717(\psi_2 + \psi_3) \\ \phi_4 &= 0.3717(\psi_1 - \psi_4) - 0.6015(\psi_2 - \psi_3) \end{aligned} \right\} \quad (9-32)$$

其中, ϕ_1 及 ϕ_2 是成键的, 在基态分子中四个 π 电子即分占 ϕ_1 及 ϕ_2 。

显然

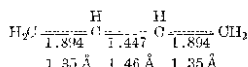
$$\begin{aligned} (1) \sim (2) \text{C}-\text{C} \text{ 键的 } \pi \text{ 电子键级数} &= 2(C_1C_2) + 2(C'_1C'_2) \\ &= 2(0.3717 \times 0.6015) + 2(0.6015 \times 0.3717) \\ &= 0.894 \end{aligned}$$

$$(1) \sim (2) \text{ 键级数 (包括 } \sigma \text{ 键)} = 1 + 0.894 = 1.894$$

这样, 即可从图 9-9 求出键长 r 为 1.35 \AA , 此预测值与实验值 1.35 \AA 完全符合。利用同样方法, 求得 (2) ~ (3) 键的级数为

① 见 § 20-1 及徐光宪著物质结构 342 页。

1.447, 键长 r 为 1.43 \AA , 与实验值 1.46 \AA 亦很符合。由此可见, 丁二烯分子中各 C—C 键上电子云的分布二端与中央是不同的。



今将一些分子中键的级数, 键长的预测值和实验值列于表 9-2 以供比较。

表 9-2 键的级数及键长


键 类	级 数	键 长		备 注
		计算值 (\AA)	实验值 (\AA)	
丁二烯 1-2	1.894	1.35	1.35	
2-3	1.447	1.43	1.46	
石 墨	1.593	1.417	1.421	
苯	1.667	1.390	1.393	
萘 1-2	1.725	1.378	1.365	
2-3	1.603	1.400	1.404	
1-0	1.555	1.409	1.425	
0-0'	1.518	1.416	1.393	
蒽 1-2	1.738	1.376	1.366	
2-3	1.586	1.403	1.419	
1-0	1.535	1.413	1.433	
9-0	1.606	1.399	1.399	
0-0'	1.485	1.424	1.436	

图 9-9 中所表示的键长 D_n 与键级数 n 的关系亦可用下式表示:

$$D_n = D_1 - 0.71 \log n \quad (9-33)$$

D_1 是单键的键长。

表 9-2 所列级数及键长均系基态分子的数值, 对于激发态分子同样地可加以计算。例如丁二烯在第一激发态时, 三个 C—C 键的级数便改变成 1.447, 1.671 及 1.447, 和基态时的 1.894, 1.447 及 1.894 显然不同。在基态时苯分子中各 C—C 键的级数是相同的 (都是 1.667), 但在激发态时便不同。所以应用量子化学的方法, 不

仅可预测基态时的情形，亦可预测激发态时的键长，及键的增强(键的级数增加)与减弱(键的级数变小)。

键的强度在许多情况下是和键的级数相平行的，亦即随着键级数的增加及键上电子云密度的增多而使键增强。例如，根据 § 9-1 所述，苯分子中大 π 键 (6 个电子伸展在 6 个键上) 的能量 E 为：

$$E = 6E_0 + 8\beta$$

在每一键上，平均的 π 键键能约等于 $8\beta/6$ 即 1.33β ，而苯分子中，每 π 键的级数是 $2/3$ ，亦即 π 键的 $\frac{2}{3}$ 级相当于 $\frac{4}{3}\beta$ 的键能。

在乙烯分子中，根据 § 7-3 所述， π 键的能量为：

$$E = 2E_0 + 2\beta \quad (9-34)$$

则此 π 键 (π 键的级数 = 1) 的键能 D 约为 2β ，亦即 π 键的 1 级相当于 2β 。总结起来说，一级 π 键的键能相当于 2β ； $2/3$ 级 π 键相当于 $4\beta/3$ ；二级 π 键相当于 4β 。因此从键的级数可以约略计算键能或整个大 π 键的能量。

例如丁二烯分子 (1)~(2) 键，(2)~(3) 键及 (3)~(4) 键的总级数分别为 1.894, 1.447 及 1.894，亦即它们 π 键的级数分别为 0.894, 0.447 及 0.894。因而可推断它们的 π 键键能各为 $0.894 \times 2\beta$, $0.447 \times 2\beta$, 及 $0.894 \times 2\beta$ 。大 π 键的键能总和

$$E' = 0.894 \times 2\beta + 0.447 \times 2\beta + 0.894 \times 2\beta = 4.47\beta$$

这是相对于原子轨道来说的，若每一 π 电子的原子轨道能量 = E_0 ，则大 π 键的总能量 E 是：

$$E = 4E_0 + 4.47\beta \quad (9-35)$$

电子配对法的键数 若干作者又提出键数这一与键级不同的概念。最早鲍林等认为苯分子的双键性 (double bond character) 为 $1/2$ (理由是每 C—C 键上摊分到 $\frac{1}{2}$ 的双键)，石墨的双键性为 $\frac{1}{3}$ 。有时笼统称呼苯中 C—C 键的键数为 1.5，石墨中为 1.333 键

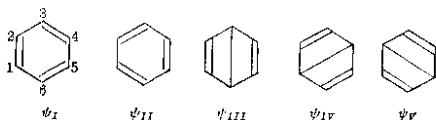
① 见徐光宪著物质结构 342 页。

数。这是一种指定法，亦可得到键数或双键性与实验键长的关系图。

电子配对法对双键性或可动键级数(mobile bond order)又有它的一套指定方法或计算方法：即从分子近似波函数 ψ 中的结构比重求之。例如苯分子的变分函数 ψ 为：

$$\psi = C_1(\psi_I + \psi_{II}) + C_3(\psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V) \quad (9-36)$$

ψ_I 、 \dots 、 ψ_V 相当于如下五种电子配对方式(或结构式)的 ψ



从变分法求得： $C_3/C_1=0.4341$

因而 ψ_I 、 ψ_{II} 、 \dots 、 ψ_V 各结构之比重的比例为：

$$\begin{aligned} 1^2:1^2:0.4341^2:0.4341^2:0.4341^2 &= 1:1:0.19:0.19:0.19 \\ &= \frac{1}{2.57}:\frac{1}{2.57}:\frac{0.19}{2.57}:\frac{0.19}{2.57}:\frac{0.19}{2.57} \\ &= 39\%:39\%:7\%:7\%:7\% \end{aligned}$$

苯分子中某一个 C—C 键(例如(1)~(2)键)的双键性包含 ψ_I 及 ψ_{III} 的迭加。故其双键性 $=0.39+0.07=0.46$ ，亦可说可动键级数为 0.46。包括 σ 键在内，键的总级数为 1.46。用相类似的方法，可求其他分子中各键的级数。

9-6 键长及原子半径

在分子中，化学键内部的量子力学的力是主要的，受不相邻原子的影响是次要的(除非是共轭分子)。所以同类性质的化学键 A—B 在不同的化合物中几乎保持一定的键长。并且在二个不同原子 A 及 B 间的距离大多等于 A—A 及 B—B 键长间的算术平均值，即

$$r_{A-B} = \frac{1}{2}(r_{A-A} + r_{B-B}) \quad (9-37)$$

同类原子间键长的 1/2 即称为此原子的共价半径。因而键长近于

共价半径之和,即

$$r_{A-B} \approx r_A + r_B \quad (9-38)$$

这表示二原子形成共价键及平衡时的核距(即能量最低时的核距),主要决定于成键原子的种类。成键电子和非成键的电子(在一定原子中)对此键长的贡献几乎恒定,不易受另一成键原子的影响,更不易受其他相邻原子的影响。

不过此共价半径的加和规则,对于某些情况是适合的,在另一些情况则有偏差:

(1) 要求成键电子和非成键电子对键长的贡献保持恒定,首先就需是键的性质相同或很类似。显然有 π 键的双键及叁键的键长与单键不同。所以双键及叁键各有一组共价半径,如表9-3所示。

表 9-3 原子共价半径(Å)

	H	Li	B	C	N	O	F
单 键	0.37	1.37	0.88	0.77	0.74	0.74	0.72
双 键			0.76	0.67	0.60	0.55	0.54
叁 键			0.68	0.60	0.55	0.50	
		Na		Si	P	S	Cl
单 键		1.54		1.17	1.10	1.04	0.99
双 键				1.07	1.00	0.94	0.89
叁 键				1.00	0.93	0.87	
		K		Ge	As	Se	Br
单 键		1.96		1.22	1.21	1.17	1.14
双 键				1.12	1.11	1.07	1.04
		Rb		Sn	Sb	Te	I
单 键		2.11		1.40	1.41	1.37	1.33
双 键				1.30	1.31	1.27	1.23
		Cs					
单 键		2.25					

双键及叁键的键长比单键键长短。这一方面由于键级增多，键能增加，可以有较大的吸引力克服二电子壳间的排斥力，而使平衡核距缩短一些。另一方面亦可说 $p-p\pi$ 键的存在，要求二原子更为接近一些可使平行的 p_z 电子云较大的重迭。而 $d-d\pi$ 键对这平衡核距缩短的影响就可能会少一些。

对于同样由 A—B 二原子构成的键长，常随键级的增加而有规则的缩短。这在图 9-9 的曲线中可以看出。但随着核距的缩短，非成键电子壳的排斥增加得很快。故从单键过渡到双键时，多数的共价半径（如 C、B、Si、P、S、Cl、Ge、As、Se、Br、Sn、Sb、Te、I 等）几乎都缩短了 0.1 \AA ，但双键到叁键一般只减小 0.07 \AA 。

N、O、F 几个元素比较特别，从单键到双键的缩短值 N 为 0.14 \AA ，O 为 0.19 \AA ，F 为 0.18 \AA 。从双键到叁键，缩小 0.05 \AA 。

(2) 共价半径加和规则对于多数原子构成的键可以近似适合。尤其再加以极性因素校正后，则键长的预测值与实验值的符合程度是颇准确的。但对 N、O、F、H 等元素来说，则偏差往往很大。亦就是说它们的共价半径并不恒定。鲍林等所指定的单价共价半径，H 为 0.30 \AA ，N 为 0.70 \AA ，O 为 0.66 \AA ，F 为 0.64 \AA 就和表 9-3 中所列数值不同。上面说过要保持共价半径的恒定，要求成键电子和非成键电子对键长的贡献几乎恒定。对于大多数原子来说，所要求的后一部分几乎都满足了。这一点可从它们由单键变成双键时，共价半径都缩短同样的长度 (0.1 \AA) 看出。但对 N、O、F 原子来说，它们有孤对电子（孤对电子在整个非成键电子总数中的比重亦较大），但无能量相近的空 d 轨道，可充纳变形的孤对电子。因而在 A—A 化学键二方的孤对电子的影响可能就要比一般其他原子稍大。因此它们的非成键电子壳对键长的影响程度就与其他原子有所不同。

当 N、O、F 与含有 d 空轨道的原子化合时，这种孤对电子的影响就会基本上消失，这样一来所形成的键长就会特别小一些，如表 9-4 所示。

但是这些原子与无空 d 轨道的 O 形成的键长，却是适合经过

表 9-4

	$\frac{1}{2}(A + A + B - B)$ 理论值	加以极性校正后理论值	实验值
Si-F	1.89	1.70	1.54
As-F	1.94	1.76	1.72
P-F	1.82	1.65	1.52
P-O	1.84	1.72	1.67
Si-O	1.91	1.83	1.61

校正后的加和规则的, 如:

	$\frac{1}{2}(A + A + B - B)$ 理论值	校正后的理论值	实验值
C-F	1.49	1.35	1.36
C-O	1.51	1.42	1.43

这不能完全归之于极性因数, 因 O 及 Si 等的元素负电性并不相差很大。

此外, O、N、F 等原子从单键到双键, 键长的缩短特别多, 亦可能就是由于原先单键共价半径超常大了一些。

(3) 键的极性影响: 每原子成键电子对键长的影响严格的说当然不可能恒定。因为形成键的性质或键能, 要随另一成键原子的元素负电性的不同而稍有改变。极性键的键长一般常较共价半径加和得到的为小。缩短值约与元素负电性的差值 $x_A - x_B$ 成比例。希梅克-斯蒂文逊(Schomaker-Stevenson)^①建议用如下关系式来求键长:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09(x_A - x_B) \quad (9-39)$$

这一键长公式, 对于 C(IV 族)与 VII 族元素构成的化学键不甚合适, 计算值比实验值低。反不如直接用 $r_{A-B} = r_A + r_B$ 求得的键长(不用极性校正)符合实验值。例如 C-Cl 键, $r_{Cl} = 0.99 \text{ \AA}$, $r_C = 0.77 \text{ \AA}$, $r_{A-B} = 0.99 + 0.77 = 1.76 \text{ \AA}$, C-Cl 键长的实验值亦是 1.76 \AA 。又如 C-Br 键键长实验值为 1.91 \AA , $r_{C-Br} = r_{Cl} + r_{Br}$

^① J. A. C. S. 63, 37 (1941)。

$$= 0.77 + 1.14 = 1.91 \text{ \AA},$$

这当然不能说 C—Cl 及 C—Br 等键没有极性影响存在，这可能由于另一原因，即 Cl、Br 等原子既有孤对电子亦有空的 d 轨道存在，因而 Cl—Cl、Br—Br 分子中并不是纯借 σ 键结合，而可以此原子的孤对电子授予另一原子的 d 空轨道，而有一部分的配位键存在，因而 Cl—Cl、Br—Br 的键长已经比纯单键缩短了一些。当 Cl 与 C 结合时，因 C 原子无孤对电子又无空 d 轨道，故 C—Cl 等键几乎是纯的单键。依理亦应该按 (9-39) 式加以极性校正， $r_{\text{C-Cl}}$ 的理论值应该是 1.72 \AA ，但由于从 Cl—Cl 的不纯粹单键改变为 C—Cl 的纯粹单键，键长乃大了 0.04 \AA ，所以表观看起来好象不需极性校正。

(4) 键性格的影响：成键电子的性质，除上述以外，当然亦随轨道的杂化情形不同而稍有改变，这亦就会影响键长。比较各种 C—H 键键长的较准确的实验数据就可看出，以 $sp(\text{CH}\equiv\text{CH})$ ， $sp^2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 及 $sp^3(\text{C}_2\text{H}_6)$ 轨道形成的 C—H 键键长亦稍有不同（如 C_2H_6 中， $r_{\text{C-H}} = 1.102 \text{ \AA}$ ； C_2H_4 中， $r_{\text{C-H}} = 1.078 \text{ \AA}$ ； C_2H_2 中， $r_{\text{C-H}} = 1.060 \text{ \AA}$ ）。

(5) 电荷对键长的影响：在同一周期中的元素，共价半径常随原子序数的增加而变小，这可从表 9-3 中所列数值看出。这主要是由于有效核电荷的逐渐增加。因此凡能改变有效核电荷对价电子影响的因素均会改变键长。若有原子序数 Z 的某原子上有一正电荷就会使它的共价半径缩小到相当于有 $Z+1$ 序数的原子半径值。负电荷则有相反的效果，例如在 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 中，C—N 键的键长约缩短 0.02 \AA 。

除此以外，氢化物的结构较为特殊，H 与其他原子形成键时，H 原子似散落在另一原子的电子云中，亦即整个原子被另一原子的电子云包裹着。所以氢化物的键长要比理论计算值（即使已考虑极性因素的校正）短。当另一原子半径较大时尤为显著。

在晶体中，若以共价键结合，配位数如有改变，当然亦会引起共价半径的改变，这是容易理解的。

总结上面所述,虽然有许多影响键长的因素,但一般说来键长或共价半径是相当稳定的,尤其是当二原子所形成的键是类似的时候。有趣的是从二个原子的总电子数来看,若 A—B 键与 C—D 键是等电子结构时,它们的键长几乎相同。例如:

	总电子数	$r_{A-B}(\text{\AA})$
Ga—As	31+33=64	2.44
Zn—Se	30+34=64	2.45
Cu—Br	29+35=64	2.46
Ge—Ge	32+32=64	2.44
Sn—Sn	50+50=100	2.80
In—Sb	49+51=100	2.79
Cd—Te	48+52=100	2.80
AgI	47+53=100	2.80

上述键长且可由加和规则得到。而等电子结构的离子键键长却常随离子价的增高而缩短。如:

	总电子数	$r_{A-B}(\text{\AA})$
Na ⁺ F ⁻	11+9=20	2.31
Mg ²⁺ O ²⁻	12+8=20	2.10
K ⁺ Cl ⁻	19+17=36	3.14
Ca ²⁺ S ²⁻	20+16=36	2.84

因此利用键长值亦可作为判断共价键或离子键时的参考。

共价半径虽不是孤立的原子半径,但它的数值一般是可以用来衡量原子的相对大小。我们将表 9-5 所列的范特华原子半径与表 9-3 中共价半径比较一下,即可看出它们间常有平行的关系(括弧内所注是离子半径,其数值与范氏原子半径几乎一致)。对于 N、O、F 原子,范氏半径(或离子半径)约比共价半径大 0.6~0.7 Å 左右,其他原子(H 除外),范氏半径比共价半径大 0.8 Å 左右。

以上只概括地讨论了二个成键原子及该化学键本身对键长的影响因素。共轭效应,超共轭效应及弯键效应(在环丙烷中 C—C 键键长为 1.524 Å,比一般 C—C 键键长 1.54 Å 稍短)都包括其

表 9-5 范氏半径(\AA)

				Π	(H ⁻)
				1.2	(1.54)
N	N ³⁻	C	O ²⁻	F ⁻	F ²⁻
1.5	(1.71)	1.40	(1.40)	1.35	(1.33)
P	P ³⁻	S	S ²⁻	Cl	Cl ⁻
1.9	(2.12)	1.85	(1.84)	1.80	(1.81)
As	As ³⁻	Se	(Se ²⁻)	Br	Br ⁻
2.0	(2.22)	2.00	(1.98)	1.95	(1.96)
Sb	(Sb ³⁻)	Te	(Te ²⁻)	I	I ⁻
2.2	(2.45)	2.20	(2.21)	2.15	(2.19)

中。但在有些场合，尚需考虑此化学键外的其他原子或其他化学键对此键键长的影响，例如在环丁烷中 C—C 键长为 $1.568 \pm 0.020 \text{\AA}$ ，比正常值稍大，这或许由于四方形分子对角方向二个不在同一化学键上的原子互相排斥(因距离较近)的缘故。

9-7 自由价

丁二烯分子的二顶端碳原子要比中央二个碳原子为较活泼，如溴化时，最先溴化的就是二端碳原子。Thiele 认为这是由于它们有分价力(partial valency)的缘故。量子化学从键的级数引出“自由价”概念，从而对此等原子所以有较大的活泼性，提出了合理的解释。

在一个分子中，属于某一原子的电荷分布即使一定或相同，但彼等的成键电子分布在各键中的电荷密度却可不同。因而就影响到留在各原子附近的电荷数。例如丁二烯分子中的四个碳原子均有一个 π 电子用来构成大 π 键，但在(1)~(2)碳原子间的电荷密度不同于(2)~(3)碳原子间的电荷密度。对苯分子及萘分子来说，属于每一碳原子的 π 电子虽都是一个，但分布在 C—C 间的电荷密度，苯分子就与萘分子不同。而在萘分子中，有几个 C—C 键上的电荷密度又与另几个 C—C 键不同。在上一节中曾说过可用键

的级数 $p_{ij}(p_{ij} = \sum C_i C_j)$ 来衡量 i, j 二原子间的电子云密度大小。例如丁二烯分子 (1)~(2) 碳原子键的级数为 1.894, (2)~(3) 碳原子键的级数为 1.447, C—H 原子键的级数为 1。则属于碳原子 (2) 的各键总级数

$$\sum p_{ij} = 1.894 + 1.447 + 1 + 1 = 4.341$$

属于碳原子 (1) 的各键 (包括 $\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}$, 二个 C—H 键) 总级数 $\sum p_{ij}$ 为 $1.894 + 1.0 + 1.0 = 3.894$ 。这意味着碳原子 (2) 上用来分布在各键上的电荷密度比碳原子 (1) 要大, 那末用来分布在键上而剩余的数值, 前者就较后者为少。今用如下的 f_i 值

$$f_i = C_i - \sum_j p_{ij} \quad (9-40)$$

作为自由价的定义。 C_i 为一常数。亦即 i 原子的自由价即某常数减去 i 原子所有键级数的总和。为比较自由价的相对大小, 常数 C_i 值并不重要, 只要取合理数值, 不使 f_i 为负值即可。柯尔逊等选用碳原子可能形成键总级数的最大值 (对于叔碳) 4.732 为 C_i 值。则丁二烯分子中碳原子 (1) 的自由价 f_1 为:

$$f_1 = 4.732 - 3.894 = 0.838$$

碳原子 2 的自由价 f_2 为:

$$f_2 = 4.732 - 4.341 = 0.391$$

常可把自由价及键的级数分别注明在分子结构式上以便比较 (见图 9-10)。此等自由价即相当于 Thiele 所倡议的分价力。 (1)、(4) 碳原子较 (2)、(3) 碳原子有较大的自由价, 所以有较大的活泼性。

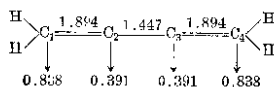


图 9-10

苯分子中 C—C 键的级数为 $1\frac{2}{3}$, 因而每一碳原子的键级数

总和

$$\sum p_{ij} = 1 \frac{2}{3} + 1 \frac{2}{3} + 1.0 = 4.334$$

即自由价 $f_i = 4.732 - 4.334 = 0.398$

萘分子中每一碳原子虽亦和苯一样有 1 个 π 电子，但 C_1-C_2 键的级数为 1.725， C_1-C_6 键的级数为 1.555，故碳原子(1)的级数总和 $\sum p_{ij} = 1.725 + 1.555 + 1.0 = 4.280$ ，即碳原子(1)的自由价 $f_1 = 4.732 - 4.280 = 0.452$ 。同样应用碳原子(2)的各键级数(参见表 9-2)可以算出碳原子(2)的自由价 $f_2 = 0.40$ 。今将一些分子的自由价表明在图 9-11 中。

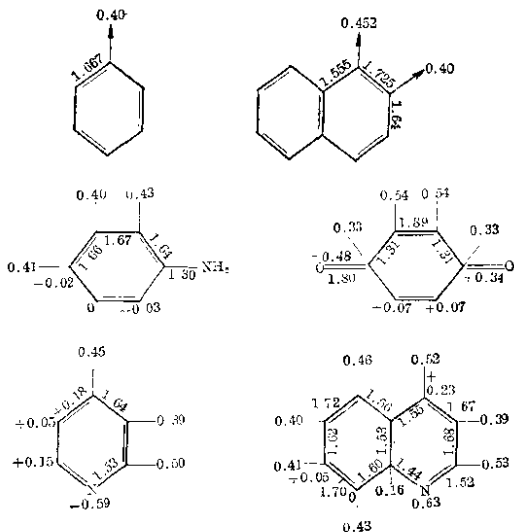


图 9-11

由于萘分子碳原子(1)的自由价($f_1 = 0.452$)大于苯分子上的各个碳原子(0.40)，故萘分子无论对游离基的反应或与亲核性试剂(如 NO_2^+ 、 Br^+)的反应(如硝化、溴化)都比苯分子易进行，而由

于萘分子上碳原子(1)上的自由价又大于碳原子(2) ($f_2=0.40$), 故1位碳原子远较2位活泼。

Kooyman 及 Farenhorst^① 曾比较各芳香烃与游离基 $\cdot\text{OCl}_2$ 反应的比速度 k 与它们自由价大小 f 的关系, 发现 $\log k$ 与 f 有如图 9-12 所示直线关系, 即自由价越大, 反应比速度越大。

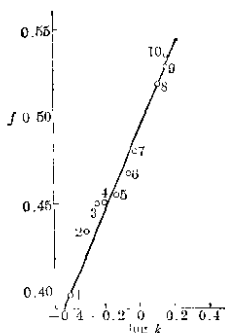



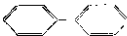



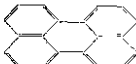
图 9-12 比速度 k 与自由价 f 的关系图

- | | |
|---------------|----------------|
| 1. (苯); | 2. (联苯); |
| 3. (菲); | 4. (蒽); |
| 5. (苊); | 6. (比); |
| 7. (芪); | 8. (蒽); |
| 9. (苯并[a]芘); | 10. (苯并[e]芘); |

① Trans. Faraday Soc **49**, 58 (1953).

对于芳香烃的硝化速度亦有相似的关系, 分子的自由价越大, 相对的比速度亦越大。这可从表 9-6 中所列数据看出, k_0 为苯的比速度, 用作比较标准。

表 9-6 硝化速度与自由价

芳 香 烃	位 置	$\log k/k_0$	f
		0	0.40
	4	1.26	0.412
	1	2.54	0.450
	9	2.69	0.452
	1	2.69	0.453
	3	4.30	0.468
	3	4.99	0.474

9-8 键的极性

若 A-B 键中包含的二原子 A、B 不同, 则将产生电子云的不对称分布。其主要原因是由于 A、B 二原子元素负电性的相差。

以分子轨道法来说, 对键的分子轨道是

$$\psi = \psi_A + \lambda \psi_B \quad \text{或} \quad \psi = N(\psi_A + \lambda \psi_B) \quad (9-41)$$

其中 N 是归一化常数。若 $|\lambda| > 1$, 表示在分子轨道中 ψ_B 所起的作用大于 ψ_A , 亦即所形成的分子轨道较接近于原先的原子轨道 ψ_B , 就是说电子分布较接近于 B 核。

所以 λ 值的大小可用来描述轨道的极性, 当然亦与键的偶极

矩或元素负电性的差值有关。我们若能知道轨道函数 ψ 或 λ ，亦可用来预测其偶极矩。或从已知的偶极矩 μ 来确定 λ 及轨道函数 ψ 。

λ 与 μ 的关系：二个正电荷（将 A—B 键上的电子及核分开，则每核有一正电荷 e ）的重心在 A、B 键的中央 O 处。若键上电子云的平均位置（或重心）是在偏离 O 点的 \bar{x} 处，则偶极矩 μ 为：

$$\mu = 2e\bar{x} \quad (9-42)$$

根据量子力学计算平均值的原理（参见 § 3-3a）：

$$\bar{x} = \int \psi x \psi d\tau \quad (9-43)$$

故

$$\begin{aligned} \bar{x} &= N^2 \int x (\psi_A + \lambda \psi_B)^2 d\tau \\ &= N^2 \int x (\psi_A^2 + 2\lambda \psi_A \psi_B + \lambda^2 \psi_B^2) d\tau \\ &= N^2 \left\{ \int x \psi_A^2 d\tau + 2\lambda \int \psi_A \psi_B x d\tau + \lambda^2 \int x \psi_B^2 d\tau \right\} \end{aligned} \quad (9-44)$$

根据平均值的含义

$$\begin{aligned} \int x \psi_A^2 d\tau &= \bar{x}_A \quad (\text{即原子轨道 } \psi_A \text{ 的平均中心位置}) \\ \int x \psi_B^2 d\tau &= \bar{x}_B \quad (\psi_B \text{ 的平均中心位置}) \\ \int x \psi_A \psi_B d\tau &= \bar{x}_{AB} \end{aligned} \quad (9-45)$$

故

$$\bar{x} = N^2 \{ \bar{x}_A + 2\lambda \bar{x}_{AB} + \lambda^2 \bar{x}_B \} \quad (9-46)$$

或

$$\mu = 2eN^2 \{ \bar{x}_A + 2\lambda \bar{x}_{AB} + \lambda^2 \bar{x}_B \} \quad (9-47)$$

归一化常数 N 可从

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

或

$$N^2 \int (\psi_A + \lambda \psi_B)^2 d\tau = 1$$

求得：

$$N^2 = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{AB}} \quad (9-48)$$

其中

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

将 N^2 值代入(9-47)式, 得到偶极矩 μ 为:

$$\mu = \frac{2e(\bar{x}_A + 2\lambda\bar{x}_{AB} + \lambda^2\bar{x}_B)}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{AB}} \quad (9-49)$$

从已知的原子轨道 ψ_A 、 ψ_B 即可计算 \bar{x}_A 、 \bar{x}_B 、 \bar{x}_{AB} 及 S_{AB} 等项积分, 再从已知 λ 值即可计算偶极矩 μ 。

若 ψ_A 、 ψ_B 都是未极化的 s 、 p 、 d 型原子轨道, 它们电子云的中心位置都在 A (亦即 $x_A = -R/2$) 或在 B 处 ($\bar{x}_B = \frac{R}{2}$), x_{AB} 一般很少, 若略去不计, 则 (R 为 AB 键长)

$$\mu = \frac{(\lambda^2 - 1)eR}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{AB}} \quad (9-50)$$

假定 S_{AB} 采用 $1/3$ (一般数值大小), μ/R 与 λ 约有图 9-13 的关系。则利用式(9-50)或图 9-13 的关系, 从已知分子的 μ 可求得的表 9-7 所示的一些 λ 值。这亦是利用偶极矩实验值来确定分

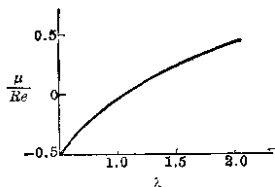


图 9-13

表 9-7

分 子	μ/eR (实验值)	$R \times 10^8$ cm	$\mu \times 10^{18}$ e. s. u	λ (计算值)
HF	0.43	0.92	1.91	1.88
HCl	0.17	1.27	1.03	1.28
HBr	0.11	1.41	0.78	1.19
HI	0.05	1.61	0.38	1.06
KCl	0.47	2.78	6.3	2.0

子轨道函数中系数 λ 的一些例子。平常从 E_A 、 E_B 及 S_{AB} (即 $\int \psi_A H \psi_B d\tau$) 等求 λ 是相当困难的, 不如用此法简便。

若略去 S_{AB} 不计, 则式(9-50)可简化成:

$$\mu = \frac{(\lambda^2 - 1)eR}{1 + \lambda^2} \quad (9-51)$$

亦可将偶极矩看作是 A、B 二核上的剩余电荷和核距 R 的乘积, 这样 A 及 B 核上的电荷分布就表示为:

$$\left. \begin{aligned} \text{A 核上电荷} &= \frac{1}{1 + \lambda^2} e \\ \text{B 核上电荷} &= \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} e \end{aligned} \right\} \quad (9-52)$$

从电子配对法来看键的极性: 若 A—B 为非极性键(如 H—H 或 Cl—Cl), 则其函数为:

$$\psi_{\text{共价}} = [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] \times \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}^2}} \quad (9-53)$$

(参见 § 6-2), 其中

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau$$

若 A—B 为离子键(如 A^+B^-), 则其函数为:

$$\psi_{\text{离子}} = \psi_B(1)\psi_A(2) \quad (9-54)$$

极性共价键假定可用如下函数 ψ 表示:

$$\psi = N(\psi_{\text{共价}} + \lambda\psi_{\text{离子}}) \quad (9-55)$$

极性程度就可用系数 λ 值(即离子项与共价项的相对比重)来衡量。 λ 越大, 键的极性越大, 亦即偶极矩 μ 越大。 N 是归一化因子。

偶极矩和 λ 的关系可用上述分子轨道法中类似的方法求得: 令 $\bar{x}(1)$ 表示电子(1)或(2)的平均中心位置的偏离, 则

$$\mu = 2e\bar{x}(1) - 2e \int \psi x(1) \psi d\tau \quad (9-56)$$

$$\mu = 2eN^2 \int x(1) (\psi_{\text{共价}} + \lambda\psi_{\text{离子}})^2 d\tau \quad (9-57)$$

而根据归一化条件

$$N^2 \int (\psi_{共价} + \lambda \psi_{离子})^2 d\tau = 1 \quad (9-58)$$

消去这二式, 可得到:

$$\mu = \frac{2e \int x(1) (\psi_{共价} + \lambda \psi_{离子})^2 d\tau}{\int (\psi_{共价} + \lambda \psi_{离子})^2 d\tau} \quad (9-59)$$

将式(9-53)及(9-54)的 $\psi_{共价}$ 及 $\psi_{离子}$ 代入, 并将 \bar{x}_{AB} 各项略去, 则得:

$$\mu = eR \left\{ \frac{\lambda^2 + 2\lambda S_{AB}}{1 + \lambda^2 + \frac{4\lambda S_{AB}}{\sqrt{2 + 2S_{AB}^2}}} \right\} \quad (9-60)$$

若略去 S_{AB} 不计, 则

$$\mu = eR \left\{ \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} \right\} \quad (9-61)$$

离子性(ionic character);

A—B 键的偶极矩可近似地认为是 A 或 B 核上的剩余电荷与核距 R 的乘积。若以电子电荷为单位, 则从式(9-61)可以看出 A 或 B 上的剩余电荷值是:

$$e \left(\frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} \right) \quad \text{或} \quad \left(\frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} \right) \quad (\text{若电荷单位取 } e) \quad (9-62)$$

更准确一些说:

$$\text{A(或 B)核上的剩余电荷值} = \frac{\lambda^2 + 2\lambda S_{AB}}{1 + \lambda^2 + \frac{4\lambda S_{AB}}{\sqrt{2 + 2S_{AB}^2}}} \quad (9-63)$$

此剩余电荷值常被称为离子性百分率, 常用来衡量键的极性。比较式(9-63)及(9-52), 可知它的表示法与分子轨道稍有不同。

离子性百分率可根据偶极矩的实验值而求得。借此可进一步确定键函数的 λ 值。例如卤化氢分子的 λ 与离子性百分率有如下的关系:

分子	HF	HCl	HBr	HI
离子性百分率	43	17	11	5
λ	0.86	0.45	0.36	0.23

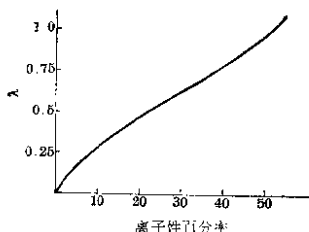


图 9-14 卤化氢分子的 λ 与离子性百分率的关系

离子性百分率的概念亦可推广到整个分子如共轭体系等，并可用来计算共轭分子中各原子上电荷的分布。

根据电子配对法对 $A-B$ 极性键所用的变分函数 $\psi = N\{\psi_{\text{共价}} + \lambda\psi_{\text{离子}}\}$ ，其中非极性共价键和离子键的成分之比为 $1:\lambda^2$ ，从此计算出在 A 或 B 原子的电荷 $= \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} = \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} / \frac{1}{1+\lambda^2} + \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$ [即式(9-62)]，亦即

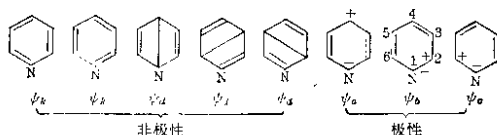
$$\begin{aligned} & A \text{ (或 } B \text{) 原子上的电荷值} \\ &= \frac{\text{离子键成分的比重(百分率)}}{\text{共价键成分的比重} + \text{离子键成分的比重}} \quad (9-64) \end{aligned}$$

推广至分子，即可假定：

分子中某原子上的剩余电荷值

$$= \frac{\text{可使此原子呈现剩余电荷的所有离子结构成分百分率的总和}}{\text{所有结构成分百分率的总和}} \quad (9-65)$$

例如：对于吡啶分子 C_5H_5N ，若采取相当如下几种结构式的 ψ_k 、 ψ_a 、 ψ_b 、 ψ_c 之线性组合作为变分函数。



$$\psi = N \{ C_1 \psi_k + C_2 \psi_d + C_3 \psi_a + C_4 \psi_b + C_5 \psi_c \} \quad (9-66)$$

(注意, 这样选取变分函数是可以的, 但它并不意味着分子中确包含这些结构成分, 因 ψ_k, \dots 等根本就非 $H\psi = E\psi$ 的本征函数。当然, 选取其他变分函数亦同样允许。所以下面对剩余电荷的计算亦只是一种假定或近似的处理方法而已。)

用变分法求出 C_1, C_2, \dots 等系数后, 可得:

$$\left. \begin{aligned} \psi_k \text{ 所占百分率 } w_k &= \frac{C_1^2}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2} = C_1^2 \\ \psi_d \text{ 所占百分率 } w_d &= C_2^2 \\ \psi_a \text{ 所占百分率 } w_a &= C_3^2 \\ \psi_b \text{ 所占百分率 } w_b &= C_4^2 \\ \psi_c \text{ 所占百分率 } w_c &= C_5^2 \end{aligned} \right\} \quad (9-67)$$

ψ_k, ψ_b 及 ψ_c 可使 N 原子上呈现负电荷, 因而 N 原子上的剩余电荷为:

$$\frac{w_k + w_b + w_c}{w_k + w_d + w_a + w_b + w_c} = \frac{w_k + w_b + w_c}{100} \quad (9-68)$$

在 2 位上的碳原子, 则:

$$\text{剩余电荷} = \frac{w_b}{100}$$

在 4 位上的碳原子, 则:

$$\text{剩余电荷} = \frac{w_a}{100} \quad (9-69)$$

这就是电子配对法计算分子中电荷分布的方法。

此外, 鲍林曾用如下经验式来表示离子性格:

$$\text{离子性} \% = 1 - e^{-0.25(x_A - x_B)^2} \quad (9-70)$$

其中 $x_A - x_B$ 为 AB 二原子元素负电性之差。这关系不仅对 I-Br、HI、IOI、HBr、HCl 等适用, 对于 NaI、NaBr、NaCl、NaF 等离子分子亦基本可用。

9-9 键能

在双原子分子中, 结合能可以说就是键能(虽然并不完全严

格)。在多原子分子中，化学键内部的相互作用是主要的，而键与键间的相互作用是次要的。因而分子中个别的键往往具有相对的独立性。正和键长可由共价半径加和得到一样，键能亦有加和性。分子的能量(相对气态原子来说)亦可近似地由键能加和得到，即

$$E = \sum_i D_i \quad (9-71)$$

D_i 为 i 键的键能。共价半径的加和性实际上和键能的加和性几乎由于同一个原因。

键能大小与有机及无机化合物的性质最有关系。例如 >C=C< 不饱和烃类容易进行加成反应可说主要由于双键的键能一般少于二个 O—C 单键的 σ 键键能(当然亦与熵的改变等有关)。 H—O—O—H , >N=N< 等化合物的不稳定主要由于二个 O—O 单键的键能很小 (N—N 键键能亦同 O—O 键一样小)；而 O=O , N=N 的键能却很大。一个 O=O 的键的键能远远超过二个 O—O 键的键能。一个 N=N 键的键能远超过三个 N—N 键的键能。这亦就是 C=C 键容易发生加成，而 O=O 及 N=N 却极难发生加成反应的主要原因。

共轭键理应当作一个整体键来看。其键能亦不等于单键及双键等的加和。

对于双键及叁键，不论它们虽包含 σ 键及 π 键成分在内，但它们都是相邻原子 A—B 间的直接相互作用，亦即波特列洛夫所指出的分子内部的第一种作用能。故严格说双键或叁键的键能不能由 σ 键键能和 π 键键能之和求得，亦即在双键或叁键的整体中， σ 键及 π 键不可能保持它们相对的独立性与稳定性。在双键中 π 键键能一般被指定为双键键能减去单键键能是不正确的。虽然在量子化学中对于 π 轨道的处理常单独进行，但这只是近似的处理，实际上要得到较准确的结果， σ 键的影响决不能忽略不计。

影响键能的因素大致如下：

(1) 原子轨道的种类及性质：分子轨道的能量主要决定于交

换积分 β (即 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$), 这意味着原子轨道的重迭越多, 键能越大。前曾述及 s 电子云的成键能力 (即键强) 不及 p 轨道。例如, 以 s 轨道结合的 $\text{Li}-\text{Li}$ (共价半径为 1.34 \AA) 之键能为 27.2 千卡/克分子 , 而主要以 p 轨道结合的 $\text{I}-\text{I}$ 键键能为 35.6 千卡 (I 的共价半径为 1.33 \AA)。

轨道杂化后, 电子云形状改变而伸长, 成键能力增加, 因而增加了电子云的重迭。故以杂化轨道结合的共价键键能较 $s-s$ 、 $p-p$ 的为大。 sp 、 sp^2 及 sp^3 等杂化轨道中尤以 sp 结合的键为最强。例如, $\text{CH}=\text{CH}$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键较强于 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键, 而 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键又较强于 CH_3-CH_3 中的 $\text{C}-\text{H}$ 键。这在杂化轨道理论中已说过, 由于杂化后成键能力有所增加, 所以几乎在大多数的 σ 键中或多或少都有一些杂化成分在内。这可从实验键角的数值中观察到。但在键能方面真真可供比较的例子是很少的。

(2) 原子半径的影响: 原子半径主要决定于价电子层的大小。所以这影响实际上亦是由于各具体原子所提供来形成键的原子轨道不同所致。我们若以共价半径约略衡量原子的大小 (实际上共价半径已由键能所规定, 即已包括其他影响键能的因素在内)。一般可以看出, 原子半径越小, 键能越大。例如:

$\text{Cl}-\text{Cl}$ (Cl 的共价半径 $=0.99 \text{ \AA}$), $D_{\text{Cl}-\text{Cl}}=58.0 \text{ 千卡}$

$\text{Br}-\text{Br}$ (Br 的共价半径 $=1.14 \text{ \AA}$), $D_{\text{Br}-\text{Br}}=46.1 \text{ 千卡}$

$\text{I}-\text{I}$ (I 的共价半径 $=1.33 \text{ \AA}$), $D_{\text{I}-\text{I}}=36.1 \text{ 千卡}$

同样, $D_{\text{S}-\text{S}} > D_{\text{Se}-\text{Se}} > D_{\text{Te}-\text{Te}}$; $D_{\text{P}-\text{P}} > D_{\text{As}-\text{As}} > D_{\text{Sb}-\text{Sb}}$, 等等。

而同一周期的 $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{P}-\text{P}$, $\text{S}-\text{S}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ 的键能亦随共价半径的变小而增大:

$D_{\text{Si}-\text{Si}}=42.5 \text{ 千卡}$ $D_{\text{P}-\text{P}}=47.5 \text{ 千卡}$

$D_{\text{S}-\text{S}}=53.9 \text{ 千卡}$ $D_{\text{Cl}-\text{Cl}}=58.0 \text{ 千卡}$

$r_{\text{Si}}=1.17 \text{ \AA}$ $r_{\text{P}}=1.10 \text{ \AA}$

$r_{\text{S}}=1.04 \text{ \AA}$ $r_{\text{Cl}}=0.99 \text{ \AA}$

原子半径大小对键能的影响可以这样来理解：随着电子层的增多，原子半径的增大，价电子轨道的电子云有相当的一部分分布在非成键的电子壳的内部，而分布在它外部的电子云部分在空间亦比较分散。这些都会影响成键轨道重叠的有效部分，从而降低键能。另一个原因亦可能是原子半径较大的原子，其所含非成键的电子数增多，二原子的这些非键合电子之间相互排斥，因而降低其键能。

原子半径对 π 键的影响超过 σ 键。 π 键主要依靠二原子的平行 p 轨道或 d 轨道，原子半径稍稍增大，即可显著降低平行电子云的重迭。为什么 π 键一般只发生在 C、N、O 等原子结合的分子中，那就是因为这些原子的半径特别小的缘故。其中 O 原子的共价半径为 0.77 \AA ，稍比 N(0.74 \AA)、C(0.74 \AA) 大些。若以双键共价半径比较，C 为 0.67 \AA ，N 为 0.60 \AA ，O 为 0.55 \AA ，则相差程度更为显著(鲍林等且认为 O 的单价共价半径为 0.66 \AA ，N 为 0.70 \AA ，与 C 的 0.77 \AA 相差亦颇大)，这就说明 >C=C< 键上的 π 键的强度远较 —N=N— 及 O=O 上的 π 键为低。所以 >O=C< 上容易发生加成反应，而 O_2 及 N_2 分子上很难发生加成反应亦即 π 键不易断裂。这些已在共轭 π 键一节中提及。几乎在我们所知的共轭 π 键分子中，键的一方至少有一个为半径很小的 C、N、O 等原子。

(3) 孤对电子及空轨道的影响：在非成键的电子中，孤对电子的影响较大，因为它们是非成键的价电子，处在电子壳的外层。孤对电子间的斥力可能超过键与键的作用，孤对电子的影响可能在原子半径很小(或总电子数不多)的情况下特别显著。因为原子半径小的原子必须相当接近才能发生键合，孤对电子的排斥阻止了它们的接近，而在原子半径较大(或总电子数很多)的情况下，所占比重较小，或者由于这种孤对电子云在后一情况下比较弥散。总之，其影响或者已与原子半径影响这一因素合并一起考虑了。孤对电子的因素可以用来解释为什么 C—O 的键长虽大于 O—O、

N—N 和 F—F, 但其 σ 键的键能几乎约大 2.5 倍左右, 这不能归之于 O 的 sp^3 杂化轨道, 而由于 C_2H_6 等分子中没有孤对电子, 一方面因为在 O—O、N—N 等键中亦不是纯粹的 $p-p$ 键而有杂化成分, 另一方面和 C—C 键类似的为 sp^3 杂化轨道的 Si—Si ($r_{Si}=1.17 \text{ \AA}$) 键能却比 S—S ($r_S=1.04 \text{ \AA}$) 为低, 而与 Sb—Se ($r_{Se}=1.17 \text{ \AA}$) 相近。

在原子半径很小(或总电子数很小)的 N、O、F 等原子间的 σ 键, 这种孤对电子的影响可能很大, 从而降低了它们的键能。O—O、N—N 及 F—F 键的键能较 S—S、P—P 及 Cl—Cl 为低, 这可能亦是主要原因之一。

空轨道的影响 有的研究者认为 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的键能大于 F_2 , S—S 及 Se—Se 等的键能大于 O—O, 是由于第二周期的 N、O、F 等没有 d 空轨道, 而 Cl、Br、I、S、Se 等原子则有空 d 轨道, 可以容纳相邻原子的孤对电子。这样一来, 就不仅可减少孤对电子(N、O、F 就没有这可能)的相互作用, 并且 Cl_2 等分子中亦就不是单纯的 σ 键了(虽然 C_2H_6 等化合物中 C 原子既没有孤对电子, 亦没有空 d 轨道, 而 C—C 键能反大于 Si—Si, 这比较不易解释)。

无论是那一种解释, 孤对电子及空轨道这一因素对键能的影响是不能忽视的。 Li_2 ($r_{Li}=1.34 \text{ \AA}$)、 Na_2 (1.54 \AA)、 K_2 (1.96 \AA)、 Rb_2 (2.10 \AA)、 Cs_2 (2.25 \AA) 的键能各为 26.0 千卡、17.8 千卡、11.8 千卡、11.1 千卡及 10.4 千卡。它们的键能较小, 原子半径大, 没有孤对电子形成如 Cl_2 分子中那样额外的配键。对如此大的键长, 还有不太小的键能, 亦可能就因为没有孤对电子而减少了一部分排斥能的缘故。

(4) **元素负电性的影响**: 鲍林等假定非极性共价键 A—B 的键能应是 A—A 键键能及 B—B 键键能的平均值(算术平均或几何平均), 亦即

$$D_{A-B} = \frac{1}{2}(D_{A-A} + D_{B-B}) \quad (9-72)$$

或

$$D_{A-B} = \sqrt{D_{A-A} \times D_{B-B}} \quad (9-73)$$

而极性共价键的键能一般常超过此平均值。键的极性程度可用 AB 二原子的元素负电性 x_A 和 x_B 的差值来衡量。鲍林等发现极性键 A—B 的键能超过此平均键能的数值 Δ 与极性间有如下的关系:

$$\Delta = 23.06(x_A - x_B)^2 \quad (9-74)$$

用电子配对法来说, 极性共价键的函数 ψ 为:

$$\psi = C(\psi_{\text{共价}} + \lambda\psi_{\text{离子}})$$

$\psi_{\text{共价}}$ 为非极性共价键的函数, 如 $\psi_{\text{共价}} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$, 而 $\psi_{\text{离子}}$ 为离子键函数, 如 $\psi_{\text{离子}} = \psi_a(1)\psi_b(2)$ 。鲍林等认为极性共价键的额外能量 Δ 就由于离子项 $\psi_{\text{离子}}$ 的存在。实际上这亦是变分法处理的必然结果。

二原子元素负电性所引起的极性影响亦确实大大增加了许多键的稳定性。例如下面 5 个键的键长几乎相等, 但随着极性的增大, 键能亦逐渐增大(最大的一个 Cl—As 键, 键能增加约 50%)。

表 9-8

	键长 $r_{A-B}(\text{\AA})$	键能(千卡)	元素负电性相差($x_A - x_B$)
S—Br	2.16	52.5	0.3
P—S	2.15	55.0	0.4
Se—Cl	2.14	58.1	0.6
Si—S	2.14	60.0	0.7
Cl—As	2.16	73.1	1.0

总结上面有关波特列洛夫所指的第一种作用能的因素(即直接相邻二原子间的作用能), 可说共价键的键能主要决定于: (1) 原子共价半径或键长(轨道种类及其部分影响, 以及原子的大小均包括在此因素内); (2) 键的极性; (3) 孤对电子及空轨道的影响; (4) 原子轨道的性质。对 F 平常所指的单键, 作者提出如下的键能公式①:

① 化学学报 **21**, 123 (1955); 浙江师范学院学报, 第二期(1956)。

$$D = \frac{ab}{r^{5/3}} + 23.06(x_A - x_B)^2 \quad (9-75)$$

r 为键长, 可由共价半径求得, a, b 为常数, 决定于因素(3), 按孤对电子及空轨道的有无可把周期表上的各原子分成如下三类(指形成化学键时):

一类: 有孤对电子而无空轨道(成键的轨道含 p 成分), 如 N、O、F(H)

$$a(\text{或 } b) = 8.03$$

二类: 没有孤对电子(成键轨道是 s 轨道), 如 Na、K、Li 等

$$a(\text{或 } b) = 10.77$$

三类: 有孤对电子亦有空轨道或二者均无(成键轨道含 p 成分)极大多数的其他元素

$$a(\text{或 } b) = 13.50$$

至于氢化物它们的结构较为特殊, 因为 H 原子特别小与其他原子结合时, 整个原子好象嵌填在另一原子的电子云中。这样亦就会适当的增加键能, 对氢化物中 H 原子的常数 a (或 b) 采用 $4.63 + 4.7r_A$, r_A 为另一原子的共价半径。显然另一原子的半径越大, 这种嵌填现象越较显著。

应用上述键能关系式, 可以计算所有已知的百余种单键键能, 与实验值比较极大多数键的误差在 ± 2 千卡/克键以内。

作者近来且发现共价键键能关系式

$$D_{A-B} = \frac{a \times b}{r^{5/3}} + \Delta \quad (9-76)$$

中的 Δ 确与离子性格成正比, 若不以 $23.06(x_A - x_B)^2$ 表示 Δ , 而用如下关系

$$\Delta = 100\{1 - e^{-0.25(x_A - x_B)^2}\} \quad (9-77)$$

则往往更符合实际。对于极性很大的离子分子, Δ 值很易受元素负电性及其他因素的影响, 并很敏感而难准确计算。但从下表数据看到 $a \times b / r^{5/3}$ 与 $\sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$ 的符合程度(相差在 1 千卡以内)就可以知道上述键能关系式对于极性极强的极性键亦可适用。

表 9-9

离子分子	键长 r (Å)	$\frac{10.77 \times 13.5}{r^{6.3}}$	$\sqrt{I_A \cdot I_B} \cdot D_{A-B}$
NaCl	2.51	31.2	32.2
NaBr	2.64	28.6	28.7
NaI	2.90	24.6	25.4
KCl	2.79	26.4	26.1
KBr	2.94	24.0	23.3
KI	3.23	20.6	20.6
RbCl	2.89	24.8	25.0
RbBr	3.06	22.5	22.2
RbI	3.26	20.3	19.7
CsCl	2.88	24.8	24.6
CsBr	3.14	21.6	21.8
CsI	3.41	18.8	19.3

对于元素负电性相差 $x_A - x_B$ 较小的一些离子分子, 则离子性格可按(9-70)式较易准确估计, 因而亦易利用上述键能公式计算其键能。今近一些金属卤化物离子分子键能的计算值与实验值比较如下。

表 9-10

化学键	分子	键长 / (Å)	$x_A - x_B$	离子性格 (%)	D_{A-B} 计算值 (千卡/克键)	D_{A-B} 实验值
Be-Cl	BeCl ₂	1.87	1.5	43	106.2	109
Be-Br	BeBr ₂	2.02	1.3	33	88.7	89
Be-I	BeI ₂	2.21	1.0	23	71.1	69
Mg-Cl	MgCl ₂	2.35	1.8	58	100.5	99
Fe-Cl	FeCl ₃	2.27	1.2	30	76	81
Fe-Br	FeBr ₃	2.31	1.0	23	67	69
Co-Cl	CoCl ₃	2.24	1.2	30	77	75
Cr-Cl	CrCl ₃	2.30	1.4	39	85	85
Cr-Cl	CrCl ₂	2.40	1.6	48	89.5	91
Ti-Cl	TiCl ₄	2.18	1.4	39	88	92
Al-Cl	AlCl ₃	2.21	1.5	43	91	91.6
Ag-Cl	AgCl	2.31	1.2	30	74	72
Bi-Cl	BiCl ₃	2.48	1.2	30	69.5	67

注: D_{A-B} 数据取自 T. L. Cottrell, Strengths of chemical bonds (1958) 元素负电性用 Gordy and Thomas, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956)。

从表中数据,可知二者颇为符合。

9-10 多中心键

π 电子云与变形的 p 电子云相似,它亦能与其他原子轨道重叠而形成键,其轨道重叠情形可用图 9-15(a)示意。这在金属烯类络合物中已经说过,实际上它们所形成的化学键就是包含了几个原子核的多中心键。图 9-15(b)所示就是二个碳原子及一个金属离子的三中心键。图 9-15(b)可理解三中心键就是三个原子的轨道有效地重叠,而形成三中心分子轨道,而有电子处在此能量较低的分子轨道中使三原子结合在一起。四中心键就是有四个原子的轨道重叠一起,而形成四中心分子轨道,同时有电子处在此能量较低的分子轨道中。如此类推,这和平常的共价键就是二个原子的轨道重叠而成双中心分子轨道的概念没有多大差异。

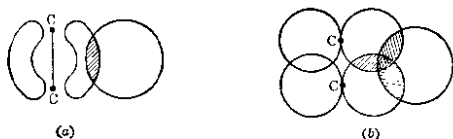


图 9-15

近年的研究知道有多中心键的化合物是相当多的,包含大 π 键的化合物或共轭分子。对于大 π 键来说,实际上亦是多中心键。不过在这些分子中,各原子的结合亦依赖于双原子间的 σ 键,但亦有一类化合物,其中某些原子的结合完全依赖于多中心键。金属烯炔类络合物;金属的环戊二烯基络合物,如 $(C_5H_5)_2Fe$ 等;二苯铬 $(C_6H_5)_2Cr$; 金属甲基化合物,如 $Al_2(CH_3)_6$; Ga_2H_6 ; 用作高能燃料的硼氢化合物及含铍、含铅的硼氢化合物等等都是。

今将 B_2H_6 及 $Al_2(CH_3)_6$ 的多中心键结构绘于图 9-16 以作示例。硼化氢(BH_3)及三甲基铝都不是以单分子存在,而常是双聚分子。二个单体的结合完全依借于三中心键。

在这些分子中有二个叁中心键,在每个三中心键中有二个电

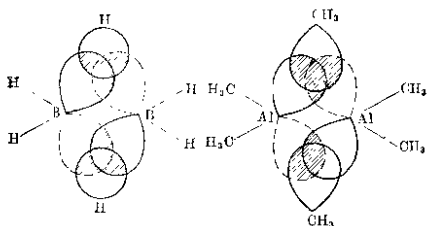
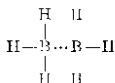


图 9-16

子，亦即在每个三中心的分子轨道中有着二个电子。按照分子轨道理论，能量较低的分子轨道中能容纳二个电子，且它们都是很稳定的体系。按照 B 及 Al 原子来说，它们有 4 个价电子轨道，但只有三个价电子，且都是缺电子原子。二个 BH_3 或 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 单体若要依赖平常双中心键而形成二聚物，如：



则显然缺少二个价电子，所以这些化合物亦称为缺电子分子。实际上对于形成三中心键来说，就无所谓缺电子了。

二个原子轨道重叠可形成二个分子轨道， n 个原子轨道可组合 n 个分子轨道。约有半数的分子轨道比原先原子轨道的能量低，它们是成键的。另一半的分子轨道能量较高，是反键的。三个原子轨道重叠亦构成三个分子轨道。对上述化合物中的三中心轨道来说，三个分子轨道中有一个其能量较 B、H 等原子轨道的能量为低，且是成键的。另二个能量较高，是反键的。如二个价电子处在这成键的三中心轨道上，就能使二个 B 原子及一个 H 原子结合在一起。如果可供的电子更多一些，例如有第三个电子，则它们势必要占据到能量较高的反键轨道上去，这样反而会降低体系的稳定性。所以多中心键对于缺电子分子常较稳定，而这些键就常发生在缺电子分子中。对于价电子数等于或多于价电子轨道数的

原子间,形成多中心键,能量方面常不如形成双中心键有利。这亦就是多中心键常只出现在 B、Al、Be、Ga 等化合物中的缘故。

多中心键的分子轨道法处理:今以三中心键为示例。设 a 、 b 、 c 三原子各以它们的原子轨道 ψ_a 、 ψ_b 及 ψ_c 重迭构成分子轨道 ϕ , 则

$$\phi = C_1\psi_a + C_2\psi_b + C_3\psi_c \quad (9-78)$$

利用变分法求出参数 C_1 、 C_2 及 C_3 , 和分子轨道函数 ϕ 及相应的分子轨道能量 E 。将变分函数 ϕ 代入

$$E = \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau}$$

得:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau} \\ &= \frac{\int (C_1\psi_a + C_2\psi_b + C_3\psi_c) H (C_1\psi_a + C_2\psi_b + C_3\psi_c) d\tau}{\int (C_1\psi_a + C_2\psi_b + C_3\psi_c)^2 d\tau} \\ &= \frac{C_1^2 H_{aa} + 2C_1C_2 H_{ab} + 2C_1C_3 H_{ac} + C_2^2 H_{bb} + 2C_2C_3 H_{bc} + C_3^2 H_{cc}}{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + 2C_1C_2 S_{ab} + 2C_1C_3 S_{ac} + 2C_2C_3 S_{bc}} \quad (9-79) \end{aligned}$$

其中 $H_{aa} = \int \psi_a H \psi_a d\tau$, $S_{ab} = \int \psi_a \psi_b d\tau$

等等, 使 E 对 C_1 、 C_2 、 C_3 微分, 并令

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = \frac{\partial E}{\partial C_3} = 0,$$

将此三微分关系式简化后, 得:

$$\left. \begin{aligned} C_1(H_{aa} - E) + C_2(H_{ab} - ES_{ab}) + C_3(H_{ac} - ES_{ac}) &= 0 \\ C_1(H_{ab} - ES_{ab}) + C_2(H_{bb} - E) + C_3(H_{bc} - ES_{bc}) &= 0 \\ C_1(H_{ac} - ES_{ac}) + C_2(H_{bc} - ES_{bc}) + C_3(H_{cc} - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9-80)$$

因而得到长期方程:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & H_{ab}-ES_{ab} & H_{ac}-ES_{ac} \\ H_{ab}-ES_{ab} & H_{bb}-E & H_{bc}-ES_{bc} \\ H_{ac}-ES_{ac} & H_{bc}-ES_{bc} & H_{cc}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-81)$$

因 S_{ab} 、 S_{ac} 、 S_{bc} 一般数值很小, 故可将 ES_{ab} 、……等项略去不计, 而 H_{aa} 、 H_{bb} 及 H_{cc} 近似地即为原子轨道 ψ_a 、 ψ_b 及 ψ_c 的能量 E_a 、 E_b 及 E_c 。今再以 α 、 β 、 γ 分别表示 H_{ab} 、 H_{ac} 及 H_{bc} 三项交换积分, 则式(9-78)可写为:

$$\begin{vmatrix} E_a-E & \alpha & \beta \\ \alpha & E_b-E & \gamma \\ \beta & \gamma & E_c-E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-82)$$

将此行列式展开, 即可得到一个包含 E^3 的方程。解出此方程即可得到三个 E 值, 相当于三个分子轨道的能量。

9-11 一些分子轨道法的简况

自 Hückel 近似法(HMO 法)用于共轭体系的处理得到初步成效以来(参见 9-1a 节), 各种近似地半经验方法日见增加, Wheland 及 Mann^① 提出了 ω -SCF-HMO 法, 建议一原子 i 的库仑积分用下式表示:

$$\alpha_i = \alpha_0 + (1 - q_i)\omega\beta_0 \quad (9-83)$$

β_0 是 C—C 键的平常交换积分, q_i 是原子 i 上电荷数, ω 是经验参数。反复代入得到新的 α_i 值(反复 6~7 次)直至自洽为止, 所以称为 ω -自洽-胥格尔分子轨道法(ω -SCF-HMO)。

近十年来, 分子轨道法更有较大的发展, 应用许多较大分子(尤其是共轭分子)性质的计算。电子计算机的应用更促使一些较复杂分子的快速计算成为可能。例如计算吡咯分子的相对盐基度亲核加成反应活化能等只需 0.5 分钟已够。

近年分子轨道法中有如下一些重要的近似处理理论。

9-11a EHT 法(extended Hückel theory)^②

① J. Chem. Phys. **17**, 264 (1949).

② R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).

这是 9-1a 节 HMO 法的推广,其长期方程为:

$$\text{行列式 } \{H_{ij} - \epsilon S_{ij}\} = 0$$

其中矩阵元素可用下面的近似计算:

$$H_{ii} = I_i$$

$$H_{ij} = \frac{1}{2} S_{ij} (I_i + I_j) \times 1.75$$

其中 S_{ij} 为重迭积分, 可从 Slater 型轨道计算得到, I_i 为电离势, 其数值为: 对碳原子 $I_{(2s)} = -21.4 \text{ eV}$; $I_{(2p)} = -11.40 \text{ eV}$; 对氮原子 $I_{(2s)} = -26.00 \text{ eV}$; $I_{(2p)} = -13.40 \text{ eV}$; 对氧原子 $I_{(2s)} = -34.35 \text{ eV}$; $I_{(2p)} = -26.70 \text{ eV}$.

9-11b CNDO/2 法

亦常用于共轭体系, 为 Pople 及 Segal 所提出^①. 明白地把电子间斥力考虑在内而把微分重迭 (differential overlap) 完全略去. 因而其长期方程为:

$$\text{行列式 } \{H_{ij} - \epsilon \delta_{ij}\} = 0$$

其中

$$\begin{aligned} H_{ii} &= -\frac{1}{2} (I_i + A_i) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{ii} - 1) \right] r_{AA} \\ &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) r_{AB} \\ H_{ij} &= -\frac{1}{2} S_{ij} (B_i + B_j) - \frac{1}{2} P_{ij} r_{AB} \end{aligned}$$

I_i 、 A_i 、 B_i 等是参数, P_{ii} 是轨道 i 的电荷密度, P_{ij} 是 i 、 j 轨道间的键级数, P_{AA} 是包含轨道 i 的原子 A 上的总电荷密度, Z 是原子号数, r_{AB} 是原子 A 的一电子与原子 B 的一电子间的排斥积分. 能量 E 可由下式计算:

$$E = \sum_{i,j} P_{ij} \left(\frac{1}{2} h_{ij} + \frac{1}{2} H_{ij} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{其中} \quad h_{ii} &= -\frac{1}{2} (I_i + A_i) - Z_A r_{AA} + \frac{1}{2} r_{AA} - \sum_{A \neq B} Z_B r_{AB} \\ h_{ij} &= -\frac{1}{2} S_{ij} (B_i + B_j) \end{aligned}$$

① J. Chem. Phys. **43**, 5129, 5136 (1965); **44**, 3289 (1966).

此外, 还有 PPP 法, 由 Pariser, Parr 及 Pople 所提出^① 消去复杂的二电子积分亦用微分, 重迭为零的简化假定, 对共轭分子的处理, 结果甚好, 这里不加介绍。

分子轨道法中还有 AMO 法 (Alternant molecular orbital method)^②, 首先由 Löwdin 所提出。在分子中建立二组空间轨道, 它们各在分子的不同部位占有最大值, 一组使与 α -自旋函数结合, 另一组与 β -自旋函数结合, 最适宜的自旋本征函数由射影算子法加以选择。这样的函数形式对于反平行电子间的关连较佳。AMO 法实际上好象平常分子轨道法和电子配对法二者的综合, 在核距小时, 分子轨道成分占主要, 而在核距大时, 电子配对成分占主要。此法应用于共轭体系及固体颇有成效。例如对过渡金属氧化物、硫化物的研究, 用简单的能带理论不适用, 而 AMO 法却较满意。近年 AMO 法用于氢分子的计算亦颇成功^③。

① 见 R. G. Parr, Quantum Theory of molecular electronic structure, (1963).

② R. Pauncz, Alternant molecular orbital method (1967).

③ E. Brändas, J. Quantum Chem. **1**, 847 (1967), **2**, 37 (1968).

第十章

电子配对法对多电子体系的处理

10-1 三电子体系

今以三原子三电子体系的价键处理作为解决多电子体系问题的一个示例。其方法步骤亦常可推广到四电子(如丁二烯)、六电子(如苯的 π 键)等体系。三个原子借三个电子结合成稳定的分子的实例是很少的(除非构成大 π 键)。一般情形总是产生一个双原子分子及剩余一个未结合的原子。但在反应的过渡状态,例如 $\text{H}-\text{H}+\text{D}=\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{D}$, 亦确有三原子三电子的分子形成。若能知道这等过渡状态的函数及能量, 则对这类反应活化能及反应速度的预测亦很有帮助。近似地说, 体系过渡状态的能量减去体系初态的能量即约等于活化能。然而对于 a 、 b 、 c 三个原子, 并不一定需要它们形成一个三原子分子 $a\cdots b\cdots c$ 才算是一个三原子三电子的体系。即使它们以分子 $a-b$ 及原子 c 的形态存在一起亦是一个三电子问题, 或三电子体系。此体系不同于孤立的 $a-b$ 分子及孤立的 c 原子体系。当 c 原子接近分子 $a-b$ 时, 二者之间就会发生相互作用(例如排斥或吸引等等), 因而体系的能量就会与原先不同。若相距很近时, 亦会发生电子的交换甚至形成新的分子 $b-c$ 及原子 a 。现就用电子配对法来研究此三原子三电子体系的可能状态, 确定体系的状态函数及能量。这体系电子数目虽不多, 但处理起来亦不太简单, 大致可用如下的步骤来解决(原则上类似 H_2 分子的处理)。

10-1a 体系状态函数的构成

三个原子的状态函数用 ψ_a 、 ψ_b 及 ψ_c 表示, 三个电子用(1)、(2)、(3)表示。若假定原子轨道不受其他原子的存在而改变, 且(1)电子属于 a 原子, (2)电子为 b 所有, (3)电子为 c 原子所有, 则其状态可用 $\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3)$ 或用简写 abc 来表示。若(1)电子

为 a 所有, (2) 电子为 c 所有, (3) 电子为 b 所有, 则其状态用 $\psi_a(1)\psi_c(2)\psi_b(3)$ (或 acb) 表示。余此类推, $\psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3)$ 等称为轨道函数。当原子接近时, 电子发生交换, 这样由三电子在三核上交换而构成的轨道函数有 $3! = 6$ 个:

$$\left. \begin{array}{ccc} abc & bac & bca \\ acb & cba & cab \end{array} \right\} \quad (10-1)$$

[在这些符号中, 电子次序始终是 (1), (2), (3), 例如 cab 即表示 $\psi_c(1)\psi_a(2)\psi_b(3)$]

这些只是轨道运动的函数。要写出电子运动的完全函数, 常需对每轨道函数乘以电子自旋函数。虽然每个电子自旋的可能性只有 $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ 二种, 自旋函数可分别用 α 及 β 表示它。但在三电子体系中的总自旋状态就有 $2^3 = 8$ 种。例如三个电子自旋都是 α [自旋函数为 $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$], 亦可能三个都是 β , 则自旋函数为 $\beta(1)\beta(2)\beta(3)$, 亦可能 (1) 电子为 α , (2)、(3) 电子为 β , 则自旋函数为 $\alpha(1)\beta(2)\beta(3)$, 三电子体系的 8 种可能自旋函数为:

$$\left. \begin{array}{ll} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) & \text{简写 } \alpha\alpha\alpha \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) & \alpha\alpha\beta \\ \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) & \alpha\beta\alpha \\ \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) & \beta\alpha\alpha \\ \alpha(1)\beta(2)\beta(3) & \alpha\beta\beta \\ \beta(1)\alpha(2)\beta(3) & \beta\alpha\beta \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) & \beta\beta\alpha \\ \beta(1)\beta(2)\beta(3) & \beta\beta\beta \end{array} \right\} \quad (10-2)$$

亦就是说对上述六种轨道函数 abc 、 acb 、 bac 、 cba 、 bca 及 cab 中的每一种轨道函数都有上面 8 种自旋函数的可能。例如对第一种轨道函数 abc , 与 8 种自旋函数结合, 则有如下 8 种完全函数:

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = (abc)(\alpha\alpha\alpha) = (\alpha\alpha)(b\alpha)(c\alpha) \\ \psi_2 = (abc)(\alpha\alpha\beta) = (\alpha\alpha)(b\alpha)(c\beta) \\ \psi_3 = (abc)(\alpha\beta\alpha) = (\alpha\alpha)(b\beta)(c\alpha) \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_4 &= (abc)(\beta\alpha\alpha) = (a\beta)(b\alpha)(c\alpha) \\ \psi_5 &= (abc)(\alpha\beta\beta) = (a\alpha)(b\beta)(c\beta) \\ \psi_6 &= (abc)(\beta\alpha\beta) = (a\beta)(b\alpha)(c\beta) \\ \psi_7 &= (abc)(\beta\beta\alpha) = (a\beta)(b\beta)(c\alpha) \\ \psi_8 &= (abc)(\beta\beta\beta) = (a\beta)(b\beta)(c\beta) \end{aligned} \right\} \quad (10-3)$$

六种轨道函数与 8 种自旋函数相组合共可得到 48 种电子运动的完全函数。整个三电子体系的状态函数 ψ 可由这 48 个完全函数的线性组合而成：

$$\psi = C_1(abc)(\alpha\alpha\alpha) + \cdots + C_7(abc)(\alpha\alpha\beta) + \cdots + C_{13}(abc)(\alpha\beta\alpha) + \cdots + C_{48}(cab)(\beta\beta\beta) \quad (10-4)$$

这就是我们所需要的状态函数。需借变分法，获得一个 48 次的长期方程，从而求得体系可允许的能量及相应的 C_1, \cdots, C_{48} 等参数（其原理与对 H_2 分子的处理相似）。要解决 48 阶次的长期方程，会遇到很大的困难，因而就需把状态函数简化一下。

10-1b 体系状态函数的简化

我们可把体系状态函数 ψ 所包含的 48 项，按照它们性质的类别重新组织。某些项次系数间有一定的关系，且可以根据泡利原理而求得其关系，因而就能把 48 个系数简化成 8 个。例如：

$$\begin{aligned} \psi = & \{C_1(abc)(\alpha\alpha\alpha) + C_2(acb)(\alpha\alpha\alpha) + C_3(bac)(\alpha\alpha\alpha) \\ & + C_4(cba)(\alpha\alpha\alpha) + C_5(bca)(\alpha\alpha\alpha) + C_6(cab)(\alpha\alpha\alpha)\} + \cdots \\ & + \{C_8(acb)(\alpha\alpha\beta) + C_{12}(cab)(\alpha\alpha\beta) + C_{13}(abc)(\alpha\beta\alpha) \\ & + C_{16}(cba)(\alpha\beta\alpha) + C_{21}(bac)(\beta\alpha\alpha) + C_{23}(bca)(\beta\alpha\alpha)\} \\ & + \{C_7(abc)(\alpha\alpha\beta) + C_9(bac)(\alpha\alpha\beta) + \cdots\} + \cdots \end{aligned} \quad (10-5)$$

或

$$\begin{aligned} \psi = & \{C_1(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\alpha)_3 + C_2(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\alpha)_3 + \cdots\} \\ & + \{C_8(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\beta)_3 + C_{12}(c\alpha)_1(a\alpha)_2(b\beta)_3 \\ & + C_{13}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 + C_{16}(c\alpha)_1(b\beta)_2(a\alpha)_3 \\ & + C_{21}(b\beta)_1(a\alpha)_2(c\alpha)_3 + C_{23}(b\beta)_1(c\alpha)_2(a\alpha)_3\} + \cdots \end{aligned} \quad (10-6)$$

式(10-6)中右边每一大括弧内各项表示同一种电子组合状态。第

一种组合状态(即第一大括弧)各项都是由 $(a\alpha)$ 、 $(b\alpha)$ 、 $(c\alpha)$ 组成,即 a 、 b 、 c 原子的电子自旋都是 $+\frac{1}{2}$ (即 α)。 $(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\alpha)_3$ 、 $(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\alpha)_3$ 、 \cdots 等的不同只是电子交换。例如电子(2)与电子(3)交换 $(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\alpha)_3$ 即转变为 $(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\alpha)_3$ 。

第二种组合状态(即第二大括弧内各项)有一相同点,即都是由 $(a\alpha)$ 、 $(b\beta)$ 及 $(c\alpha)$ 所组成,不过各核上的电子交换了一下。所以这一组状态可说是 a 原子的电子自旋为 $+\frac{1}{2}$, c 原子的电子自旋亦是 $+\frac{1}{2}$, b 原子的电子自旋与它们相反,为 $-\frac{1}{2}$ (β 自旋态)。这当然亦是三电子体系存在的一种可能状态,今用 ϕ'_2 表示这种可能状态,而用 ϕ'_1 表示那三电子自旋都是 $+\frac{1}{2}$ 的上述第一种可能状态。当然体系还有第三种可能状态 ϕ'_3 ,如 a 、 b 原子电子的自旋都是 α (即 $+\frac{1}{2}$),而 c 原子的电子自旋与之相反,为 β 。此外还有第四、第五、 \cdots 、第八种可能状态。因而三电子体系的状态函数 ψ 可写为:

$$\psi = \phi'_1 + \phi'_2 + \phi'_3 + \cdots + \phi'_8 \quad (10-7)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \phi'_1 &= C_1(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\alpha)_3 + C_2(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\alpha)_3 + \cdots \\ \phi'_2 &= C_8(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\beta)_3 + C_{12}(c\alpha)_1(a\alpha)_2(b\beta)_3 \\ &\quad + C_{13}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 + C_{16}(c\alpha)_1(b\beta)_2(a\alpha)_3 \\ &\quad + C_{21}(b\beta)_1(a\alpha)_2(c\alpha)_3 + C_{23}(b\beta)_1(c\alpha)_2(a\alpha)_3 \\ \phi'_3 &= C_7(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\beta)_3 + \cdots \\ \phi'_4 &= \cdots \cdots \cdots \\ &\cdots \cdots \cdots \\ \phi'_8 &= \cdots \cdots \cdots \end{aligned} \right\} \quad (10-8)$$

同一组状态各项的系数 C_1 、 C_2 、 \cdots 、 C_6 之间,或 C_8 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{16} 、 C_{21} 、 C_{23} 之间都有一定的内在联系。其彼此间的比例均可用泡利原理决定。泡利原理说:体系的完全函数,对任何二个电子的交换必须是反对称(参见§6-5),亦即 ψ 在交换后必须改变成 $-\psi$,即不允许对称,又不允许非对称。二电子交换一次,改变一

次符号, 交换二次 ψ 仍恢复成 ψ 。所以根据泡利原理, 首先应肯定体系的状态函数 ψ 为反对称。但 ψ 由 $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_8$ 各种不同的可能状态组合而成, 我们不能仅仅依靠电子的交换使 ϕ'_1 变为 ϕ'_2 , 或 ϕ'_2 变为 ϕ'_3 等等[如 ϕ'_1 的三个自旋平行电子交换不同位置后仍是自旋平行, 决不能变成 ϕ'_2 的 $(a\alpha)$ 、 $(b\beta)$ 、 $(c\alpha)$ 状态]。所以要使总的 ψ 为反对称, 必须 $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_8$ 各组成的函数的每一个都是反对称才行。今着重讨论其中一个, 例如 ϕ'_2 , 则可类推到其他。

比较式 (10-8) ϕ'_2 这种电子组合状态所包括的六项, 都由 $(a\alpha)$, $b(\beta)$ 及 $c(\alpha)$ 组成, 不过电子的位置作了交换而已。没有理由说那一项的比重(由该项的系数如 C_8, C_{12} 等决定)会特别大一些。亦就是说这些系数的绝对值应该相等或它们的平方应该相等, 即

$$C_8^2 = C_{12}^2 = C_{13}^2 = C_{10}^2 = C_{21}^2 = C_{23}^2 \quad (10-9)$$

(因为 C^2 表示电子作这样分布的几率)。但这些系数的符号却可正可负, 需要决定。

将电子(1)与电子(2)对换一下, 式(10-8)的 ϕ'_2 即将改变成 ϕ''_2

$$\begin{aligned} \phi''_2 = & C_8(a\alpha)_2(c\alpha)_1(b\beta)_3 + C_{12}(c\alpha)_2(a\alpha)_1(b\beta)_3 \\ & + C_{13}(a\alpha)_2(b\beta)_1(c\alpha)_3 + C_{16}(c\alpha)_2(b\beta)_1(a\alpha)_3 \\ & + C_{21}(b\beta)_2(a\alpha)_1(c\alpha)_3 + C_{23}(b\beta)_2(c\alpha)_1(a\alpha)_3 \end{aligned} \quad (10-10)$$

$$\begin{aligned} \phi''_2 = & C_{12}(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\beta)_3 + C_8(c\alpha)_1(a\alpha)_2(b\beta)_3 \\ & + C_{21}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 + C_{23}(c\alpha)_1(b\beta)_2(a\alpha)_3 \\ & + C_{13}(b\beta)_1(a\alpha)_2(c\alpha)_3 + C_{16}(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\alpha)_3 \end{aligned} \quad (10-11)$$

根据泡利原理, 电子交换后而成的 ϕ'_2 应等于 $-\phi'_2$ [即将式(10-8)的 ϕ'_2 加一负号]:

$$\begin{aligned} -\phi'_2 = & -C_8(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\beta)_3 - C_{12}(c\alpha)_1(a\alpha)_2(b\beta)_3 \\ & - C_{13}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 - C_{16}(c\alpha)_1(b\beta)_2(a\alpha)_3 \\ & - C_{21}(b\beta)_1(a\alpha)_2(c\alpha)_3 - C_{23}(b\beta)_1(c\alpha)_2(a\alpha)_3 \end{aligned} \quad (10-12)$$

要使 ϕ''_2 等于 $-\phi'_2$, 则 ϕ''_2 的各项应与 $-\phi'_2$ 式中顺次各项完全相当, 故可知道:

$$\left. \begin{aligned} C_{12} &= -C_8 & C_8 &= -C_{12} \\ C_{21} &= -C_{13} & C_{23} &= -C_{16} \\ C_{13} &= -C_{21} & C_{16} &= -C_{23} \end{aligned} \right\} \quad (10-13)$$

这是交换电子(1)及(2)所得的结果。

我们若将 ϕ'_2 式中的电子(2)和电子(3)交换一下, 或电子(1)和(3)交换一下, 同样可以获得一些系数间的关系。最后, 我们得到:

$$C_8 = C_{16} = C_{21} = -C_{12} = -C_{13} = -C_{23} \quad (10-14)$$

把这些关系代入式(10-8)的 ϕ'_2 , 得到:

$$\begin{aligned} \phi'_2 = & C_8 \{ -(a\alpha)_1 (c\alpha)_2 (b\beta)_3 + (c\alpha)_1 (a\alpha)_2 (b\beta)_3 \\ & + (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 - (c\alpha)_1 (b\beta)_2 (a\alpha)_3 \\ & - (b\beta)_1 (a\alpha)_2 (c\alpha)_3 + (b\beta)_1 (c\alpha)_2 (a\alpha)_3 \} \end{aligned} \quad (10-15)$$

这样一来, ϕ'_2 中的六个系数就只剩了一个系数 C_8 尚未解决。现将此系数换用符号 A_2 (其目的与 ϕ'_2 适应), 而以符号 $\Sigma(-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha)$ 或 ϕ_2 表示括弧内各项 (P 符号的意义在下面再说), 则:

$$\phi'_2 = A_2 \Sigma(-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha) = A_2 \phi_2 \quad (10-16)$$

这只是三电子体系的一种可能状态。现在再回顾代表体系状态函数 ψ 的式(10-7), $\psi = \phi'_1 + \phi'_2 + \dots + \phi'_8$ 我们可以用对 ϕ'_2 处理的同样方法来处理式(10-7)或式(10-8)的 $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_8$, 同样可以使它们所包含的系数简化成一个, 而得到和 ϕ'_2 类似的形式, 如:

$$\phi'_1 = C_1 \{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\alpha)_3 - (b\alpha)_1 (a\alpha)_2 (c\alpha)_3 + \dots \} \quad (10-17)$$

换用符号后, 则为:

$$\phi'_1 = A_1 \Sigma(-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\alpha) = A_1 \phi_1 \quad (10-18)$$

同样可得到:

$$\left. \begin{aligned} \phi'_3 &= A_3 \Sigma(-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) = A_3 \phi_3 \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (10-19)$$

现将所得八种可能状态的函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_8$ 列于表 10-1。

最后可将(10-6)及(10-17)等公式的 $\phi'_1 = A_1 \phi_1, \phi'_2 = A_2 \phi_2,$

表 10-1

$\sum m_s = -\frac{3}{2}$	$\phi_1 = \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\alpha)$
$\sum m_s = +\frac{1}{2}$	$\phi_2 = \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha)$ $\phi_3 = \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta)$ $\phi_4 = \sum (-1)^P P(a\beta)(b\alpha)(c\alpha)$
$\sum m_s = -\frac{1}{2}$	$\phi_5 = \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\beta)$ $\phi_6 = \sum (-1)^P P(a\beta)(b\alpha)(c\beta)$ $\phi_7 = \sum (-1)^P P(a\beta)(b\beta)(c\alpha)$
$\sum m_s = -\frac{3}{2}$	$\phi_8 = \sum (-1)^P P(a\beta)(b\beta)(c\beta)$

$\phi'_3 = A_3\phi_3, \dots$ 代入式(10-7), 则得到三电子体系的状态函数 ψ :

$$\begin{aligned} \psi = & A_1\phi_1 + A_2\phi_2 + A_3\phi_3 + A_4\phi_4 + A_5\phi_5 \\ & + A_6\phi_6 + A_7\phi_7 + A_8\phi_8 \end{aligned} \quad (10-20)$$

只要把其中 8 个系数 A_1, A_2, \dots, A_8 求出, 便可知道体系的状态及相应的能量。这比以前要求 48 个系数的情形要简单得多。

在未求此等系数之前, 需再对体系的可能组合函数 ϕ_1, ϕ_2, \dots 述叙一下。为什么用 $A_2 \sum (-1)^P (a\alpha)(b\beta)(c\alpha)$ 来表示式(10-16)的 ϕ'_2 呢? 这因为式(10-15)的如下六项均可用电子交换手续(用符号 P 表示)由 $(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3$ 一项变成:

$$\left. \begin{aligned} \text{交换电子(1)及(2): } P_{12}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 &= -(b\beta)_1(a\alpha)_2(c\alpha)_3 \\ \text{交换电子(1)及(3): } P_{13}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 &= -(c\alpha)_1(b\beta)_2(a\alpha)_3 \\ \text{交换电子(2)及(3): } P_{23}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 &= -(a\alpha)_1(c\alpha)_2(b\beta)_3 \end{aligned} \right\} \quad (10-21)$$

以上只交换电子一次, 所得函数应是反对称, 故在结果中加“负号”。或加 $(-1)^P$ 符号, P 是交换次数。

(1)和(2)及(2)和(3)同时交换:

$$\left. \begin{aligned} P_{123}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 &= (b\beta)_1(c\alpha)_2(a\alpha)_3 \\ \text{(1)和(3)及(3)和(2)同时交换:} \\ P_{132}(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 &= (c\alpha)_1(a\alpha)_2(b\beta)_3 \end{aligned} \right\} \quad (10-22)$$

以上都是交换二次的情形, 所得函数是对称, 故是正值亦可冠以 $(-1)^P$ 符号, 这里交换次数 $P=2$. 结果 $(-1)^2=1$.

最后一种是交换零次, 即不交换(用 P_E 表示).

$$P_E(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 = (a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3 \quad (10-23)$$

把这六项交换结果与式 (10-15) ϕ'_2 中的六项次比较, 即可知道它们彼此完全符合. 故采用通式 $\sum (-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha)$ 表示 ϕ_2 , 明确此类符号意义后, 即可用上述电子交换的方法非常简便的求出表 10-1 中所列 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_8$ 的各项.

10-1c 体系的长期方程

第三步就需求三电子体系状态函数式 (10-20) 的各项系数 A_1, A_2, \dots, A_8 .

$$\psi = A_1\phi_1 + A_2\phi_2 + \dots + A_8\phi_8$$

利用变分法将它代入

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (10-24)$$

并令 $\frac{\partial E}{\partial A_1} = \frac{\partial E}{\partial A_2} = \dots = 0$, 从而得到如下长期方程(参见 § 9-1)

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \dots & \dots & H_{18} \\ H_{12} & H_{22}-E & H_{23} & \dots & \dots & H_{28} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{17} & H_{27} & H_{37} & \dots & H_{77}-E & H_{78} \\ H_{18} & H_{28} & H_{38} & \dots & H_{78} & H_{88}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-25)$$

其中 $H_{11} = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau, H_{12} = \int \phi_1 H \phi_2 d\tau, \dots$,

将此行列式展开就得到能量 E 的 8 次方程. 需将此 8 次方程解出 E 的 8 个根后, 方能求得 8 个系数 A_1, \dots, A_8 . 但要解决此 8 次方程是不容易的, 有时甚至不可能, 尚需将此长期方程简化才可以.

三电子体系的状态函数 ψ 由 8 种可能发生的状态组成, 且各

有特征, ϕ_1 状态的三电子总自旋量子数 $\Sigma m_s = +\frac{3}{2}$ (严格地说是
对 Z 轴的分量), 这表示三电子自旋平行且都是 α . ϕ_2, ϕ_3 及 ϕ_4 三
个状态的总自旋量子数 $\Sigma m_s = +\frac{1}{2}$, ϕ_5, ϕ_6 及 ϕ_7 三个的 $\Sigma m_s =$
 $-\frac{1}{2}$, 而 ϕ_8 的 $\Sigma m_s = -\frac{3}{2}$ (参见表 10-1).

可证明属于不同总自旋量子数的二种状态(即二种状态有不
同的 Σm_s 值, 如 ϕ_1 和 ϕ_2 , 或 ϕ_1 和 ϕ_3 等等)所构成的哈密顿 H_{ij}
(如 H_{12} 或 H_{13} 等等)值为零(证明见附录四). 因而

$$H_{12}=0, H_{13}=0, H_{14}=0, H_{25}=H_{26}=H_{27}=0$$

$$H_{35}=H_{36}=H_{37}=H_{45}=H_{46}=H_{47}=H_{15}=H_{16}=H_{17}=\dots=0$$

只有 $H_{23}, H_{24}, H_{34}, H_{56}, H_{57}, H_{67}$ 及 $H_{11}, H_{22}, \dots, H_{88}$ 不等
于零(其中 ϕ_i 及 ϕ_j 有相同的 Σm_s 值). 将此等数值代入长期方程
式(10-25)则得:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{23} & H_{33}-E & H_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{24} & H_{34} & H_{44}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-E & H_{56} & H_{57} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{56} & H_{66}-E & H_{67} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{57} & H_{67} & H_{77}-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{88}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-26)$$

这行列式就可写成:

$$\begin{aligned} & (H_{11}-E)(H_{88}-E) \begin{vmatrix} H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{23} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{24} & H_{34} & H_{44}-E \end{vmatrix} \\ & \times \begin{vmatrix} H_{55}-E & H_{56} & H_{57} \\ H_{56} & H_{66}-E & H_{67} \\ H_{57} & H_{67} & H_{77}-E \end{vmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (10-27)$$

再将上式分解为四个独立方程(二个一次的, 二个三次的):

$$H_{11} - E = 0 \quad \text{得} \quad E = H_{11} \quad (10-28)$$

$$H_{88} - E = 0 \quad \text{得} \quad E = H_{88} \quad (10-29)$$

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{23} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{24} & H_{34} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-30)$$

$$\begin{vmatrix} H_{55} - E & H_{56} & H_{57} \\ H_{56} & H_{66} - E & H_{67} \\ H_{57} & H_{67} & H_{77} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-31)$$

解出这四个方程，便能求得能量 E 。从 E 的大小，可知道体系是否稳定，或处在什么状态为较稳定；亦可用能量 E 的数值来计算反应的活化能（参见十七章）。知道了能量 E 后，亦就很易求出状态函数中的系数 A_1, A_2, \dots 等（参见 § 6-2）。

从(10-28)及(10-29)两式可知， $E = H_{11} = H_{88}$ ，因为

$$H_{11} = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau, \quad H_{88} = \int \phi_8 H \phi_8 d\tau$$

其中 ϕ_1 与 ϕ_8 可说完全相同，只不过 ϕ_1 状态相当于三个电子都作 α 自旋（ $m_s = \frac{1}{2}$ ），而 ϕ_8 状态中的三个电子都作 β 自旋（ $m_s = -\frac{1}{2}$ ），所以 $H_{11} = H_{88}$ ，求出一个就知道另一个。

从式(10-30)及(10-31)来看，式(10-30)只包含 $H_{22}, H_{23}, H_{24}, \dots, H_{44}$ ，亦即只包含 ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 三个函数。其中三个电子有2个作 α 自旋，另一个作 β 自旋。而式(10-31)中却包含 ϕ_5, ϕ_6, ϕ_7 三个函数（如 H_{55}, H_{56}, \dots 等），在这几个函数中的三个电子，2个作 β 自旋，一个作 α 自旋。只有这一点和式(10-30)不同，其他就完全相同。二个 β 自旋及一个 α 自旋，同二个 β 自旋及一个 α 自旋，在没有外磁场存在下，能量应完全相同。所以式(10-30)及(10-31)二个长期方程的能量相等，只要解一个就够了。

H_{11}, H_{88}, \dots 等积分留待最后来讨论，现在先解决长期方程式(10-30)

$$\begin{vmatrix} H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{23} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{24} & H_{34} & H_{44}-E \end{vmatrix} = 0$$

10-1d 价键函数法

要解决长期方程式(10-30)还是比较麻烦的。Slater 提出价键函数法可使该种长期方程进一步简化, 使这类多电子体系的问题更易处理。

长期方程式(10-30)是代表由 ϕ_2 、 ϕ_3 及 ϕ_4 三种函数组合的一种可能状态, 用 $\psi_{\frac{1}{2}}$ 表示。亦即

$$\psi_{\frac{1}{2}} = A_2\phi_2 + A_3\phi_3 + A_4\phi_4 \quad (10-32)$$

换言之, 将此函数利用变分法亦可获得式(10-30)的长期方程。所得的能量 E 即相当于 $\psi_{\frac{1}{2}}$ 状态(亦即 E 是 $\psi_{\frac{1}{2}}$ 的本征值)。如将式(10-32)重新组织, 可转化成如下的形式(当然亦不会改变其能量):

$$\begin{aligned} \psi_{\frac{1}{2}} = & C_1 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_4) \right\} + C_2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_2) \right\} \\ & + C_3 \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \right\} \end{aligned} \quad (10-33a)$$

不过其中系数 C_1 、 C_2 及 C_3 和原有系数 A_2 、 A_3 、 A_4 不同而已。

这样形式的转换有其一定的物理意义, 并对 $\psi_{\frac{1}{2}}$ 状态能量的求得亦比较方便。

式(10-33a)中的 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_2)$ 及 $\frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$ 称为价键函数, 今分别用 ϕ_A 、 ϕ_B 及 ϕ_C 表示。即

$$\left. \begin{aligned} \phi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_4) \\ \phi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_2) \\ \phi_C &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \end{aligned} \right\} \quad (10-33b)$$

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ 及 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 是归一化因子。将表 10-1 中所列的 ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 等函数代入式 (10-33b), 即可了解 ϕ_A, ϕ_B 及 ϕ_C 的意义。

$$\begin{aligned}\phi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\sum(-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha) - \sum(-1)^P P(a\beta)(b\alpha)(c\alpha)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum(-1)^P Pabc[(\alpha\beta\alpha) - (\beta\alpha\alpha)]\end{aligned}\quad (10-34)$$

如将其中的 $\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$ 写得完全一些, 即是这样的自旋函数:

$$\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha = [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3) \quad (10-35)$$

因子 $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ 即是原子 a 和 b 间的化学键的自旋函数(参见 § 6-5), 而 $\alpha\beta - \beta\alpha$ 这样的自旋组合根据电子配对法就意味着形成一个化学键。而原子 c (电子自旋为 α) 与它们有较大的距离, 故不参与化学键的形成。所以 ϕ_A 表示形成 $a-b$ 键及包含一个孤立 c 原子的体系状态。这状态的 $\sum m_s = +\frac{1}{2}$, 总自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$ 。

$$\begin{aligned}\phi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\sum(-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) - \sum(-1)^P P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha)\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum(-1)^P Pabc[(\alpha\alpha\beta) - (\alpha\beta\alpha)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum(-1)^P Pabc[\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)]\end{aligned}\quad (10-36)$$

其中

$$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha) = \alpha(1)[\alpha(2)\beta(3) - \beta(3)\alpha(2)] \quad (10-37)$$

这表示原子 b 和 c 间形成一个化学键 $b-c$, 而 a 原子却相距较远, 不参于化学键的形成。 ϕ_B 就表示这种价键状态。其 $\sum m_s = +\frac{1}{2}$, 总自旋量子数 $S = \frac{1}{2}$, 这和 ϕ_A 情形相同。

$$\begin{aligned}
\phi_c &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\{\sum(-1)^r P(a\alpha)(b\beta)(c\alpha) + \sum(-1)^r P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) \\
&\quad + \sum(-1)^r P(a\beta)(b\alpha)(c\alpha)\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \sum(-1)^r Pabc(\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta + \beta\alpha\alpha) \quad (10-38)
\end{aligned}$$

这可认为 a 、 b 和 c 三原子虽有二个电子自旋相反，但电子不作配对。这种价键状态 ϕ_c 的 $\sum m_s = \frac{1}{2}$ (参见第五章)，总自旋量子数 $S = \frac{3}{2}$ 。故 ϕ_c 与 ϕ_A 或 ϕ_B 的自旋状态完全不同。

将 ϕ_A 、 ϕ_B 及 ϕ_c 代入由这三种价键函数组合而成的状态函数 $\psi_{\frac{1}{2}}$ [即式(10-33a)]，即得：

$$\psi_{\frac{1}{2}} = C_1\phi_A + C_2\phi_B + C_3\phi_c$$

求出其相应能量 E 及系数 C_1 、 C_2 及 C_3 ，亦就解决了方程式(10-33)及长期方程式(10-30a)。

这仍可利用变分法来解决(参见 § 6-5)，结果得到如下的一个新的长期方程：

$$\begin{vmatrix}
H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} & H_{AC} - ES_{AC} \\
H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E & H_{BC} - ES_{BC} \\
H_{AC} - ES_{AC} & H_{BC} - ES_{BC} & H_{CC} - E
\end{vmatrix} = 0 \quad (10-39)$$

其中 $H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A d\tau$ $H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A H \phi_B d\tau$

$$S_{AB} = S_{BA} = \int \phi_A \phi_B d\tau$$

.....

这个长期方程比式(10-30)的长期方程较易解决，因为还可以将它进一步简化。上已述及 ϕ_A 及 ϕ_B 的总自旋量子数都是 $S = \frac{1}{2}$ ， $\sum m_s = +\frac{1}{2}$ ，而 ϕ_c 的自旋状态就和它们不同，其 $S = \frac{3}{2}$ ， $\sum m_s = \frac{1}{2}$ ，根据附录 4 所述定理，属于不同自旋状态的函数所构成

的 $\int \phi_i H \phi_j d\tau$ 或 H_{ij} 应等于零。如 $H_{AC} = 0, H_{BC} = 0$, 故式(10-39)成为:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} & 0 \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E & 0 \\ 0 & 0 & H_{CC} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-40)$$

将上式分解, 则可成二个方程:

$$H_{CC} - E = 0 \quad \text{或} \quad E = H_{CC} \quad (10-41)$$

及

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-42a)$$

或

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0 \quad (10-42b)$$

解出此方程即可得到能量 E 值。它相当于 ϕ_A (形成 $a-b$ 键) 及 ϕ_B (形成 $b-c$ 键) 线性组合的状态。即当 a 、 b 和 c 三原子互相靠拢互相间发生作用的状态能量。而 $E = H_{CC}$ 相当于三电子未偶合的状态。

要求得 E , 当需计算出 H_{AA} 、 H_{BB} 、 H_{AB} 及 H_{AC} 。

$$H_{AA} = \int \phi_A H \phi_A d\tau; \quad H_{BB} = \int \phi_B H \phi_B d\tau$$

$$H_{AB} = \int \phi_A H \phi_B d\tau; \quad H_{CC} = \int \phi_C H \phi_C d\tau$$

将式(10-33b)的 ϕ_A 、 ϕ_B 及 ϕ_C 代入, 则得:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \phi_A H \phi_A d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \int (\phi_2 - \phi_4) H (\phi_2 - \phi_4) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int \phi_2 H \phi_2 d\tau + \int \phi_4 H \phi_4 d\tau - 2 \int \phi_2 H \phi_4 d\tau \right\} \\ &= \frac{1}{2} H_{22} + \frac{1}{2} H_{44} - H_{24} \end{aligned} \quad (10-43)$$

$$\begin{aligned} H_{BB} &= \int \phi_B H \phi_B d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \int (\phi_3 - \phi_2) H (\phi_3 - \phi_2) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int \phi_2 H \phi_2 d\tau + \int \phi_3 H \phi_3 d\tau - 2 \int \phi_2 H \phi_3 d\tau \right\} \\ &= \frac{1}{2} H_{22} + \frac{1}{2} H_{33} - H_{23} \end{aligned} \quad (10-44)$$

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \int \phi_A H \phi_B d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \int (\phi_2 - \phi_4) H (\phi_3 - \phi_2) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \int \phi_2 H \phi_3 d\tau - \int \phi_2 H \phi_2 d\tau - \int \phi_4 H \phi_3 d\tau + \int \phi_4 H \phi_2 d\tau \right\} \\
&= \frac{1}{2} (H_{23} - H_{22} - H_{34} + H_{24}) \quad (10-45)
\end{aligned}$$

(其中 $H_{43} = H_{34}$, $H_{44} = H_{24}$)

$$\begin{aligned}
H_{CO} &= \int \phi_C H \phi_C d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \int (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) H (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) d\tau \\
&= \frac{1}{3} \{H_{22} + H_{33} + H_{44} + 2H_{23} + 2H_{24} + 2H_{34}\} \quad (10-46)
\end{aligned}$$

此外,

$$\begin{aligned}
S_{AB} &= \int \phi_A \phi_B d\tau = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \int (\phi_2 - \phi_4) (\phi_3 - \phi_2) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \{S_{23} - S_{22} - S_{34} + S_{24}\} = -\frac{1}{2} \quad (10-47)
\end{aligned}$$

10-1e 积分 H_{11} 等的计算

解决多电子体系问题的最后步骤, 则需计算出(10-28), (10-43)及(10-44)等式中的 H_{11} , H_{22} , H_{23} , ... 等各项积分, 才能知道相应状态的能阶。现在以 H_{11} 及 H_{22} 的计算为例:

$$H_{11} = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau \quad (10-48)$$

以表 10-1 中所列的 ϕ_1 值代入式(10-48)得:

$$\begin{aligned}
H_{11} &= \left(\frac{1}{3!}\right) \int \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\alpha) H \\
&\quad \times \sum (-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\alpha) d\tau \quad (10-49)
\end{aligned}$$

因为 $\sum (-1)^P P(a\alpha)(b\alpha)(c\alpha)$ 实际上包含 6 项 [参见式(10-8)], 故积分 H_{11} 内共包含 36 项, 而每项都可分解出

$$\int \alpha^2(1)\alpha^2(2)\alpha^2(3)d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 = \left[\int \alpha^2 d\omega\right]^3 = 1 \quad (10-50)$$

(即自旋函数的归一化条件), 因此我们只需考虑空间函数。故 H_{11} 可化为:

$$H_{11} = \left(\frac{1}{3!}\right) \left(\sum (-1)^p Pabc H \sum (-1)^p Pabc d\tau \right) \quad (10-51)$$

因为 $\sum (-1)^p Pabc$ 就是 abc 、 bca 、 cab 、 $-cba$ 、 $-acb$ 、 $-bac$ 6 项组成, 因而 H_{11} 所包含的 36 项即如表 10-2 所列的一些。

表 10-2

P_E	$+abcHabc$	$+bcaHbca$	$-cabHcab$	$+cuaHcua$	$+acbHacb$	$-baeHbae$
P_{ab}	$-abcHbac$	$-bcaHacb$	$-cabHcba$	$-cbaHcab$	$-acbHbca$	$-baeHabc$
P_{bc}	$-abcHacb$	$-bcaHlba$	$-cabHlbae$	$-cbaHlbae$	$-acbHlbae$	$-baeHcab$
P_{ac}	$-abcHcba$	$-bcaHbac$	$-cabHacb$	$-cbaHlabc$	$-acbHlabc$	$-baeHlbae$
P_{abc}	$+abcHbca$	$+bcaHcab$	$+cabHabc$	$+cbaHlbae$	$-acbHcba$	$+baeHlbae$
P_{acb}	$+abcHcab$	$+bcaHlabc$	$+cabHlbae$	$+cbaHlbae$	$+acbHlbae$	$-baeHcba$

亦就是说 H_{11} 包含与表 10-2 所列各项相应的 36 项积分, 如 $\int abcHabcd\tau$ [有时常用 $(abcHabc)$ 等符号表示], $\int abcHacbd\tau$ [有时亦常用 $abcHacb$ 或 (bc) 表示], ……等等, 其实 H_{22} 、 H_{23} 、… 等亦都包含上面所列 36 项, 不过因自旋函数不同, 而有不同的结果。现在先来看看这些项的积分是什么?

三电子体系的哈密顿 H 是:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{\nabla_3^2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{a3}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} \\
 & - \frac{1}{r_{b3}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} - \frac{1}{r_{c3}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \\
 & + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{R_{ac}} + \frac{1}{R_{bc}}
 \end{aligned} \quad (10-52)$$

其各项符号意义与 § 6-1 描述 H_2 分子时所用的类似, 不过多了一个原子核 c 及一个电子。

将式(10-52)代入表(10-2)的首项:

$$\int abcHabcd\tau = \int \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) H \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_c(3) d\tau \quad (10-53)$$

再将

$$\left(-\frac{\nabla_1^2}{2}-\frac{1}{r_{a_1}}\right)\psi_a(1)=E_0\psi_a(1) \quad (10-54) \textcircled{1}$$

$$\left(-\frac{\nabla_2^2}{2}-\frac{1}{r_{b_1}}\right)\psi_b(2)=E_0\psi_b(2)$$

.....

代入(在这里假定 a 、 b 、 c 三个原子相同,其能量都是 E_0),则

$$\begin{aligned} \int abcHabc d\tau &= \int \psi_a(1) E_0 \psi_a(1) d\tau_1 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 \\ &+ \int \psi_b(2) E_0 \psi_b(2) d\tau_2 \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 \\ &+ \int \psi_c(3) E_0 \psi_c(3) d\tau_3 \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \\ &+ \int \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) \left(-\frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}}\right) d\tau_1 d\tau_2 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 \\ &+ \int \psi_a^2(1) \psi_c^2(3) \left(-\frac{1}{r_{a_3}} - \frac{1}{r_{c_1}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{R_{ac}}\right) d\tau_1 d\tau_3 \int \psi_b^2(2) d\tau_2 \\ &+ \int \psi_b^2(2) \psi_c^2(3) \left(-\frac{1}{r_{b_3}} - \frac{1}{r_{c_2}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{R_{bc}}\right) d\tau_2 d\tau_3 \int \psi_a^2(1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (10-55)$$

前三项都是 E_0 ,后三项各为 ab 、 ac 及 bc ,二原子间的库仑积分(参见 § 6-2 及 § 7-3)分别用 Q_{ab} 、 Q_{ac} 及 Q_{bc} 表示之,则

$$\int abcHabc d\tau = 3E_0 + Q_{ab} + Q_{ac} + Q_{bc} = 3E_0 + Q \quad (10-56)$$

现在再来看表 10-2 中的下项积分:

$$\int abcHbac d\tau = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_c(3) H \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_c(3) d\tau \quad (10-57)$$

将式(10-52)的哈密顿 H 代入,得:

$$\begin{aligned} \int abcHbac d\tau &= \int \psi_a(1) E_0 \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_b(2) \psi_a(2) d\tau_2 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 \\ &+ \int \psi_b(2) E_0 \psi_a(2) d\tau_2 \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_c^2(3) d\tau_3 \end{aligned}$$

① 每一原子轨道的薛定谔方程为 $H\psi_a = E_0\psi_a$,其中哈密顿 $H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}}$.

$$\begin{aligned}
& + \int \psi_o(3) E_o \psi_o(3) d\tau_3 \int \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_b(2) \psi_o(2) d\tau_2 \\
& + \int \psi_a(1) \psi_b(2) \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
& \times \int \psi_o^2(3) d\tau_3 \\
& + \int \psi_o(1) \psi_b(2) \psi_o(3) \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{c1}} - \frac{1}{r_{c2}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right. \\
& \left. + \frac{1}{R_{ao}} + \frac{1}{R_{bo}} \right) \psi_b(1) \psi_a(2) \psi_o(3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \quad (10-58)
\end{aligned}$$

其中前三项为零，第四项即是 a, b 二原子间的交换积分 J_{ab} (参见第六章氢分子结构一节)。最后一项近似地等于零，因为 $\int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_o(3) H \psi_o(2) \psi_b(1) \psi_o(3)$ 中电子(3)始终都属于 ψ_o ，未与 a, b 原子发生交换，可说 c 核与 a, b 相距颇远，故 $r_{a3}, \frac{1}{r_{b3}}, \dots, \frac{1}{R_{bo}}$ 数值很小，可以略去不计。则

$$(ab) = \int abc H bac d\tau = J_{ab} \quad (10-59)$$

现来计算表 10-2 中的下项积分：

$$\int abc H bca d\tau = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_o(3) H \psi_b(1) \psi_o(2) \psi_a(3) d\tau$$

将式(10-52)代入，得：

$$\begin{aligned}
\int abc H bca d\tau & = \int \psi_a(1) E_o \psi_b(1) d\tau_1 \int \psi_b(2) \psi_o(2) d\tau_2 \\
& \times \int \psi_o(3) \psi_o(3) d\tau_3 + \dots + \int \frac{\psi_a(1) \psi_b(1)}{r_{a1}} d\tau_1 \\
& \times \int \psi_b(2) \psi_o(2) d\tau_2 \int \psi_o(3) \psi_a(3) d\tau_3 + \dots \quad (10-60)
\end{aligned}$$

各项都包括数次重迭积分 $\int \psi_i \psi_j d\tau$ 的乘积，而重迭积分本身已很小，所以略去不计，即

$$\int abcHbca d\tau = 0 \quad (10-61)$$

利用同样的方法, 可知表 10-2 中所列 36 项积分, 其结果是每横行的六种都相等, 亦即

$$\left. \begin{aligned} P_b \text{ 横行的各项积分: } & \int abcHabc = 3E_0 + Q \\ P_{ab} \text{ 横行的各项积分: } & -\int abcHbac = -J_{ab} \\ P_{ba} \text{ 横行的各项积分: } & -\int abcHacb = -J_{ba} \\ P_{ac} \text{ 横行的各项积分: } & -\int abcHcba = -J_{ac} \\ P_{abc} \text{ 横行的各项积分: } & \int abcHbca = 0 \\ P_{acb} \text{ 横行的各项积分: } & \int abcHcab = 0 \end{aligned} \right\} \quad (10-62)$$

将式(10-62)代入式(10-51), 则得:

$$H_{11} = \frac{1}{3!} \{6(3E_0 + Q) - 6J_{ab} - 6J_{ba} - 6J_{ac}\} \quad (10-63a)$$

$$H_{11} = 3E_0 + Q - J_{ab} - J_{ba} - J_{ac} \quad (10-63b)$$

将式(10-63b)代入式(10-28), 即得:

$$E = 3E_0 + Q - J_{ab} - J_{ba} - J_{ac} \quad (10-63c)$$

此为三电子体系能量的一个解, 这相当于三个电子自旋都是 α (即 $+\frac{1}{2}$) 的一种状态(参见 § 10-1c)。

因为交换积分 J_{ab} 、 J_{ba} 及 J_{ac} 都是负值, 其绝对值较库仑积分 Q 大, 因而其能量 E 比三原子的能量和 $3E_0$ 为大。这表示三电子互相排斥, 这种状态是不稳定的。同样可知三电子自旋都是 β 的 ϕ_b 状态, 亦有相同的结果。

要知道三电子体系处于其他电子自旋状态的能量 E , 尚需求出 H_{33} 、 H_{23} 、 \cdots 等值, 并代入式(10-43)及式(10-45)才能得到。今以表 10-1 中 ϕ_a 代入下式运算 H_{33} 为例:

$$\begin{aligned}
H_{33} &= \int \phi_3 H \phi_3 d\tau \\
&= \left(\frac{1}{3!} \right) \int \sum (-1)^p P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) H \\
&\quad \times \sum (-1)^p P(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) d\tau \quad (10-64)
\end{aligned}$$

它亦包括 36 项积分，每项都包括轨道函数部分及自旋函数部分，如 $\int abcHabcd\tau \int (\alpha\alpha\beta)(\alpha\alpha\beta)d\omega$ 等形式，36 种轨道部分完全与表 10-2 中所列相同。其积分结果亦完全与式(10-62)所列相同。不过每项的自旋函数积分部分略有不同，有些是 1，有些是零。例如

$$\begin{aligned}
&\int (a\alpha)(b\alpha)(c\beta) H (a\alpha)(b\alpha)(c\beta) d\tau \\
&= \int abcHabcd\tau \int \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)d\omega \\
&= \int abcHabcd\tau \int \alpha^2(1)d\omega_1 \int \alpha^2(2)d\omega_2 \int \beta^2(3)d\omega_3 \quad (10-65)
\end{aligned}$$

由于自旋函数的归一化， $\int \alpha^2(1)d\omega = 1$ ， $\int \alpha^2(2)d\omega_2 = 1$ ， $\int \beta^2(3)d\omega_3 = 1$ ，故上式中自旋函数积分部分 $\int \alpha^2(1)d\omega_1 \int \alpha^2(2)d\omega_2 \int \beta^2(3)d\omega_3 = 1$ 。与表 10-2 中各横行每项相结合的自旋函数部分是这样的：只需将 a 换写成 α ， b 换写成 α ， c 换写成 β （因上已述及对于 ϕ_3 状态 a 原子及 b 原子上电子的自旋总是保持 α ，而 c 原子上电子的自旋是 β ，这是 ϕ_3 状态的特点），就可以得到一张与表 10-2 相类似的 36 项自旋函数部分表（表未列出）。根据这些即可计算各项自旋部分的积分。例如：与 $-abcHbac$ 结合的自旋部分为： $\alpha\alpha\beta \times \alpha\alpha\beta$ 或 $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \times \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ （因为未分解前是

$$(a\alpha)(b\alpha)(c\beta) H (a\alpha)(b\alpha)(c\beta) = [abcHabc] [(\alpha\alpha\beta)(\alpha\alpha\beta)],$$

H 只与空间坐标有关，故自旋部分可以括出）

其积分为：

$$\begin{aligned} & \int \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)d\omega \\ &= \int \alpha^2(1)d\omega_1 \int \alpha^2(2)d\omega_2 \int \beta^2(3)d\omega_3 = 1 \end{aligned}$$

又如和 $abcHcba$ 相结合的自旋部分是 $(\alpha\alpha\beta)(\beta\alpha\alpha)$ [未分解前为 $(a\alpha)(b\alpha)(c\beta)H(c\beta)(b\alpha)(a\alpha)$], 其积分为:

$$\begin{aligned} & \int (\alpha\alpha\beta)(\beta\alpha\alpha)d\omega = \int \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)d\omega \\ &= \int \alpha(1)\beta(1)d\omega_1 \int \alpha^2(2)d\omega_2 \int \beta(3)\alpha(3)d\omega_3 \\ &= 0 \times 1 \times 0 = 0 \end{aligned}$$

(自旋函数需满足正交化条件)。

经过各项计算分析后, 可得到一个规律: 表 10-2 中只有 P_E 横行 (H 前后自旋部分相同) 及 P_{ab} 横行各项 (H 前后只 a, b 位置互易, 它们都是 α 自旋, 故不影响自旋, 亦可以说 H 前后自旋部分相同) 的自旋函数积分等于 1。其他 P_{bc} 、 P_{ac} 、 P_{abc} 、 P_{aob} 各横行 (H 前后的自旋部分不同) 各项自旋积分都是零。故

$$H_{33} = \int \phi_3 H \phi_3 d\tau$$

所包括的 36 项中只有 P_E 六项 [每项为 $3E_0 + Q$, 见式 (10-62)] 及 P_{ab} 六项 (每项为 $-J_{ab}$) 不为零, 其他各项都是零 (例如 P_{ao} 中的空间部分虽是 $-J_{ao}$, 但自旋部分是零, 二者相乘仍然是零)。所以知道

$$\begin{aligned} H_{33} &= \left(\frac{1}{3!}\right) \left\{ \sum \int abcHabcd\tau - \sum \int abcHbacd\tau \right\}, \\ H_{33} &= \left(\frac{1}{3!}\right) \{ 6 \times (3E_0 + Q) + 6 \times (-J_{ab}) \} \\ &= 3E_0 + Q - J_{ab} \end{aligned} \quad (10-66)$$

利用同样方法可分别求得:

$$\begin{aligned} H_{22} &= \left[\phi_2 H \phi_2 d\tau - 3E_0 + Q - J_{ac} \right] \\ H_{44} &= \left[\phi_4 H \phi_4 d\tau - 3E_0 + Q - J_{bc} \right] \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} H_{23} &= \int \phi_2 H \phi_3 d\tau = -J_{bc} \\ H_{34} &= -J_{ac} \\ H_{24} &= -J_{ab} \end{aligned} \right\} \quad (10-67)$$

10-1f 结果与讨论

知道了积分 H_{11} 等的计算就可计算价键状态的哈密顿 H_{AA} 、 H_{BB} 、 \cdots 等, 从而求得三电子体系各本征状态的能量本征值. 将式 (10-66) 及 (10-67) 代入 (10-43)、(10-44)、(10-45) 及 (10-46) 等式, 得:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{2} H_{22} + \frac{1}{2} H_{44} - H_{24} \\ &= \frac{1}{2} (3E_0 + Q - J_{ac}) + \frac{1}{2} (3E_0 + Q - J_{bc}) - (-J_{ab}) \\ &= 3E_0 + Q + J_{ab} - \frac{1}{2} J_{bc} - \frac{1}{2} J_{ac} \end{aligned} \quad (10-68)$$

$$\begin{aligned} H_{BB} &= \frac{1}{2} H_{22} + \frac{1}{2} H_{33} - H_{23} \\ &= 3E_0 + Q + J_{bc} - \frac{1}{2} J_{ac} - \frac{1}{2} J_{ab} \end{aligned} \quad (10-69)$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \frac{1}{2} (H_{23} - H_{22} - H_{34} + H_{24}) \\ &= -\frac{1}{2} (3E_0 + Q) + J_{ac} - \frac{1}{2} J_{bc} - \frac{1}{2} J_{ab} \end{aligned} \quad (10-70)$$

$$\begin{aligned} H_{CC} &= \frac{1}{3} \{H_{22} + H_{33} + H_{44} + 2H_{23} + 2H_{24} + 2H_{34}\} \\ &= 3E_0 + Q - J_{ab} - J_{ac} - J_{bc} \end{aligned} \quad (10-71)$$

今将 H_{AA} 、 H_{BB} 、 \cdots 等及式 (10-47) 即

$$S_{AB} = \int \phi_A \phi_B d\tau = -\frac{1}{2}$$

代入能量方程式 (10-42b), 则得:

$$\begin{aligned} &\left(3E_0 + Q + J_{ab} - \frac{1}{2} J_{bc} - \frac{1}{2} J_{ac} - E \right) \\ &\times \left(3E_0 + Q + J_{bc} - \frac{1}{2} J_{ac} - \frac{1}{2} J_{ab} - E \right) \end{aligned}$$

$$-\left(-\frac{3E_0}{2}-\frac{Q}{2}+J_{aa}-\frac{1}{2}J_{bc}-\frac{1}{2}J_{ab}+\frac{1}{2}E\right)^2=0 \quad (10-72)$$

若令

$$x = -3E_0 - Q + H + \frac{1}{2}(J_{ab} + J_{bc} + J_{ac}) \quad (10-73)$$

则上式可写成

$$\left(\frac{3}{2}J_{ab}-x\right)\left(\frac{3}{2}J_{bc}-x\right)-\left\{\frac{1}{2}x-\frac{3}{4}(J_{ab}+J_{bc}+J_{ac})\right\}^2=0$$

即

$$x^2 - (J_{ab} + J_{bc} + J_{ac})x - \frac{3}{4}(J_{ab} + J_{bc} + J_{ac})^2 + 3J_{ab}J_{bc} = 0$$

故

$$x = \frac{J_{ab} + J_{bc} + J_{ac}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(J_{ab} + J_{bc} + J_{ac})^2 + 3(J_{ab} + J_{bc} + J_{ac})^2 - 12J_{ab}J_{bc}} \quad (10-74)$$

以 x 值代入, 结果得到:

$$E = 3E_0 + Q \pm \sqrt{J_{ab}^2 + J_{bc}^2 + J_{ac}^2 - J_{ab}J_{bc} - J_{ab}J_{ac} - J_{bc}J_{ac}} \quad (10-75)$$

或

$$E = 3E_0 + Q \pm \sqrt{\frac{1}{2}\{(J_{ab} - J_{bc})^2 + (J_{bc} - J_{ac})^2 + (J_{ac} - J_{ab})^2\}} \quad (10-76)$$

其中库仑积分 Q 实际上包括 Q_{ab} 、 Q_{bc} 及 Q_{ac} 三项[参见式(10-56)], 故上式亦可写成:

$$E = 3E_0 + Q_{ab} + Q_{bc} + Q_{ac} \pm \sqrt{J_{ab}^2 + J_{bc}^2 + J_{ac}^2 - J_{ab}J_{bc} - J_{ab}J_{ac} - J_{bc}J_{ac}} \quad (10-77)$$

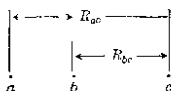
根号前取负号的能量 E 相当于能量最低的状态(电子偶合的情态), 再将式(10-71)代入式(10-41), 得另一个 E 的解为:

$$E = H_{CC} = 3E_0 + Q - J_{ab} - J_{ac} - J_{bc} \quad (10-78)$$

这与式(10-63b)的状态能量 $E = H_{11} = 3E_0 + Q - J_{ab} - J_{ac} - J_{bc}$ 完全相同。可见它们都是表示三电子未发生偶合的状态, 体系能量

大于三原子 a 、 b 、 c 的能量之和, 即 E_0 (这因为 $-J_{ab}-J_{ac}-J_{bc}$ 都是正值, 且大于库仑积分 Q), 相当于排斥态。现在着重讨论三原子发生作用时的状态, 亦即式(10-77)的 E 。这公式对活化能的计算颇有用处。

(1) 当 c 原子距 a 、 b 原子很远时:



亦即 R_{ac} 和 R_{bc} 都很大, 因 Q_{ac} 、 Q_{bc} 、 \dots 、 J_{ab} 、 J_{ac} 、 \dots 等各积分都是核距离的函数, 当 R 变大, 这些积分(一般都是负值)的绝对值都随之变小。故当 R_{ac} 、 R_{bc} 很大时 $Q_{ac}=0$, $Q_{bc}=0$, $J_{ac}=0$, $J_{bc}=0$, 因而式(10-77)即转变成

$$E=3E_0+Q_{ab}+J_{ab} \quad (10-79)$$

(注意: 这里 J_{ab} 前用正号, 表示 J_{ab} 不是绝对值, 而它仍包含平常的负号在内, 这与 Q 值符号相统一, 以便讨论。若 J_{ab} 用绝对值, 则式(10-79)应化为 $E=3E_0+Q_{ab}-|J_{ab}|$ 。)

将这公式与 H_2 分子结构中式(6-53)比较, 就可知道它就相当于一个 H_2 分子($a-b$)加一个 H 原子的能量。因为只要将式(6-53)中加一个 E_H , 即可得到式(10-79)。

(2) 当 c 逐渐接近 b , c 将和 b 发生作用, 但与 a 的距离 R_{ac} 仍是很大, 则 Q_{ac} 与 J_{ac} 可以略去不计(近似于零), 则式(10-77)将变成:

$$E=3E_0+Q_{ab}-Q_{bc}+\sqrt{J_{ab}^2+J_{bc}^2}-J_{ab}J_{bc} \quad (10-80)$$

因为 J_{bc} 的绝对值少于 J_{ab} , 故 $J_{bc}^2 < J_{ab}J_{ab}$, 而 $\sqrt{J_{ab}^2+J_{bc}^2}-J_{ab}J_{bc}$ 的绝对值亦少于 J_{ab} 的绝对值。故体系的能量 E [即式(10-80)] 要比 c 远离 $a-b$ 时的能量为大[虽然式(10-80)中增加了一项 Q_{bc} , 但这项影响不大, 抵不过 J 项的影响]。这意味着当 c 逐渐接近 $a-b$ 时有排斥能发生。

伦敦假定, 当 c 接近 b 、 c 的过程中, $a-b$ 分子的键长保持不

变, 则 J_{ab} 可认为是一常数, 而能量 E 主要随距离 R_{bc} 或 J_{bc} 的改变而变化. 当 $dE/dJ_{bc}=0$ 时, 可说体系的能量为最大.

$$\frac{dE}{dJ_{bc}} = \frac{2J_{bc} - J_{ab}}{2\sqrt{J_{ab}^2 + J_{bc}^2} - 2J_{ab}J_{bc}} = 0 \quad (10-81)$$

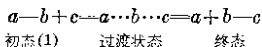
将此方程解出得知 $J_{bc} = \frac{1}{2}J_{ab}$, 亦即 c 与 b 的交换积分约为 $a-b$ 键交换积分 J_{ab} 一半时, 体系能量达到最大值. 将此代入式(10-81), 得到:

$$E = 3E_0 + Q_{ab} + Q_{bc} + \frac{\sqrt{3}}{2} J_{ab}$$

或

$$E = 3E_0 + Q_{ab} + Q_{bc} + 0.86J_{ab} \quad (10-82)$$

这就是 c 原子与 $a-b$ 分子反应过程中所形成过渡状态时的能量.



这与初态时的能量, 即式(10-79)中的 E 相比较, 即可知道二者之差为 $Q_{bc} - 0.14J_{ab}$. Q_{bc} 很少, 而 J_{ab} 是负值. 亦就是说过渡状态能量最大值要比初态高出 $0.14J_{ab}$. 这就是要使 c 和 $a-b$ 反应必须克服的势垒, 亦是单原子与双原子反应所需的活化能. 终态 $a+b-c$ 的能量是:

$$E = 3E_0 + Q_{bc} + J_{bc}$$

其形式与式(10-79)相同.

上述假定 $a-b$ 的距离保持不变实在是不够恰当的. 计算活化能时应该用式(10-77). 但自 Q 及 J 积分计算出的势能曲线与实验值还不甚符合, 因而常将这公式与实验势能曲线结合起来推求活化能. 这将在第十八章 § 17-1 中将加详细讨论.

第十一章

离子键和分子间引力

11-1 离子键

离子键的形成主要由于离子间的静电力。异性离子间有吸引力，同性离子间有斥力。它们的势能可根据库仑定律求得。

若有二个离子，构成一个离子分子，若正负离子的离子价各为 Z_1 及 Z_2 (指绝对值)，则它们间的吸引能 $V_{\text{吸引}}$ 为：

$$V_{\text{吸引}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (11-1)$$

这里是假定每一离子都是球形对称，亦即电荷的中心都处于核上。 r 即为二电荷中心或二核之间的距离。式(11-1)亦是二个点电荷间势能的公式。但事实上离子并不是点电荷，当二个离子相当接近时，它们的电子云之间将产生排斥作用。此种排斥作用的势能，根据量子力学可用如下形式表示：

$$V_{\text{排斥}} = A e^{-r/\rho} \quad (11-2)$$

其中 A 及 ρ 可认为是常数。若二个离子的极化度很大时，还有另一种色散能存在。这亦可由量子力学加以估计，现略去不计，故正负二离子间的势能 V 只包括上面二项：

$$V = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + A e^{-r/\rho} \quad (11-3)$$

为计算便利起见，可用 B/r^n 来代替指数项，亦即认为排斥能与核距的高次方(n 数很大，可从 $5 \sim 12$)成反比，比例常数为 B 。

以上即正负二离子的任何距离 r 时的势能公式。当二离子逐渐靠拢，当吸引力等于排斥力时，亦即达到势能 V 最低时，就达到了平衡，形成平常稳定存在的分子。此平衡时的核距 r_0 即为离子键的键长或二离子半径之和。

因 $r=r_0$ 时，势能为最低，故 $\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$ ，亦即

$$\frac{dV}{dr} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

由此得到常数 B 为:

$$B = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n+1}}{n}$$

代入势能公式, 得:

$$V_0 = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (11-4)$$

式中 n 称为波恩指数, 可由离子晶体中的压缩系数求出。按不同的离子类型(看它的结构与那一种惰性气体类似) n 有 5~12 的数值, 如正负离子类型不同, 可取其平均值, 一般计算可采取 $n=9$ 。

以上系指一个分子而言, 若对于一个克分子, 则尚需乘以阿佛伽德罗数 N , 若公式中 $e=4.802 \times 10^{-10}$ 静电单位, r 用厘米单位时, 算出能量为尔格数。若核距用 \AA 作单位, 则每克分子(指双离子分子)的结合能 E (当和最低势能 V_0 相等, 不过符号相反)为:

$$E = \frac{331 Z_1 Z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (11-5)$$

利用此公式可计算碱金属卤化物及 MgO 、 CaO 等双离子分子的结合能。其误差约在 10% 左右。

表 11-1

离子类型	波恩 n 值
He	5
Ne	7
Ar、 Cu^+	9
Kr 或 Ag^+	10
Xe 或 Au^+	12

其误差的主要来源是由于离子的极化。若把离子的极化能 $E_{\text{极化}}$ 考虑在内, 则双离子分子的结合能 E 应为:

$$E = -\frac{331 Z_1 Z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) + E_{\text{极化}} \quad (11-6)$$

迄今对极化能的估计尚感困难。但由于离子的极化, 离子键中可说含有若干共价性成分, 这为众所周知。在(9-9)节中我们曾把许

多离子分子看作极性共价键来处理获得成功。显然离子键中是含有若干共价键成分在内的。鲍林等曾引用离子性百分率的概念,我们假定

$$\text{共价性百分率} = 1 - \text{离子性百分率}$$

并认为离子极化大小(亦即极化能数值)既和元素负电性差值有关的共价性百分率有关,亦和原子(或离子)形成共价键的能力(可用理想的非极性共价键键能 $\sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$ 表示)有关。因而作者建议用如下关系式来估计离子键的极化能 $E_{\text{极化}}$:

$$E_{\text{极化}} = \text{共价性百分率} \times \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}} \quad (11-7)$$

意即若 A、B 形成纯粹(100%)非极性共价键时的能量是 $\sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$ 时,离子键中共价性部分的能量即构成其极化能。现将一些离子键根据式(11-7)计算的极化能与实验值列于表 11-2 以供比较。

鉴于极化能的实验值是从许多项的能量差值而来,而这些项本身的误差常可达 2~3 千卡。此外,离子性百分率亦较难准确确定,表中所列计算值与实验值已可说相当符合了。

表 11-2 离子键的极化能

离子分子	离子性百分率	共价性百分率	$\sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$ (千卡)	$E_{\text{极化}}$ (千卡) 计算值	$E_{\text{极化}}$ (千卡) 实验值
LiI	53.7	47.3	30.9	14.6	13.4
NaI	47.3	52.7	25.4	13.4	12.5
NaBr	58.0	42.0	28.7	12.1	12.5
NaCl	65.8	34.2	32.2	11.1	12.0
KI	56.2	43.8	20.6	9.0	7.8
RbI	57.0	43.0	19.7	8.5	4.7
KBr	67.6	32.4	23.3	7.5	5.0
RbBr	68.2	31.8	22.2	7.0	4.1
CsI	63.1	36.9	19.3	7.1	7.6
KCl	75.2	24.8	26.1	6.5	7.3
RbCl	75.7	24.3	25.0	6.1	6.2
CsBr	74.7	25.3	21.8	5.5	6.0
CsCl	81.6	18.4	24.6	4.4	4.0

络合物中的离子键：双离子分子通常情况下我们虽很少遇到，但上面的讨论和公式却有普遍的意义。它表明了离子键的主要本质并告诉我们离子键的强度主要决定于离子价及二个离子半径之和（即核距 r_0 ）。离子价越大，结合能亦越大。离子半径越小，结合能亦越大，这个规则对于离子晶体及络合物亦常能适用。我们熟知 CaO 的熔点 (2572°C) 远高于 NaCl (801°C)，这主要是 CaO 中的离子价高，离子结合得较牢固。 MgO 的熔点 (2642°C) 更高于 CaO ，这主要是 Mg^{++} 半径比 Ca^{++} 小，因而正负离子间结合得更牢固。不过要正确计算络合物的能量及晶格能，必须将基本公式 (11-4) 加以修正。

一般的络离子如 $(\text{SiF}_6)^{--}$ 常包含一个正离子及多个负离子，因而就有二个主要问题需要解决：①正离子周围可配布几个负离子？它们在空间的配置如何？由于静电引力既无方向性又无饱和性，所以离子键的特征亦是无方向性及饱和性。亦即在正离子周围配布的负离子可以在任何位置，但这并不意味着这种配布混乱而无规律。正负离子在空间的排布必须符合能量最低原理，亦即是由离子键产生的分子或络离子应有最低的能量。要使同性负离子间的排斥能为最小，因而围着中心正离子的负离子在空间常尽量作对称的排列。若有 4 个负离子 [如 $\text{M}(\text{X}^-)_4$ 中]，则它们作四面体结构，而不作平面排列。若发现一络离子有平面结构 [如 $\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ ，则可断言它一定不是离子键结合，而是共价键结合。若有 6 个负离子的 $(\text{SiF}_6)^{--}$ ，则它们作八面体结构，即中心正离子的左右前后上下六方各配一个负离子。②离子络合的总能量是多少？这与此络合离子的稳定性有关。因为它有多个负离子存在，所以总能量中除包括正负离子间的吸引能、电子云间的排斥能外，尚包括同性离子间的排斥能。例如，有 p 个配位负离子（其离子价为 Z_1 ）与一个离子价为 Z 的中心正离子接触。已知正负离子间的距离为 r_0 ，则正负离子间的势能 V' ：

$$V' = -p \times \frac{ZZ_1e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (11-8)$$

而负离子互相间的排斥能和负离子间相互的距离有关。例如如图

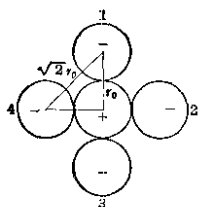


图 11-1

11-1 中所示, 离子(1)与离子(4)相距为 $\sqrt{2}r_0$, 它们间的排斥能为 $\frac{Z_1^2 e}{\sqrt{2}r_0}$ (负离子间因相距较远, 电子云排斥影响可略去不计)。离子(1)与离子(3)间相距为 $2r_0$, 它们间的排斥能为 $\frac{Z_1^2 e}{2r_0}$, 如此一对一对加以计算, 则总的负离子间的排斥能 V'' 为:

$$V'' = \frac{Z_1^2 e}{x_1 r_0} + \frac{Z_1^2 e}{x_2 r_0} + \dots \quad (11-9)$$

其中 x_1, x_2, \dots 是折算系数, 在图 11-1 中所示的 x_1 即 $\sqrt{2}$, $x_2 = 2, \dots$ 等等。

式(11-9)亦可写成:

$$V'' = \frac{Z_1^2 e^2}{r_0} \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots \right) = \frac{Z_1^2 e^2}{r_0} \sum \frac{1}{x} \quad (11-10)$$

$\sum \frac{1}{x}$ 的数值可以从立体几何上算出, 令它为 p (负离子数) 的 s 倍 (即令 $p \times s = \sum \frac{1}{x}$)。对于某一种排列形式来说, s 为一常数, 随排列方式的不同而不同 (s 数值列于表 11-3)。因而亦可将负离子间的排斥能 V'' 写成:

$$V'' = p \times s \times \frac{Z_1^2 e^2}{r_0} \quad (11-11)$$

将正负离子间的势能及负离子间的排斥能加在一起, 得到络离子的总势能或结合能 V :

$$V = -p \times \frac{Z Z_1 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) + p \times s \times \frac{Z_1^2 e^2}{r_0} \quad (11-12)$$

若再将 $\frac{1}{n}$ 一项略去不计, 则

$$V = -p (Z Z_1 + Z_1^2 s) \frac{e^2}{r_0} \quad (11-13a)$$

当负离子为一价时

$$V = -p(Z-s)\frac{e^2}{r_0} \quad (11-13b)$$

当负离子为二价时

$$V = -p(2Z-4s)\frac{e^2}{r_0} \quad (11-13c)$$

利用上述公式,可以估计络离子的能量。

若正离子为4价〔如 $(\text{SiF}_6)^{--}$ 中的 Si^{+4} 〕,则根据上面(11-13a), (11-13b)二式及 s 值可计算出不同配位数时的总能量。现将不同配位数时能量的相对值列于表11-3以供比较。

表 11-3

配 位 数	s 值	负离子为一价时的总势能	负离子为二价时的总势能
1	0	-2×2.00	-2×4.00
2	0.25	-2×3.75	-2×7.00
3	0.58	-2×5.13	-2×8.52
4	0.92	-2×6.16	-2×8.64
5	1.38	-2×6.76	-2×7.06
6	1.66	-2×7.02	-2×4.08
7	—	-2×6.55	-2×1.68
8	2.49	-2×6.12	-2×6.42

从表中所列数据看出,对于四价正离子(如 Si^{+4})来说,若配位体负离子是一价时(如 F^-),以配位数为6(SiF_6) $^{--}$ 时的能量为最低(-2×7.02)。(SiF_6) $^{--}$ 就是这种结构。若配位体负离子为二价时(如 O^{--}),则以配位数为4时的势能为最低。如 $(\text{SiO}_4)^{-4}$ 就是这种结构。由此亦可理解为什么 $(\text{SiF}_6)^{--}$ 及 $(\text{SiO}_4)^{-4}$ 中有不同配位数的原因。

用类似的方法可计算出不同正价的中心离子最可能的配位数;

表 11-4

中心正离子价数	1	2	3	4	5	6	7	8
一价负离子的最可能配位数	2	3~4	4~6	6	6(或8)	8	8	8
二价负离子的最可能配位数	1	2	3	4	4	4	6	6

表 11-4 所列的配位数值可从表 11-5 所列的络离子或分子获得引证。

表 11-5

中心正离子价数	1	2	3	4	5	6
一价负离子 X^-	$(AgX_2)^-$ $(CuX_2)^-$ $(AuX_2)^-$	$(MgF_4)^{--}$ $(AlF_4)^-$ $(ZnF_4)^{--}$ $(ZnF_3)^-$ $(CdF_4)^{--}$ $(CdF_3)^-$	$(BF_4)^-$ $(AsF_4)^-$ $(SbF_4)^-$ $(SbF_5)^{--}$ $(AlF_6)^{--}$ $(ScF_6)^{--}$ $(YF_6)^{--}$ $(VF_6)^{--}$ $(CrF_6)^{--}$	$(SiF_6)^-$ $(TiF_6)^{--}$ $(ZrF_6)^{--}$ $(ZrF_7)^{--}$ $(HfF_7)^{--}$ $(GeF_6)^{--}$ $(SnF_6)^{--}$	$(PF_6)^-$ $(AsF_6)^-$ $(SbF_6)^-$ $(VF_6)^-$ $(NbF_7)^{--}$ $(TaF_7)^{--}$ $(TaF_8)^{--}$	SF_6

11-2 二离子或分子间的排斥能

当二个分子(这里所指的分子包括孤立的原子及离子)互相接近到相当距离时(约数个分子直径的大小),分子间就有引力产生。同时,由于电子云间及二核间的相互排斥(当然其中要扣除一部分由于电子和另一核间的吸力所生的影响),在二分子间亦有斥力产生。在二分子距离不太近时,这种分子间的斥力是很小的,而是以分子间引力为主要表现。如果二个分子接近,到距离很小时,例如电子云范围发生重叠时,这种分子间的斥力就很大了,而且变得非常重要(可以大大超过平常分子间的引力)。所以二个离子靠拢时,这种电子云间的排斥能就不能忽略不计,其数值约占晶格能中的 10% 左右。上面曾说过这种排斥能 $V_{排斥}$ 是:

$$V_{排斥} = Ae^{-r/\rho}$$

这公式的量子力学依据已在 H_2 分子结构一节 (参见 § 6-1) 中说过, 当二个孤立的 H 原子 (在这里就是二个分子的意义) 靠近时, 不论它们是否化合, 都有一项能量的变化, 即库仑积分 Q .

$$E(\text{或 } H_{11}) = 2E_H + Q$$

$$Q = \frac{e^2}{R} - \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{ab}} \psi_a^2(2) d\tau_2$$

亦说过它包括的各项的意义: 第一项表示二核之间的排斥能; 第二项表示二电子云间的排斥能; 第三项表示这原子的电子和另一原子核间的吸引能。因为当二核相当接近时后一项的数值就少于头二项。故 Q 值始终是正的①, 亦即总的表现为排斥 (参见图 6-2), 若把 H 原子的波函数 ψ 代入

$$\psi_a(\text{或 } \psi_b) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

经计算结果, Q 为:

$$Q = \frac{e^2}{a_0} e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(\frac{a_0}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} \frac{R}{a_0} - \frac{1}{6} \frac{R^2}{a_0^2} \right)$$

[若用原子单位, 即 $a_0 = 1, e = 1$ 时, $Q = e^{-2R} \left(\frac{1}{R} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4} R - \frac{1}{6} R^2 \right)$]

当二个 H 原子接近到 R 很小时, Q 就约略可写成 (括弧内除第一项外都略去不计):

$$Q = \frac{e^2}{R} e^{-\frac{2R}{a_0}} \quad (11-14)$$

这表示二个孤立 H 原子接近时, 排斥能 Q 和二原子间距离 R 的关系。

当 R 极小时, 指数前 $\frac{1}{R}$ 一项才重要 (因 R 越小, 指数项就越接近 1), 在平衡距离左右, 指数项为最主要的。亦即可将指数前的系数当作常数看待。这样式 (11-14) 就转化为:

$$Q = b e^{-\frac{2R}{a_0}} \quad (11-15)$$

① 当核距不太小时, Q 亦会是负值。

这只是对于基态的二个 H 原子(1s)来说,若接近的不是二个 H 原子,而是二个复杂的原子,其有效核电荷是 O , 其外层价电子的主量子数为 n , 而价电子云认作为球形对称(如 ns 电子一样), 则根据斯雷脱的近似波函数

$$\psi = f(R)e^{-\frac{Or}{n}}$$

来计算,则得到的 Q 将是:

$$Q = Ae^{-\frac{2Orn}{na_0}} \quad (11-16)$$

若以

$$\rho = -\frac{na_0}{2O}$$

则

$$Q = Ae^{-R/\rho} \quad (11-17)$$

这里的 Q 就是上面离子键中所说电子云的排斥能 $V_{\text{排斥}}$, R 即是二个离子间的距离 r_0 , 故对二离子来说, 式(11-2)原则上可以表示二个原子, 或二个离子及二个分子互相接近时的排斥能。

理论同实验都表明 ρ 几乎是一常数, 对于各种惰性气体应用有效电荷 O 的数值, 根据式(11-16b)的计算, ρ 处在 $0.17 \sim 0.21 \text{ \AA}$ 之间, 而实验值大约为 $0.3 \sim 0.35 \text{ \AA}$ 。

对于晶格能的计算, 应用指数公式时, 结果较符合实验数据。

11-3 分子间的引力

分子间引力为气体能凝聚成液体的原因。液体的内压力、表面张力、蒸发热及物质的吸附能力常随分子间引力的增大而增加。在分子晶体(如有机化合物晶体 I_2 、黄磷等等)中维系分子在晶架上的力亦是分子间引力。就是在离子晶体中, 亦有分子间引力(此处的分子就指离子)存在。其能量有时可占总晶格能的 10% 左右。所以要预测或计算这些物质性质时, 常需估计分子间引力(亦即范德华引力)的大小。

分子间引力的来源有下面几种

11-3a 偶极间的静电力(亦称葛生力)

主要发生于极性分子之间。极性分子的偶极之间必存在互相吸引, 而同时使分子有定向排列的趋势。分子的偶极矩 μ 愈大,

吸引能越大。温度增高会降低分子定向排列的趋势。从而亦降低偶极间的吸引。此种静电力所产生的吸引能 E_k 为:

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{RT r^6} \quad (11-18)$$

其中 r 为分子间的距离。

11-3b 诱导力(亦称第拜力)

当体系中含有极性分子和非极性分子时, 极性分子的偶极矩 μ 势必使另一分子诱导极化, 而形成一瞬时偶极矩, 此二偶极又必发生吸引。此种作用称为诱导力。显然诱导作用的程度将随极性分子的偶极矩 μ 的大小而改变。另一分子的极化度 α 愈大, 此种诱导作用亦愈大。由于诱导作用而引起的吸引能 E_D 为:

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu}{r^6} \quad (11-19)$$

以上二种吸引能的关系式都可用经典力学推导得到, 我们这里不加讨论。总之, 它们的存在都需有永久偶极矩或极性分子, 这二种吸引能亦都与分子距离 r 的 6 次方成反比。

11-3c 色散力(亦称伦敦力)

当二个分子、原子或离子互相靠近时, 不论它们原来的电子云是否对称分布(即原来是否有偶极), 都会互相影响而变形。同时发生一种吸引力, 这种力称为色散力。色散力是一种量子力学的力。

由于色散力所产生的吸引能 E_L 近似地为:

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) \left(\frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \right) \quad (11-20)$$

其中 I_A 、 I_B 、 α_A 及 α_B 分别为分子(A)及分子(B)的电离能和极化度。若二分子属于同一种, 则

$$E_L = -\frac{3}{4} \alpha^2 I \times \frac{1}{r^6} \quad (11-21)$$

色散力大致可这样来理解: 即使原先各分子中的电子云的分布是对称的, 不显示永久偶极矩, 但这种对称的分布只是某段时间的统计平均值而已。但在某瞬间来说, 电子的分布并不见得均匀。

因而分子便可有瞬间偶极矩。伴随着这种周期性变化的偶极矩就会使相邻的分子极化，邻近分子的极化反过来又使瞬变偶极矩幅度加深。这样的反复作用便产生了较大的吸引力。

现在再来看二个独立的 H 原子互相靠近时的情形（但它们距离有几个原子单位的大小，还不能化合）。一个 H 原子有核 a ，电子(1)，其波函数为 $\psi_a(1)$ ；另一 H 原子有核 b ，电子(2)，其波函数为 $\psi_b(2)$ 。此二个独立 H 原子构成的体系，其薛定谔方程为：

$$H\psi = E\psi \quad (11-22)$$

其哈密顿算符 H 是：

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b1}} \right) + \left(-\frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \quad (11-23)$$

上式等号右边第一个括弧即原先未受外界影响的 H 原子 a （亦即未受摄动的 H 原子）的哈密顿算符 H_a 。中间一项是未受摄动的 H 原子 b 的哈密顿算符 H_b 。最末一项即是二 H 原子靠拢时互相影响而引起的哈密顿算符 H' ，这一项就可称为摄动。因而我们可将体系的哈密顿算符写成：

$$H = H_a + H_b + H' \quad (11-24)$$

其中

$$H' = -\frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \quad (11-25)$$

现在的目的就是要求出此已受摄动的体系之能量 E 和原来二个未受摄动的 H 原子的能量 E_H 二者相差就是要求的吸引能，求 E 则需解决此薛定谔方程：

$$(H_a + H_b + H')\psi = E\psi \quad (11-26)$$

式(11-26)是复杂体系的方程，解此方程常需用近似的方法。二个未受摄动的 H 原子（即完全独立远离，不受相互影响）所构成体系的 ψ_1 是已知的，它为：

$$\psi_1 = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (11-27)$$

现在稍受摄动。体系的 ψ 与 ψ_1 不会相差很大，可将 ψ_1 加一项或

几项校正项即可认作是 ψ , 即

$$\psi = \psi_1 + \lambda_1 \psi_2 \quad (11-28a)$$

或用

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (11-28b)$$

作为变分函数来求 E ,

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \int \psi H \psi d\tau \quad (11-29)$$

如何选择一个较好的 ψ_2 呢? 在未选择 ψ_2 之前先将 H' 这项算符简化, 其方法如下: 以二核各作为坐标的原点, (1)(2) 二电子的坐标各为 x_1, y_1, z_1 及 x_2, y_2, z_2 , 并把 ab 方向作为 z 轴.

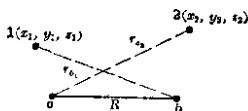


图 11-2

则 $r_{ab} = R$

$$\left. \begin{aligned} r_{12} &= \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2 - R)^2} \\ r_{a1} &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (R + z_1)^2} \\ r_{b1} &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2} \end{aligned} \right\} \quad (11-30)$$

或

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R \sqrt{1 + \frac{\{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)\}}{R^2}}} \quad (11-31)$$

$$\frac{1}{r_{a1}} = \frac{1}{R \sqrt{1 + \frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + 2Rz_1}{R^2}}} \quad (11-32)$$

$$\frac{1}{r_{b1}} = \frac{1}{R \sqrt{1 + \frac{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 - 2Rz_1}{R^2}}} \quad (11-33)$$

将这些公式以级数形式展开, 如

$$\frac{1}{\sqrt{1+\epsilon}} = 1 - \frac{\epsilon}{2} + \frac{3}{8}\epsilon^2 + \dots,$$

将 $\left(\frac{x_1}{R}\right)^4$ 、 $\left(\frac{y_1}{R}\right)^4 \dots$ 等次要的项数略去不计(因为二原子相距很远, 即 $R \gg x_1$ 、 $R \gg y_1$ 、 $R \gg z_1 \dots$, 意即电子云的范围远较核距 R 为小), 则得到:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 - 2(z_1 - z_2)^2 - 2R(z_1 - z_2)}{2R^2} \right] \quad (11-34)$$

$$\frac{1}{r_{a_2}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{x_2^2 + y_2^2 - 2z_2^2 + 2Rz_2}{2R^2} \right] \quad (11-35)$$

$$\frac{1}{r_{b_1}} = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{x_1^2 + y_1^2 - 2z_1^2 - 2Rz_1}{2R^2} \right] \quad (11-36)$$

再将 $\frac{1}{R}$ 、 $\frac{1}{r_{12}}$ 、 $\frac{1}{r_{a_1}}$ 及 $\frac{1}{r_{b_1}}$ 代入式(11-25)得到

$$H' = \frac{e^2}{R^3} [x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \quad (11-37)$$

这是一个平常表示偶极与偶极作用的式子。这启发我们不妨以 $[x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \psi_1 / a_0^2$ 作为变分函数 $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ 中的 ψ_2 , 然后再用式(11-28b)代入 $E = \int \psi H \psi d\tau$ 一式, 求出长期方程(参见§6-2)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (11-38)$$

或

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0 \quad (11-39)$$

从积分求得:

$$\left. \begin{aligned} H_{11} &= \int \psi_1 H \psi_1 d\tau - \frac{e^2}{a_0} \\ H_{12} &= \int \psi_1 H \psi_2 d\tau = \frac{6e^2 a_0^2}{R^3} \\ H_{22} &= \int \psi_2 H \psi_2 d\tau = 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-40)$$

$$\left. \begin{aligned} S_{12} &= \int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0 \\ S_{11} &= 1 \\ S_{22} &= 6 \end{aligned} \right\}$$

因而知

$$\left(-\frac{e^2}{a_0} - E\right)(-6E) - \left(\frac{6e^2 a_0^5}{R^3}\right)^2 = 0 \quad (11-41)$$

解此方程, 取其 E 为较小的一个解:

$$E = -\frac{e^2}{a_0} - \frac{6e^2 a_0^5}{R^3} \quad (11-42)$$

因为氢原子的能量 $E_H = -\frac{e^2}{2a_0}$ ($E_H = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2}$, 而 $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$)

所以式(11-42)第一项即表示二个未受影响时的 H 原子能量; 第二项即是相互吸引能, 即

$$\text{吸引能} = -\frac{6e^2 a_0^5}{R^3} \quad (11-43)$$

从这里可以看出色散能亦是和二原子或二分子之间的距离的 6 次方成反比。这点和葛生能及第拜能相似。

分子或原子等的极化度 α 约与它半径 r 的三次方成正比, 即 $\alpha \propto r^3$, α 约为:

$$\alpha = \frac{4}{3\sqrt{3}} r^3 \quad (11-44)$$

对 H 原子来说, 它的平均半径 r 为:

$$r = \sqrt{3} a_0 \quad (11-45)$$

这样

$$\alpha = 4a_0^3 \quad (11-46)$$

我们又知 H 原子(基态)的电离势 I 的绝对值, 即 $E_H = \frac{e^2}{2a_0} = I$,

将 α 及 I 值代入吸引能公式, 即可得到:

$$E_L = -\frac{3}{4} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \left(\frac{16a_0^6}{R^3} \right) = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{R^3} \quad (11-47)$$

这公式原则上亦可适用于其他的原子及分子。

伦敦曾证明若二个分子或原子并非等同时, 则吸引能 E_L 为:

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \quad (11-48)$$

其中 I_A 、 α_A 是 A 分子的第一电离势及极化度； I_B 及 α_B 是 B 分子的第一电离势及极化度。

色散力计算举例

KF 晶体是 NaCl 类型。每离子相邻的异性离子相距 $R_0 = 2.67 \text{ \AA}$ 时有 6 个，相距 $\sqrt{3} R_0$ 处又有 8 个……，同性离子间最近距离为 $\sqrt{2} R_0$ 有 12 个，再远一些的有 6 个（相距为 $2R_0$ ）。 K^+ 的 $\alpha = 0.88 \times 10^{-24}$ ，电离势 $I_{K^+} = 50 \times 10^{-12}$ 尔格； F^- 的极化度 $\alpha = 1.05 \times 10^{-24}$ ，电离势 $I_{F^-} = 6.5 \times 10^{-12}$ 尔格。

对于异性离子间的伦敦能 E_{+-} ，为：

$$E_{+-} = -\frac{3}{2} \frac{50 \times 10^{-12} \times 6.5 \times 10^{-12}}{50 \times 10^{-12} + 6.5 \times 10^{-12}} \frac{0.88 \times 10^{-24} \times 1.05 \times 10^{-24}}{R_0^6} \\ \times \left(6 + \frac{8}{(\sqrt{3})^6} + \dots \right) = -8.0 \times 10^{-60} \times 6.6 \times \frac{1}{R_0^6} \text{ 尔格同}$$

性离子间的伦敦能 $E_{++} + E_{--}$ ，为：

$$E_{++} + E_{--} = -\frac{3}{4} \frac{1}{R_0^6} \frac{50 \times 10^{-12} \times (0.88 \times 10^{-24})^2}{1} \\ \times \left(\frac{12}{(\sqrt{2})^6} + \frac{6}{2^6} + \dots \right) - \frac{3}{4} \frac{1}{R_0^6} \times 6.5 \times 10^{-12} \\ \times (1.05 \times 10^{-24})^2 \times \left(\frac{12}{(\sqrt{2})^6} + \frac{6}{2^6} + \dots \right) \\ = -\frac{1}{R_0^6} (29 \times 10^{-60} + 5.4 \times 10^{-60}) \times 1.807 \text{ 尔格}$$

故总的伦敦能 $= E_{+-} + E_{++} + E_{--} = -0.23 \times 10^{-12}$ 尔格，相当于 -3.3 千卡/克分子。约占总晶格能 192 千卡中的 2%。

对于极化度很大的离子，如 $AgCl$ 、 $TlBr$ 等，此等能量就不能忽视，应用同样方法计算得到伦敦能分别为 29.2 及 27.8 千卡/克分子，而它们的总晶格能只是 205 及 165 千卡/克分子。

11-3d 选择性分子间引力

迄今物质的吸附、色谱分离、溶解度及沸点等性质尚不能用已知的分子间引力及氢键等完满阐述及预测。其原因是在许多物质

之间,还相当普遍地存在着一种分子间作用力的新形式(虽然其本质相同)称为选择性分子间引力,亦即分子中集团与集团之间的作用力。用聚乙二醇为固定相对 $C_6H_6Cl_6$ 的几种异构体进行色谱分离时,可发现有趣现象:即对聚乙二醇这种强极性物质,偶极矩为零的 β 异构体的作用力却大大超过极性很强的 γ 异构体(偶极矩 $\mu=2.8$)和 α 异构体($\mu=2.12$)。偶极定向力,与诱导力,无疑应该是 γ 、 α 大于 β ,而这些异构体的色散力亦近似相等。此外,又如 δ 体的偶极矩($\mu=2.17$)小于 γ 体(二者的熔点相近),虽 δ 体的定向力与诱导力小于 γ 体,但内酮,乙醚、乙醇、乙酸乙酯对 δ 体的溶解度都大大超过 γ 体。如此种种反常事实,在以前一直都无法解释。现在已可确定除上述三种分子间力以外,还有选择性分子间引力——即集团与集团间的力在起作用。是由于 β - $C_6H_6Cl_6$ 、 δ - $C_6H_6Cl_6$ 中含有 2 组三 H 原子集团及 6 组双 H 原子集团,而 α 、 γ 体上则只含有 5 组双 H 集团而无三 H 集团。如下图所示。

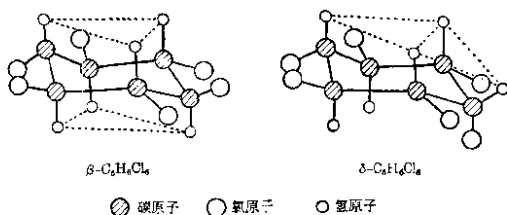


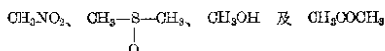
图 11-3 六六六的 β 及 δ 体的结构示意图

β 与 δ 体和聚乙二醇、 CH_3COCH_3 等分子接近时,由于后者的氧原子(稍带负电)可以靠近并落入前者三 H 原子集团(稍带正电)或双 H 集团的势阱,从而表现出很大的吸引能。

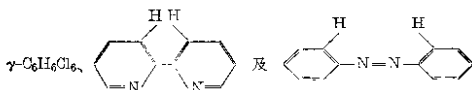
考虑了这种集团间作用力后,不仅可解释了上述的反常现象,并可把 $C_6H_6Cl_6$ 5 种异构体在 30 余种不同溶剂中的溶解度数据大小加以合理的阐明。

这种集团与集团间的作用力实际上是普遍地以各种程度存在

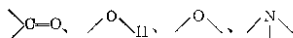
于各种物质之间，只是未被人们注意而已。现在初步知道集团至少可分为正电集团，负电集团及正负电荷共同构成的正负集团等几类。属于正电荷集团的有三 H 集团、双 H 集团及多 H 集团等等。三聚乙醛， β - $C_6H_5Cl_6$ 等中含有三 H 集团，



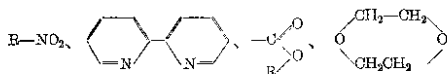
等中含有甲基式的三 H 集团，



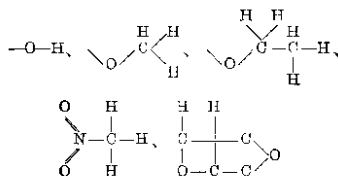
等分子中均含有双 H 集团。负电集团除熟知的一些官能团如



等外，



等分子中均含有双负电荷集团。而



等都是正负电荷集团，大多以多正一负（如 $\begin{smallmatrix} + \\ + \\ - \end{smallmatrix}$ ）等形式为更重要。

与偶极定向力，诱导力及色散力不同，这种集团与集团之间的力有它自己的特点。

(1) 虽然这种力的根源可以是正负电荷间的静电引力，但集团之间的作用能决非单个原子上电荷间作用能的总和。例如三 H 集团与 $\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ 之间的作用能大大超过单 H^{+} 原子作用能的三

倍, 同样双 H 集团对 >C=O 的作用能亦比二个单 H 作用能的总和大得多。

其原因是这样: 当 >C=O 负端接近另一分子上单个 $\text{H}^{+\delta}$ 原子(若它们在空间不构成合适位置的集团)后, 其可继续运动而离开 $\text{H}^{+\delta}$ 的自由度(或方向)是 5 个, 所以停留的时间短, 离开的机会大。但当 >C=O 分子接近含三 H 原子集团的分子并落入三 H 集团的势阱后, 它运动而离开方向只有一个(即倒退方向)或二个(看 H 原子间的距离及分布而不同)。



亦即离开三 H 集团的运动自由度是 1 或 2。显然它们接触与停留的时间就长得多了。而实际表现出来的二个分子间的作用能不过是各时间、各间隔距离下作用能的统计平均值。二个分子靠近阶段停留时间越长, 其显示的作用能当然越大。就因为这个原因, 若三 H 集团上的正电荷颇大时(虽尚不足使 H 原子与另外分子上的 O、N 等原子形成氢键), 这集团与另一分子的作用能甚至可以超过 H 键强度, 我们在色谱实验中遇到很多这种事实。

(2) 集团之间的作用力往往有高度的选择性。亦即二个集团的空间结构及电荷分布互相适应时就可表现出颇大的吸引能。若不适应, 虽有集团存在, 其作用力亦甚微小而分子间的作用就完全依赖于平常三种力了。所以这种力不是由分子的偶极矩, 极化度这些普通性质所决定, 而是主要决定于这些分子内是否有某些集团存在, 以及集团上电荷大小, 还决定于二个分子上集团间彼此适应的程度。它是一种有选择性的作用力, 它与平常的定向力、诱导力和色散力不同, 对空间结构非常敏感。例如有突出负电荷的 >C=O 对三 H 集团或双 H 集团有很好的空间适应及电荷适应

性,故显示很大的作用能,但若以 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ 代替 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{—O}$, 因 O 原子较不突出,空间适应性差了一些,作用能就降低许多。

看来,若对这种力加以重视及深入研究,很有可能对物质的许多重要性质如吸附力,溶解度,浓溶液的性质,溶媒化以及溶剂或介质对反应速度的影响等较复杂的问题,获得进一步的阐明^①。这对色谱分离分析固定相的选择,萃取溶媒的选用以及溶剂对反应速度的影响和预测均属重要。对于这些与工农业生产上实际问题密切相关的理论发展,亦可能就是因为以往对这种力的认识很少而受到很大限制。现在对这种力的研究与认识虽只初步,但已颇显成效。今后尚需科学工作者对它进行广泛而深入的研究,或可取得理论及应用上的重大发展^②。

① 金永木,金松寿,杭州大学学报,第4期,87(1979)。

② 许承威,金松寿,杭州大学学报,第4期,66(1979)。

第十二章

络合物中的化学键及配位键理论

12-1 络合物中的化学键

络合物系由中心原子或离子与配位体构成。不论此络合物或络离子中的化学键是何性质，中心原子或离子或多或少都有接受电子的趋势。而配位体在若干程度上，在形成化学键的过程中，是给出电子。所以这类化学键常称为配键。配键的理论有好几种，下面将分别加以讨论。不管此等理论有何分歧，但必须能够合理地解释下列一些络合物的结构及性质：(1)为什么不同的络合物或络离子有不同的配位数；(2)即使有相同的配位数，它们的构型为什么倾向于某种空间结构；(3)如何解释不同络合物的热力学稳定性；(4)为什么不同络合物有不同的动力学活性；(5)合理解释磁性、光谱及其他物理性质等等。因此在未讨论配位键理论以前，先将络合物的这些性质及结构作一事实的概括，可作为考证理论的初步依据。

大多数络离子的配位数为6或4，而其他配位数亦是常见的。在有些络离子中，配位数可高到10。现将一些除4及6以外配位数的络合物列于表12-1，以供参考。

金属离子的配位数亦与配位体的种类有关。例如 Fe^{+++} 对 F^- 及 CN^- 来说，形成配位数等于6的络离子 $(\text{FeF}_6)^{---}$ 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ 。但对于 Cl^- ，只形成配位数4的络离子 $(\text{FeCl}_4)^-$ 。许多离子对同一种配位体虽亦能形成几种配位数的化合物，但其中一种常较稳定。例如 $(\text{HgCl}_4)^{-}$ 的生成常数 $K_1=7.15$ [即 $\text{Hg}^{++} + \text{Cl}^- = (\text{HgCl})^+$, $K_1 = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{++}][\text{Cl}^-}]}$], $K_2=6.9$, $[(\text{HgCl})^+ + \text{Cl}^- = \text{HgCl}_2]$ ，这二值相差不大，但 $K_3=1.0$, $K_4=0.7$ 表示配位数在3及4时就不稳定。

表 12-1 配位数除 6 及 4 以外的络合物

配位数	络 合 物	结 构
2	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	线 型
3	$\text{Cu}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}$, $\text{Ag}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}$, $\text{Au}(\text{R}_3\text{P})_2\text{I}$ $\text{Cu}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}$, $\text{Ag}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}$, $\text{Au}(\text{R}_3\text{As})_2\text{I}$	平 面 或 许 平 面 型
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{M}(\text{terpy})\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Cu}$, Zn , Cd) $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{DMG})_2\text{Br}_2$, $\text{Ni}(\text{tas})\text{Cl}_2$ $\text{M}(\text{das})_2\text{I}$ ($\text{M}=\text{Ni}^{++}$, Pd^{++} , Au^{++}) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{+}$ $\text{V}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Cl}_3$, $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Cl}_2$	三 角 双 锥 四 角 锥 四 角 锥 未 知 未 知
7	$(\text{ZrF}_7)^{3-}$ $(\text{NbF}_7)^{3-}$, $(\text{TaF}_7)^{3-}$	五 角 双 锥 面 心 三 角 棱 柱
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ $(\text{TaF}_8)^{3-}$ $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Hf , Th , U) $\text{fM}(\text{aeoc})_4]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Ce , Th , Hf , U , Po)	十 二 面 体 四 方 反 棱 柱 未 知 未 知
9	$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	面 心 三 角 棱 柱
10	$\text{Cd}[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{X}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}[\text{W}(\text{CN})_8\text{X}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{X}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2[\text{W}(\text{CN})_8\text{X}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{F}_2\text{O}$, NH_3 , N_2H_4)	未 知

注: $\text{terpy}=2,2',2''\text{-terpyridine}$ (三吡啶基)

$\text{DMG}=\text{dimethyl-glyoximate}$ 离子

$\text{tas}=(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$

$\text{das}=\text{o-phenylenebis (dimethylarsine)}$

$\text{aeoc}=\text{acetylacetonate}$ 离子

总之, 配位数的多少与金属离子及配位体的离子价、极化度、半径大小及形成 π 键的能力都有关系。

12-1a 立体结构

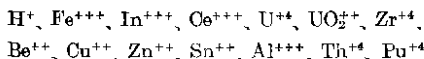
配位数为 6 的络离子常呈八面体的结构, 很少有其他的构型。配位数为 4 的络离子却常有二类结构: 一类是平面正方形结构, 过渡元素的络离子大都是这样; 另一类是四面体结构, 例如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Be^{++} 、 Zn^{++} 、 Cd^{++} 、 Hg^{++} 、 B^{+++} 、 Al^{+++} 。除 $(\text{FeCl}_4)^-$ 、

$(\text{CoCl}_4)^{--}$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{CrO}_4)^{--}$ 、 $(\text{MnO}_4)^{--}$ 等少数例子是四面体结构外，过渡金属很少形成四面体结构的络合物。其他配位数的络合物结构在表 12-1 中有一些示例。

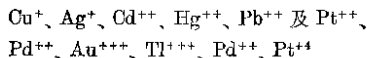
12-1b 热力学稳定性

络合物的稳定性可用它的不稳定常数或生成常数(后者是前者的倒数)来表示。不稳定常数愈小，则此络合物的稳定性愈大。这常数的大小决定于解离过程的 ΔH 及 $T\Delta S$ 。而这些数值的大小，尤其是 ΔH ，又与金属离子和配位体的种类和结构有关。

金属离子可分为过渡元素离子及非过渡元素离子，亦可按外层电子壳结构分为惰性元素结构的离子及非惰性结构的离子，亦可按照金属卤素络离子在水溶液中的相对稳定性，分为如下二类：第一类是氟络离子的稳定性大于氯、溴、碘络离子，属于这类的金属离子有：



第二类则相反，氟络离子的稳定性不及其他卤素络离子，属于这类的金属离子有：

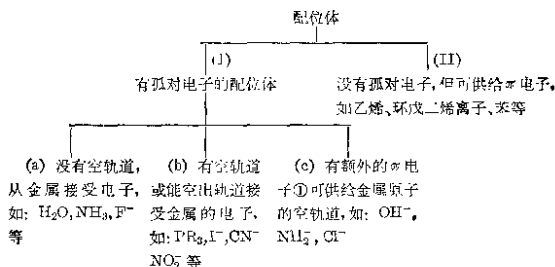


这两类元素在周期表中右边的分界线是 Cu-Zn 、 Zn-Cd 、 Cd-In 、 In-Tl 及 Sn-Pb 。但在周期表中左方的分界线并不清楚，但 Fe 肯定在第一类，而铂属元素或许是第二类。

配位体的普遍作用是供电子给金属离子。有许多是供给孤对电子，有许多配位体虽没有孤对电子，但能供给它们 π 键上的 π 电子，如乙烯等等。某些配位体在一定程度上又能和中心离子构成 π 键。因而配位体可以分作如表 12-2 所列的几类。

一般说来，金属离子的电荷越大，半径越小，则对电子的亲合力以及络离子的稳定度也就越大。许多有关稳定度数据、金属电离势、(电荷)²/离子半径及金属负电性的关系，曾有许多研究者加以综合。碱金属形成络合物的趋势最小，而很易极化的过渡元素

表 12-2



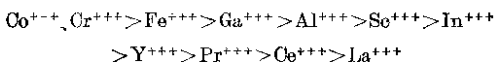
金属离子有最大的趋势。

二价离子的相对稳定性一般有如下次序: $Pt^{++} > Pd^{++} > Hg^{++} > UO_2^{++} > Be^{++} > Cu^{++} > Ni^{++} > Co^{++} > Pb^{++} > Zn^{++} > Cd^{++} > Fe^{++} > Mn^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Ba^{++}$ 。表现最显明的是第一过渡元素离子, 不论是何种配位体, 其稳定性次序几乎总是这样: $Mn^{++}(3d^5) < Fe^{++}(3d^6) < Co^{++}(3d^7) < Ni^{++}(3d^8) < Cu^{++}(3d^9) > Zn(3d^{10})$, 很少例外。

单价及三价离子络离子的系统研究比较少, 单价络离子的稳定性大概是这样:



三价络离子(如 acetylacetonate)的稳定性次序大概如下:



对于同族过渡元素, 稳定性常随原子量的增大而增加。例如对 Ni、Pd、Pt 来说, Pt 的络合物最稳定, Pd 的次之, Ni 络合物的稳定性最小。

配位体性质对络合物稳定性的影响要看配位体的盐基性; 螯形效应; 空间效应; 共轭效应; 配位原子的性质等等。

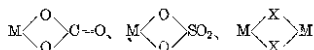
最重要的因素无疑是配位体的盐基性。因为配位体的盐基性

① 指会形成 π 键。

越大, 对 H^+ 的亲合力越大。亦可想象它对金属离子的亲合力就越大。不过金属离子的结构比 H^+ 复杂得多, 二者终究是有许多不同之处。并且盐基性大小本身亦是一种综合的因素, 它包含许多结构因素在内。

当其他条件相同时, 螯形络合物常有较高的稳定性。金属离子和乙烯基二胺 ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) 的络离子常比氨络离子为稳定, 例如 $Cu(NH_3)_2^{2+}$ 的总生成常数 $K=11.9$, 而 $Cu^{2+}(en)_2^{2+}$ (en 即 $NH_2CH_2CH_2NH_2$, 下同) 的 $K=20.0$ 。有许多定量数据可表明: 每一配位体对中心金属离子的结合点数目越大, 形成的络离子就愈稳定。亦就是每配位体的螯齿数越多, 越易稳定。若有二齿即可螯住中心离子形成一个螯形环, 若每配位体含有三个螯齿, 则一个配位体可形成二个螯形环。因而亦可说每配位体能形成的螯环数越多, 络合物常有较高的稳定性。现代分析及生产上用得很多的氨羧络合剂就是根据这种原理而设计制造的。它们与不易形成络合物的碱土金属亦能生成很稳定的络离子。EDTA 即是氨羧络合剂的重要例子。螯形效应一方面是由于熵变有利 (即在生成络合物过程中, ΔS 的降低, 螯形配位体较小, 而非螯形配位体较大), 亦即是说需较少分子数 (如配位体) 的反应物形成络合物的几率要比需较多反应分子数的情形为大。另一方面螯形效应亦会影响 ΔH , 尤其会增加过渡元素络离子的稳定性^①。

对于大多数脂肪族螯形配位体, 以五原子螯形环为较稳定, 而芳香族螯形配位体则以形成六原子环为较稳定。这或许在六元环中的共轭效应较大。对于脂肪胺类, 五元环上二相邻的 NH_2 上的 H 原子之相互作用较少。除五元环及六元环以外, 四元环络合物亦是常见的, 如

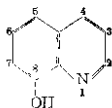


($X=OH^-$ 、 NH_2^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 及 CO) 等配位体。

在考虑络合物稳定性时, 当需考虑配位体间的空间阻碍。数

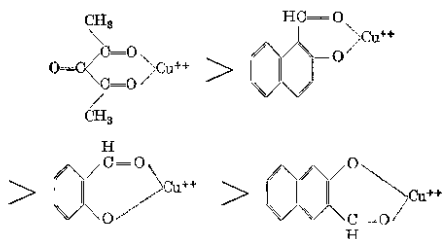
① 在许多内络合物中, 常产生或加强了共轭体系。

个很大体积的配位体要与中心离子结合, 会发生空间阻碍。配位体中螯齿相邻处若存在大基团时, 亦会引起空间阻碍。例如 8 羟基喹啉



若在其位置 2 处有取代基就会降低 Cu^{++} 络合物的稳定性。不适宜的键角亦会引起角张力, 例如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络离子为直线型结构亦即有 180° 的键角。而 $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ 由于螯环的存在, 要维持 180° 的键角就有很大的张力。所以在这种情形下, 形成螯环不一定有利。

络合物若是一个共轭体系, 则可增加它的稳定性。共轭作用越大, 稳定性亦越大。例如下面一组 Cu^{++} 络合物的稳定性次序为:



(这些分子式中只写了一个螯环作为示意。)在这些螯环中, 键的级数分别为 2、1.67、1.5 及 1.33^① (参见 § 9-5)。它们共轭作用的大小次序亦是这样, 这和稳定性降低的次序是一致的。

影响络合物稳定性的另一重要因素是配位原子的结构与性质。例如似惰性气体结构的离子对氧原子(有较高负电性)要比对氮原子(孤对电子较易极化)有较大的亲和力, 而非惰性结构类型

① Calvin & Wilson, J. A. C. S. **67**, 2003 (1945), 这里指 $\text{C}=\text{O}$ 键的级数。

的金属离子则相反。

有空轨道的配位体，如 CN^- 、 CO 、 C_2H_4 、 NO_2^- 、 R_3P 、 R_3As 、 R_2S 、 R_2Se 及 R_2Te 等——一般来说主要有 d 电子的过渡元素金属形成稳定的络合物，这主要是由于形成 π 键或大 π 键（参见 § 7-6）。 R_3N 没有空轨道，故不与过渡金属形成稳定络合物。

12-1c 络合物的动力学稳定性

动力学惰性和热力学稳定性必须加以区别。虽然热力学稳定的络合物亦常呈现惰性而不易反应，而一般不稳定的络合物反应较快，但二者并不常是一致的。例如 $[\text{Ni}(\text{ON})_4]^{--}$ ， $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{--}$ 都是很稳定的络合物，它们的不稳定常数分别为 10^{-22} 及 10^{-42} ，但和带有标志原子的 CN^- 交换反应速度极快，在 3~5 分钟内，于室温下可完成 90%。而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ ($K=10^{-37}$) 在 77 小时中反应进程少于 5%。又如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 在酸溶液中是完全热力学不稳定的（要分解成 NH_4^+ 及 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{+++}$ 或 NH_4^+ 、 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ 及 N_2 ），但此络合物有足够的惰性，在酸溶液中可维持数星期而不变化。

根据交换反应的速率数据，对于动力学稳定性约有如下一些规律：

(1) 过渡金属络离子比类似的非过渡金属络离子富有惰性。例如 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{--}$ 表现为惰性，而 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{--}$ 却很活泼，在 35°C 时 20 秒内反应完全①。


(2) d^3 、 d^6 及 d^8 的金属离子之络离子是最惰性的体系。

表 12-3

金 属 离 子	反 应 速 度
d^3 V^{++} 、 Cr^{+++}	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ 28~58 小时 (转化 50%) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{--}$ 24 天 (转化 50%)
d^6 Fe^{++} 、 Co^{+++} 、 Ir^{+++}	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 6 天 (50°C) (<5%) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{--}$ 8 天 (<5%)
d^8 Ni^{++} 、 Pd^{++} 、 Pt^{++} 、 Au^{+++}	$(\text{PtCl}_4)^{--}$ 14 小时 (转化 50%) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^-$ 7.2 小时 (转化 50%)

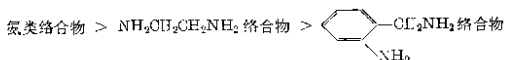
① 指交换反应。

例如 Cr^{+++} 及 Co^{+++} 的一般络离子均不活泼，同时 Ni^{++} 的络离子亦没有 Cu^{++} 活泼，这是因它们的 d 电子数不同。

(3) 铂金属离子的络合物没有同族 Fe 、 Co 、 Ni 的络合物活泼。例如 $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{++}$ (Phen 指 ) 在酸中分解，而 $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{++}$ 及 $[\text{Os}(\text{Phen})_3]^{++}$ 可以经耐浓 HCl 的沸液而不分解。

(4) 对同一金属离子，较低电场强度的配位体(如 NH_3 、卤素等)所构成的络离子，比高电场强度配位体(如 CN^-)的络离子较为活泼，这亦可从表 12-3 中示例看出。不过 $(\text{PtX}_4)^{-}$ 为相反 $[(\text{PtCN}_4)]^{-}$ 的交换反应半衰期约为 1 分钟， $(\text{PtBr}_4)^{-}$ 为 6 分钟， $(\text{PtI}_4)^{-}$ 为 4 分钟]。

(5) 配位体的螯齿性越大，络合物越不活泼。如下列 Cu^{++} 络合物的活泼性即是。



(6) 较高配位数的络合物比相当的低配位数络合物不活泼。例如 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 及 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{--}$ 在 2 分钟内转化 95% 以上(指交换反应)、而配位数为 6 及 8 时则一般都很不活泼。

(7) 若其他条件相仿则中心离子的正电荷越大，反应速度越慢。例如 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ 的交换速度比 $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{--}$ 慢，前者半衰期约为 25 分~40 小时，后者则可在 1 分钟内基本完成。

上面所述的络合物配位数、络合物空间结构、热力学及动力学稳定的规律及磁性、光谱等等都需正确的配位键理论加以阐明。

12-2 配位键理论

络合物中的配位键大约可分为电价配键及共价配键二类。含电负性很大的 F 、 O 等原子的配位体，如在 F^- 络合物、水化物等中主要为电价配键。而 CN^- 、 CO 、 NO_2^- 等负电性较低的配位体所形

成的络合物中主要是共价配键。这样的分类只是二个极端，但对上述一些典型的络合物来说基本上是正确的。然而在大多数络合物中，究竟是共价性质还是电价性质占主要地位，并不很易搞清。常常既可用共价键的理论亦可用电价理论来加以解释。这亦常需看那一种的定量处理较为成功。例如：若将极性配键基本上看作共价键来处理，就需适当考虑极性的影响，鲍林等提出的电子配对法就是这样。亦可将极性配键基本上看作是离子键来处理，同时适当考虑极化的影响，这就是配价键的静电理论。再补充以近年发展的晶体场理论，静电理论对多数极性键的定量处理最为成功而简单，这方面为其他理论所不及。从理论的基础及完善性来说，配位键理论中当以分子轨道法为最佳。它不仅适合极性键，实际上它亦包括了纯共价键及纯电价键二个极端情形在内。兹将这三个理论在配位键中的应用进行简单介绍。

12-2a 配位键的电子配对理论

(1) 中心金属原子与离子必须有等子配位体数目的空轨道，以接受配位体的孤对电子或 π 电子，形成配位共价键。亦即与配位体的轨道重迭。

(2) 若中心原子或离子没有足够的空轨道，只要在能量有利的条件下，亦将调整其电子的排布，空出适当的轨道以接受电子。

(3) 为着体系的能量达到最低使络合物有足够的稳定性，二轨道必须有最大的角度方向的重迭。对于给电子性很弱的配位体，或元素负电性很高的配位体，如 F^- 、 H_2O 等，不能满足电子云的有效重迭，所以只能形成电价键。对于强给电子性的配位体如 ON^- 等，则形成共价键。

(4) 为着成键能力较大，中心原子或离子的空轨道常以杂化轨道来作用。配位体的数目与杂化轨道的种类及数目相适应。比较 sp 、 \dots 、 d^2sp^3 等杂化轨道的成键能力 f 可知，以 d^2sp^3 的成键能力($f=2.92$)为较大，所以最常见的络合物的配位数为6。

配位体在空间的排布根据这理论必须和杂化轨道间的夹角相适应。因而配位数为6的结构(d^2sp^3)是八面体，配位数为4的结构

有二种：一种为 sp^3 的，是四面体结构；另一种为 dsp^2 的，是平面四方结构等等。非过渡元素离子没有空 d 轨道，因而只用 sp^3 杂化轨道。而所形成的四面体络合物因成键能力不及平面四方络离子 dsp^2 ，故非过渡元素络合物的稳定性较差。例如 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{--}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 、 $(\text{ZnCl}_4)^{--}$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{--}$ 、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 、 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{--}$ 及 (HgI_4) 等比 Ni^{++} 、 Cu^{++} 等相应的络合物不稳定。

表 12-4

轨 道 科 类	成 键 能 力 (f)	构 型
sp	1.93	直 线
sp^2	1.99	三 角
sp^3	2.00	四 面 体
dsp^2	2.69	平面四方形
dsP^3 sp^3d^2	...	三角双锥
d^2sp^2 sp^3d	...	四方角锥体
d^2sp^3	2.92	八 面 体

(5) 中心离子在形成络合物后，使用轨道状况的假定需与磁学性质相符合。一般情况 d 、 s 、 p 轨道的杂化常使用内层 d 电子（如 $3d$ ）和 $4s$ 、 $4p$ 轨道杂化。因为它们的能量间相差较小，容易杂化，并且杂化轨道能量较低。为腾出空轨道， d 电子（原先是根据洪特原理排布）常需重新排布，而有一部分配对，因而引起磁矩的改变。这常被作为形成共价配键的一个证据。络合物中未配对的电子数少于自由离子，这样的络合物称为自旋配对过的络合物。若磁矩并未改变，则不能肯定就是电价配键。例如 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{COCH}_3)_3]^{+++}$ 的磁矩与 Fe^{+++} 相同，但从挥发性及在有机溶媒中的溶解度来看，此络合物应属于共价配键。现在认为在此等络合物中， Fe^{+++} 所用的杂化轨道是由外层 d 轨道和 s 、 p 杂化而成，即 $4s$ 、 $4p$ 及 $4d$ 的杂化轨道，可用 sp^3d^2 表示之。因内层 d 电子的排布未曾改变，故磁性和 Fe^{+++} 相同。这等轨道 sp^3d^2 相对子 d^2sp^3 来说，称为“外轨道”，有较高的能阶，因而这

表 12-5

d 电子数	离子种类	络 离 子	配	键	轨	态
0	$\text{Cr}^{+6}, \text{Mo}^{+6}$	$(\text{CrO}_4)^{--}, (\text{MoO}_4)^{--}$	d^0s	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	$3d \quad 4s \quad 4p$
	$\text{Nb}^{+5}, \text{Ta}^{+5}$	$(\text{NbF}_7)^{--}, (\text{TaF}_7)^{--}$	$f^0s^0p^2$ 或 d^0p^2	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	
		$(\text{TaF}_5)^{--}$	d^0f^2	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	
	Os^{+8}	OsF_8	$d^0s^0f^2$	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	
	Ta^{+5}	TaF_5	$d^0s^0p^3$	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	
	P^{+5}	PO_5	或 d^0sp^3	$\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$	$\boxed{\text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}}$	

(续表)

d 电子数	离子种类	络离子	配键轨道
1	W^{+5}, Mo^{+5} V^{+4}, Nb^{+4}	$[Mo(CN)_6]^{--}, [W(CN)_6]^{--}$	$d^4s^2p^3$
	W^{+4}, Mo^{+4} $Ru^{+6}, Os^{+6}, V^{+++}$	$[Mo(CN)_6]^{-4}, [W(CN)_6]^{-4}$ $[V(NH_3)_6]^{+++}$	$d^4s^2p^3$
3	$Cr^{+++}, Mo^{+++}, W^{+++}$ Mn^{+4}, V^{++}	$[Cr(CN)_6]^{---}$ $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ $[Cr(NH_3)_6]^{+++}$	$d^2s^2p^3$
		电价	
4		$[Cr(CN)_6]^{-4}$ $[Mn(CN)_6]^{---}$ $[Cr(H_2O)_6]^{++}$ $[Mn(H_2O)_6]^{+++}$	$d^2s^2p^3$
	Cr^{++}, Mn^{+++}		电价

(续表)

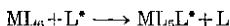
d 电子数	离子种类	络离子	配键轨道
5	Fe^{+++} 、 Mn^{++}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$	$d^5 sp^3$
		$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{-4}$	电价
		$(\text{FeF}_6)^{---}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]^{+++}$	$d^5 sp^3$
6	Fe^{++} 、 Co^{+++} 、 Pt^{++4} 、 Pd^{++4}	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{---}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{---}$ $(\text{PtCl}_6)^-$ $(\text{PdCl}_6)^{---}$ $(\text{CoF}_6)^{---}$ $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	$d^2 sp^3$
			电价
			电价
7	Co^{++} 、 Ni^{+++}	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-4}$	$d^2 sp^3$
		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{++}$	电价

(续表)

d 电子数	离子种类	络离子	配键轨道
8	Ni ⁺⁺	[Ni(CN) ₄] ²⁻	
	Pd ⁺⁺ Au ⁺⁺	[Pd(NH ₃) ₄] ⁺⁺ (PdCl ₄) ²⁻ (AuCl ₄) ⁻ [Ni(NH ₃) ₄] ⁺⁺ [Ni(NH ₃) ₆] ⁺⁺ [Ni(H ₂ O) ₆] ⁺⁺	
9	Cu ⁺⁺	[Cu(CN) ₄] ²⁻	
	Ag ⁺⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ⁺⁺ (CuCl ₄) ²⁻ [Cu(H ₂ O) ₄] ⁺⁺	
10	Cu ⁺	[Cu(CN) ₄] ²⁻	
	Ag ⁺	[Ag(CN) ₂] ⁻	
	Zn ⁺⁺	(HgI ₄) ²⁻	
	Hg ⁺⁺ Cd ⁺⁺	[Cd(CN) ₄] ²⁻ [Cd(NH ₃) ₄] ⁺⁺	

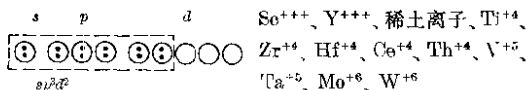
络合物的稳定性较差。现将一些含不同数目 d 电子的过渡金属络合物中所使用轨道的情形, 及一些性质列于表 12-5 以供比较。

电子配对理论对络离子的动力学稳定性可这样解释: 当络离子 ML_6 与其他配位体发生取代或交换反应时:

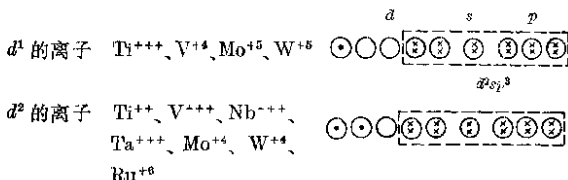


若旧键 $M-L$ 较易断裂, 或新键 $M-L^*$ 较易形成, 均有利于反应的进行。因而认为动力学活泼的络合物有二类:

(1) 外轨道络合物 (即 sp^3d^2 等络离子): 所使用的 d 轨道与 s, p 有相同的主量子数。这理论认为外轨道的价键是不牢固的, 容易断裂, 所以较活泼。这样就解释了非过渡元素络离子的活泼性常较过渡元素的为大。



(2) 有空 d 轨道的内轨道络合物: 虽然其所用杂化轨道如 d^2sp^3 中的 d 轨道是内层, 形成的价键较牢固, 但由于中心离子尚保留有空的 d 轨道, 如:



可以在反应过程中接受来攻击的配位体之孤对电子, 有利于新键的形成, 从而促进了反应。所以 d^1, d^2 的络离子很活泼。但当有三个 d 电子时, 则没有空 d 轨道, 因而就没有这种能量上的利益。所以 d^3 的络离子是相当惰性的, 这就解释了 Mo^{+5} 及 W^{+5} 络合物的活泼性大于 Mo^{+++} 及 W^{+++} 的络合物, 如 $[W(CN)_6]^{-5}$ 的半衰期为 500 天; V^{+++} 络合物活泼, 而 V^{++} 络合物呈现惰性。

根据这理论 $d^4 \sim d^9$ 的络合物都是不活泼的, 如 $[Cr(CN)_6]^{-4}$

(d^4)、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d^4)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (d^5)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (d^6)等等。因为这些 d 轨道中最少有着一个电子, 这些均和事实大致相符。

这理论有一定缺点, 首先是外轨道的价键一定比内轨道的价键较弱的说法并不可靠。而需看中心离子的电荷大小, 例如随着中心离子电荷的增大, 价键强度可从 $(\text{AlF}_6)^{3-} \rightarrow (\text{SiF}_6)^{2-} \rightarrow (\text{PF}_6)^{-} \rightarrow \text{SF}_6$ 增到很大 (SF_6 是一个极稳定的分子)。而这些分子按这理论都属于外轨道价键。因而用这理论来说明 Al^{+++} 、 Ti^{+4} 、 Nb^{+5} 、 W^{+6} 络合物的活泼性就欠合理。其次是这理论解释内轨道络合物的相对稳定性时, 只能定性地大概地说明。一些问题, 如它只能说明 d^1 、 d^2 络合物较活泼, 但不能预测那一个更活泼。它只能预测 d^3 、 d^4 、... 等络合物不活泼, 但不能预测 d^5 及 d^8 那一个较惰性。对于这一些, 下面所要讨论的晶体场理论比电子配对理论更为有效。

12-2b 配键的静电理论

Van Arkel, DeBoer^① 及 Garrick^② 等发展了库塞尔理论, 解释了络合物中的配价键。只需知道中心离子半径, 电荷, 配位体的偶极矩, 电荷, 极化度及大小等数据, 即可用简单的位能计算来求得结合能、最适宜的配位数及空间构型。Garrick 曾计算 BF_3 、 CrF_3 、 TiF_4 、 SnF_4 、 BCl_3 、 AlCl_3 、 SiCl_4 、 TiCl_4 及 SnCl_4 等气态分子的生成能, 并准确到实验值的 6% 以内。静电理论不适用于最典型的共价键如 CF_4 、 OCl_4 及 PCl_5 等分子, 但它可适用于 BCl_3 、 SiCl_4 、 SnCl_4 等确有些出人意料之外。而从这些分子的一切物理性质来看无疑应是极性共价键。实际上除了金属碳化物, 金属乙炔类等络合物外, 在络离子中的配键大都是极性键。在定量处理方面, 静电理论可说是目前配键理论中最简单有效而成功的一种。

此种静电理论对于简单离子的应用已在 § 11-1 中讨论过。

① Van Arkel & Deboer, Rec. trav. Chim, **47**, 533 (1928).

② Garrick, Phil. Mag. (a) **9**, 131 (1930); (b) **10**, 71, 76 (1930) **11**, 741 (1931) **14**, 914 (1932).

它亦可以满足解释配位数的多少, 例如有 $(\text{AlF}_6)^{3-}$ 及 $(\text{AlCl}_4)^-$ 的存在, 而没有 $(\text{AlCl}_6)^{3-}$ 。这主要由于 Cl^- 半径比 F^- 大, 它们要同时与半径小的 Al^{3+} 紧密接触, 必将引起 Cl^- 离子间的较大排斥能, 而使络离子不稳定。

在络合物中, 配位体在大多数情况下常不是简单离子, 而是偶极。例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的结构, 如图 12-1 所示。假设中心离子的电荷为 q , 半径为 r_1 (可用 Goldschmidt 的晶体离子半径, 例如 Fe^{2+} 的 $r_1 = 0.83 \text{ \AA}$), 配位体的半径为 r_2 (例如从冰中测定 H_2O 分子半径为 1.38 \AA), NH_3 分子半径可用 1.40 \AA), 则中心离子与配位体中心距离

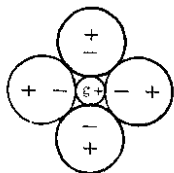


图 12-1

(纸面上下各有一水分子没有绘出)

$r = r_1 + r_2$ 。若配位体的永久偶极矩为 μ_0 (例如 H_2O 为 $1.85D$), 极化度为 α (如 H_2O 的极化度为 1.48 \AA^3), 配位体在中心离子及其他配位体所构成的电场强度 E 下的诱导偶极矩为 μ_i (例如 H_2O 分子在 Fe^{2+} 下的 $\mu_i = 1.74D$), 则可根据简单的推导得到如下位能关系式①:

$$V = -\frac{6q(\mu_0 + \mu_i)}{r^2} + \frac{6(1.19)(\mu_0 + \mu_i)^2}{r^3} + \frac{6\mu_i^2}{2\alpha} + \frac{6B}{r^5} \quad (12-1)$$

其中第一项是离子与偶极间的吸引能; 第二项是偶极与偶极间的排斥能; 第三项是产生诱导偶极矩时所需消耗的能量; 最后一项是中心离子和 6 个配位体间的电子云排斥能。 B 是常数, 只要将 V 对 r 微分, 并令 $dV/dr = 0$ (当 $r =$ 平衡距离 $r_1 + r_2$ 时), 即可将 B 消去。

应用这关系式时, 需用 μ_i 的数值。 μ_i 可从 E 及 α 求得, 即 $\mu_i = \alpha E$, 而电场强度 E 为:

$$E = \frac{q}{r^2} - \frac{2.37(\mu_0 + \mu_i)}{r^3} \quad (12-2)$$

其中第一项是由于中心离子所贡献, 而第二项是由于其他 5 个配

① Fred Basolo, Mechanism of Inorganic reactions (1958).

体所贡献。将 $E = \frac{\mu_i}{\alpha}$ 代入, 得到:

$$\mu_i = \frac{\alpha \left(\frac{q}{r^2} - \frac{2.37\mu_0}{r^3} \right)}{(1 + 2.37\alpha/r^3)} \quad (12-3)$$

将式(12-3)代入式(12-1), 得到:

$$V = 6 \left[\frac{-\frac{\mu_0 q}{r^2} - \frac{q^2 \alpha}{2r^4} + \frac{2.37\mu_0^2}{2r^3}}{(1 + 2.37\alpha/r^3)} \right] + \frac{6B}{r^9} \quad (12-4)$$

将式(12-4)微分, 并令 $dV/dr = 0$, 以消去 B , 最后得到:

$$V = \frac{6 \left\{ -\frac{7\mu_0 q}{9r^7} - \frac{5q^2 \alpha}{18r^5} + \frac{2.37\mu_0^2}{3r^3} - \frac{19\mu_0 q \alpha}{18r^5} - \frac{4(2.37)q^2 \alpha}{9r^3} + \frac{(2.37)^2 \alpha \mu_0^2}{2r^6} \right\}}{(1 + 2.37\alpha/r^3)^2} \quad (12-5)$$

对于其他配位数的络合物, 亦可得到类似的关系式。只需将另一配位数数值代替数值 6, 及另计算出的几何因子代替 2.37 即可。

今将一些络合物中配价键键能的计算值与实验值比较如下:

表 12-6 配价键键能 $[M^{m+}(g) + nL(g) \rightarrow ML_n^{m+}(g)]$

络 合 物	每键的键能 (千卡)		经过晶体力场理论校正过的键能计算值
	计 算 值	实 验 值	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$	50	58	52
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$	109	116	109
$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	13	16	13
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$	111	122	120
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	86	89	86
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	117	134	125
$(\text{AlF}_6)^{---}$	212	233	212
CrCl_2	244	272	255
CrCl_3	378	413	392
CrI_3	225	248	235

上述简单的静电理论对 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ 及 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$ 的计算, 它们有相近的键能及稳定性。同样预测 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 及

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ 亦有相同的稳定性。事实上 Co^{+++} 及 Cr^{+++} 的络合物较 Fe^{+++} 的络合为稳定。这非简单静电理论所能解释。此外对为什么有四方平面结构而配位数为 4 的络离子存在？为什么电荷相同，而半径较大的第二、第三长周期过渡元素的络合物反较第一周期的为较稳定等问题，不能用静电理论来解释。

12-2c 晶体力场理论

Bethe^①首先提出对于静电理论需加以晶体力场影响的校正。Schlapp, Penney^②及 Van Vleck^③将此理论应用于过渡金属离子的磁性研究。最近又用它来解释可见光区域内络合物的 $d-d$ 光谱。Orgel^④又用此来说明过渡元素络合物的相对稳定性。

晶体力场理论的要点是，在气态金属离子中原先能阶相同的五个简并态的 d 轨道，在一定对称性的晶体力场下，能阶就发生分裂。亦就是说某几个 d 轨道能阶比原先较低，另几个比原先较高。这理论首先在晶体离子键中提出，故有这名称。对于络合物来说，这理论同样适用。不过在络合物中，晶体力场是指以一定对称性分布的配位体（由于它的电荷或偶极）对中心离子所施的力场而已。亦就是说中心离子的 d 轨道能阶在配位体力场的作用下，能阶发生分裂。朝向力场（即配位体）方向分布的轨道能阶，将比远离电场方向的轨道能阶高。这主要由于接近配位体的 d 电子和配位体的负电荷或偶极的相斥作用较大的缘故。例如在八面体结构的 6 个配位体力场下，分布在配位体方向的 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 二轨道的能阶，就比距配位体较远的 d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 三轨道的能阶高。在平面四方形络合物中，四个配位体分布在 XY 平面上的 X 及 Y 二轴方向，因而距配位体最近的 $d_{x^2-y^2}$ 能阶最高，距离较远的 d_{xy} 能阶次之，相距最远的 d_{z^2} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 最低。在四面体络合物中，距配位体最近的是 d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} （参见图 2-8），所以它们的能阶最高。

① Bethe, Ann Physik [5], 3, 133 (1929).

② Phys. Rev. 42, 666 (1932).

③ Theory of electric. & Magnetic Susceptibilities (1932).

④ J. Chem. Soc. 4756 (1952).

而 d_{x^2} 及 $d_{x^2-y^2}$ 的能阶较低，现将 5 个 d 轨道在不同对称性力场下能阶分裂的情形表示在图 12-2 中。在力场方向由于电子间排斥能较大，势将降低中心离子对配位体的吸引能，因而亦可认为在力场方向分布的 d 轨道比其他方向的轨道有较大的屏蔽作用，亦就是说在应用静电理论处理络合物时必须考虑这种不同程度的屏蔽作用

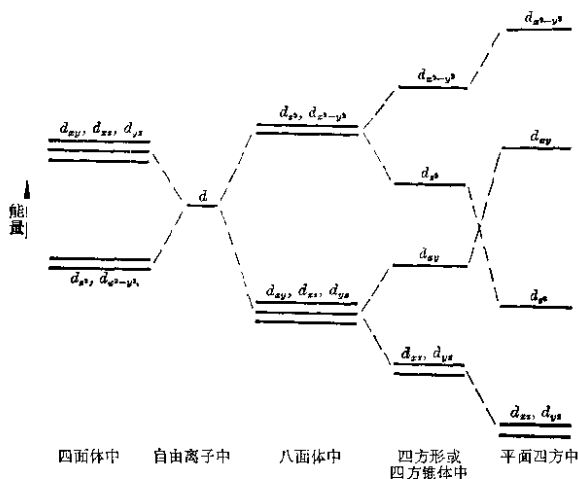


图 12-2 d 轨道能阶在晶体力场中的分裂

由于能阶的分裂及差异， d 电子的纳入便有次序及偏向。先纳入低能阶轨道，然后看另一能阶与它差别的高低程度及电子配对时所需消耗能量的大小，比较起来何者有利，以决定其次电子是纳入较高能阶，还是再纳入低能阶轨道，且将电子配对起来。若能阶差别小，而电子配对所需能量大，则在低能级轨道未完全充满前就会有一部分未配对电子配入较高能阶，而呈现一定的顺磁性。例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 中的 6 个 d 电子就是这样配布，在最低能

阶 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 中纳入 4 个，在较高能阶 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 中各纳入一个，磁矩为 $4.90\mu_0$ (玻尔磁子)。若能阶差别很大，而电子配对时所需能量较小，则 d 电子将优先在低能阶轨道中充满及配对。而在充满以前不会落入较高能阶。例如 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的 6 个 d 电子即是用来完全充满 d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 三个低能阶轨道，而呈现反磁性。

d_{xy} 及 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能阶的差别可从络合物的吸收光谱估计得到，亦可用量子力学的摄动理论 (参见十四章) 加以计算。对于配位体相同的八面体络合物，此能阶的差别 ΔE (或用 $10D_q$ 来表示) ①

对于球形离子配位体，

$$\Delta E \text{ 或 } 10D_q \approx \frac{5eq\bar{a}^4}{3r^5} \quad (12-6)$$

对于偶极配位体，

$$\Delta E \text{ 或 } 10D_q \approx \frac{5e\mu\bar{a}^4}{r^6} \quad (12-7)$$

其中 e 是电子电荷， q 是一个配位体之电荷， μ 是一个配位体之偶极矩， r 是金属离子中心到配位体中心的距离， \bar{a}^4 是 d 轨道半径四次方的平均值。从式 (12-6) 及 (12-7) 看出配位体的偶极矩 μ 或 q 越大，能阶差别 $10D_q$ 值亦越大。比较二价的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 及三价的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，由于 \bar{a}^4 及 r^6 值的同时缩小 (d 轨道半径缩小，离子半径亦缩小，与配位体的距离 r 亦缩小)，故 \bar{a}^4/r^6 的数值变化不大。但无疑配位体 H_2O 在三价金属离子下有较大的诱导偶极，故在 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 中能阶差别 $10D_q$ 值较 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中为大。应用摄动理论，同样可以计算其他结构中能阶的差别 $10D_q$ 值。

5 个 d 轨道能阶在配位体影响下发生分裂及差异，若有 5 个 d 电子要纳入轨道，它们将优先占据低能阶。这样，电子配布的能量就要比此 5 d 电子均等分布在 5 d 轨道上时的能量为低。

① Van Vleck, J. Chem. Phys. 7, 72 (1939); Folder Physica 9, 709 (1942).

若以均等分布时的能量作为零, 则前一种有偏向的分布相对来说就放出较多的能量, 而使体系较为稳定。这结合能的增加值称为晶体力场稳定能(今用 C. F. S. E. 表示之)。这项能量当然决定于能阶差别值 $10D_q$ 值的大小, 及电子的分布情况。在正八面体络合物中, 有 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 及 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 二种能阶(图 12-4), 它们间能阶相差 $10D_q$ 值。为以后计算 C. F. S. E. 便利起见, 我们可认为 d_{z^2} (或 $d_{x^2-y^2}$) 的高能阶轨道能量为 $+6D_q$, 而低能阶 d_{xy} 等的轨道能量为 $-4D_q$ 。二者相差 $10D_q$ 。5 个 d 电子均等分布时, 在低能阶的有二个(d_{xy} 及 d_{yz}), 在高能阶的有三个(d_{xz} 、 d_{yz} 及 d_{z^2}), 在低能阶的有三个(d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz}), 则

$$\text{C. F. S. E.} = 2 \times (6D_q) + 3 \times (-4D_q) = 0$$

这就是计算时的参考零点。今若有 3 个 d 电子(如 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 络合中), 它们将优先纳入 d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 低能阶轨道, 高能阶轨道全空。则

$$\text{C. F. S. E.} = 3 \times (-4D_q) = -12D_q$$

而有 5 d 电子的 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 其中 5 个 d 电子作均等的分布, C. F. S. E. = 0, 故 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 较 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 远为稳定。

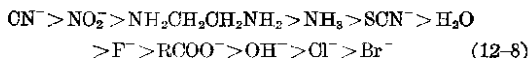
我们可用同样的方法指定其他结构中各轨道能阶的能量。例如在四面体结构中, 最高能阶有三个(d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz}), 低能阶有二个(d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 参见图 12-2)。二种能阶相差 $4.45D_q$ (相对于八面体 $10D_q$ 来说), 则可指定 d_{xy} 等高能阶轨道能量为 $1.78D_q$, 低能阶轨道能量为 $-2.67D_q$ 。这样在均等分布时 C. F. S. E. = $3 \times 1.78D_q + 2 \times (-2.67D_q) = 0$ 。今将各种结构络合物中各轨道能量列于表 12-7。

要预测络合物的稳定性, 一方面可先根据静电理论计算其结合能, 另一方面再加以 C. F. S. E. 的校正。在比较类似的过渡元素络合物性质时, 尤其需考虑此晶体力场稳定能。要计算这项能量, 须确定 d 电子在这些轨道中如何分布。这又需知道它们能阶的差值(对于八面体来说, 即是 $10D_q$ 值)。不同 d 轨道能量的差值一方面决定于配位体的空间排列, 一方面又决定于配位体的种类或力场的大小。亦即 D_q 的数值和配位体的种类有关。各种配位

表 12-7 在不同对称力场下 d 轨道能阶差 (D_q)

配位数	结 构	d_{xy}, d_{yz}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
1	—	-3.14	5.14	-3.14	0.57	0.57
2	线 型	-6.28	10.28	-6.28	1.14	1.14
3	三 角	5.46	-3.21	5.46	-3.86	-3.86
4	四 面 体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	平面四方	12.28	-4.28	2.28	-5.14	5.14
5	三角双锥	-0.82	7.07	-0.82	-2.72	-2.72
5	四方角锥	9.14	0.86	-0.86	-4.57	-4.57
6	八 面 体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
7	五角双锥	2.82	4.93	2.82	-5.28	-5.28

体场场强度的大小次序或 D_q 值的大小从光谱数据得知为 (称为 Fajans-Tsuchida 次序):



在前面的一些可称为强场配位体, 后面的一些称为弱场配位体。 D_q 的大小决定于配位体的电荷、极化度 (较大的极化度会使配位体有着较大的诱导偶极) [参见式 (12-7)] 及 d 轨道的大小, 且与络合物中是否形成 π 键很有关系。若形成由中心离子供给电子的 π 键 (如 CN^- 、 NO_2^- 络合物中) (参见 § 7-6), 则将增大 D_q 值或力场强度。因可认为在这种情形下 d 轨道的半径较大, 而中心离子的电荷相对增多, 从而使配位体中产生较大的偶极, 若络合物中生成由配位体供给电子的 π 键 (如 OH^- 、 Cl^- 等络合物), 则由于相反的理由, 会使 D_q 值降低, 亦即降低配位体的力场强度或减少能阶的差值。由此可解释 OH^- 为什么较 H_2O 的力场弱。虽然从 OH^- 的电荷及极化度来看都较 H_2O 为大一些, 但在 OH^- 络合物中, 由于 OH^- 所送出一孤对 π 电子 (即供给 π 键的电子) 使距配位体较远的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} (指八面体而言) 低能阶轨道的能力有较大的升高, 从而减低了它们与高能阶轨道 $d_{x^2-y^2}$ 及 d_{z^2} 的差值 (即 $10D_q$ 值)。此外, D_q 值亦决定于中心离子的电荷及 d 电子的主量子数。中心离子价越高, 诱导偶极越大, 配位体的力场强度越大,

D_q 值亦越大, d 能级的分裂越显著。由于 $4d$ 及 $5d$ 的半径比 $3d$ 较大, 且中心离子的有效核电荷似乎亦较大一些, 故第二、第三长周期过渡元素络离子比第一长周期有较大的 D_q 值。

知道了 d 轨道能阶的差值高低及对于配对时所需消耗的能量 (从原子光谱求得第二、第三长周期元素电子配对所需能量较第一长周期元素为小), 即可确定电子纳入轨道的可能情形。在弱力场下, D_q 值较小, 电子的纳入次序和出自原子或离子中相仿, 即根据能阶高低及洪特原理排布, 而常有较多的未配对电子数。水合物、卤络合物、草酸盐络合物常是这种情形。

在强力场下, D_q 值较大。若电子配对能量不太大, 则电子优先在低轨道能阶中配对。氰络合物、乙烯二胺等络合物常是这样, 有着较少的未配对电子数。

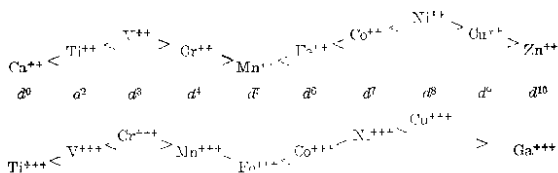
根据上面所述几点, 即可估计晶体力场稳定能 C. F. S. E., 例如对于八面体结构, 最低能阶有三个 (参见图 12-2) 含 1~3 个 d 电子的离子, 不论弱力场或强力场, 其 d 电子总是先分布在此等轨道内。而 C. F. S. E. 为 $1 \times (-4.00) \sim 3 \times (-4.00) D_q$ 。有 4 个 d 电子的离子, 如 Cr^{++} , Mn^{+++} , 在弱力场下, 第四个 d 电子纳入较高能阶 d_{xy} 或 $d_{x^2-y^2}$, C. F. S. E. $= 3 \times (-4.00 D_q) + (6.00 D_q) = -6.00 D_q$, 因而其稳定性反不如 d^3 的 V^{++} 、 Cr^{+++} 络合物。但在强力场下, 第四个 d 电子仍处在 d_{xy} 等低轨道, 其 C. F. S. E. $\approx 4 \times (-4.00) = -16.00 D_q$ 。因而此等强力场配位体的络合物比 d^3 的应有较大稳定性。现将如此方法计算的各种过渡元素的 C. F. S. E. 列于表 12-8 以供比较。

较仔细地核一次表 12-8 中所列的晶体力场稳定能数据, 再同时考虑静电结合能的大小, 就可得到如下一些推论:

(1) 对于弱力场配位体络合物, 不论是八面体或平面四方结构, 均以 $d^3(\text{V}^{++}, \text{Cr}^{+++})$ 及 $d^8(\text{Ni}^{++}, \text{Pd}^{++}, \text{Pt}^{++})$ 络合物有最大的稳定能 (四面体及五角双锥体例外)。而以 $d^0(\text{Ca}^{++}, \text{Sc}^{+++})$ 、 $d^5(\text{Mn}^{++}, \text{Fe}^{+++})$ 及 $d^{10}(\text{Zn}^{++}, \text{Ga}^{+++})$ 为最小。所以同价络离子的稳定性次序如下:

表 12-8 各种过渡元素络离子的晶体场稳定能 C. F. S. E. (D_q)

d 电子数	离子种类	弱 力 场					强 力 场				结构改变能量差值 ΔE			
		力 场					力 场				力 场			
		平面四方	四面体	四方角锥	五角双锥	平面四方	四面体	四方角锥	五角双锥	强方场	弱方场	四面体→四方角锥	四面体→五角双锥	弱方场
0	$\text{Ca}^{++}, \text{Sc}^{+++}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	$\text{Ti}^{+++}, \text{U}^{+4}$	-5.14	-2.67	-4	-4.57	5.14	-4	-4.57	-5.28	-0.57	-0.57	-0.57	-1.28	1.28
2	$\text{Ti}^{++}, \text{V}^{++}$	-10.28	-5.34	-8	-9.14	10.28	-8	-9.14	-10.56	1.14	-1.14	-1.14	-2.56	-2.56
3	$\text{V}^{++}, \text{Cr}^{+++}$	-14.56	-3.56	-12	-10.00	-7.74	-14.56	-12	-10.00	2.00	2.00	2.00	4.26	4.26
4	$\text{Cr}^{++}, \text{Mn}^{+++}$	-12.28	-1.78	-6	-9.14	-4.93	-19.70	-16	-14.57	1.43	-8.14	-8.14	2.96	1.07
5	$\text{Mn}^{++}, \text{Fe}^{+++}, \text{Os}^{+++}$	0	0	0	0	-24.84	-20	-19.14	-18.80	0.86	0	1.70	0	0
6	$\text{Fe}^{++}, \text{Co}^{+++}, \text{Ir}^{+++}$	-5.14	-2.67	-4	-4.57	-5.28	-29.12	-24	-15.48	4.00	0.57	0.57	8.52	1.28
7	$\text{Co}^{++}, \text{Ni}^{+++}, \text{Rh}^{+++}$	-10.28	-5.34	-8	-9.14	-10.56	-26.84	-18	-12.66	-1.14	-1.14	-1.14	5.34	-2.56
8	$\text{Ni}^{++}, \text{Pd}^{++}, \text{Pt}^{++}$	-14.56	-3.56	-12	-10.00	-7.74	-24.56	-12	-7.74	2.00	2.00	2.00	4.26	4.26
9	$\text{Cu}^{++}, \text{Ag}^{++}$	-12.28	-1.78	-6	-9.14	-4.93	-12.28	-6	-9.14	-3.14	-3.14	-3.14	1.07	1.07
10	$\text{Cu}^{+}, \text{Ag}^{+}, \text{Zn}^{++}$ $\text{Cd}^{++}, \text{Hg}^{+}, \text{Ga}^{+++}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



对于强力场配位络合物来说(如氰络合物)以 $d^6(\text{Fe}^{++}, \text{Co}^{+++})$ 为最稳定, $d^5(\text{Fe}^{+++}, \text{Mn}^{++})$ 及 $d^7(\text{Co}^{++})$ 等次之。例如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}(d^6)$ 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}(d^5)$ 的不稳定常数分别为 10^{-37} 及 10^{-44} (注意:三价及二价离子的 D_q 值是不同的,三价较大),而 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-}(d^8)$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{--}(d^4)$ 各为 10^{-22} 及 10^{-27} 。

(2) 在 § 11-1 中,曾讨论过络合物的配位数,对于中心离子电荷较高,配位体电荷较小的情形,常以配位数 6 的八面体结构有较大的结合能。这对弱晶体力场或力场稳定能近于零的情形大多如此。但若比较一下平面四方结构及八面体结构的稳定能,前者一般比后者大。因而对 d^7 、 d^8 、 d^9 等过渡元素来说(尤其是有强力场配位体的 d^8 类离子 Ni^{++} 、 Pd^{++} 等络合物,平面四方的 C. F. S. E. 比八面体大得多),形成配位数 4 的平面四方结构是可能的。

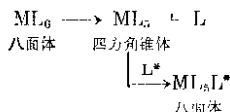
在 § 11-1 中已述及,为了减少配位体相互间的斥力,配位体在空间将作对称的分布,即作四面体结构。对于力场稳定能较小或零(如 d^5 的 Fe^{+++} , d^{10} 的 Zn^{++} 等)以及配位体较大的情况,确是这样。如 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 、 $(\text{AlCl}_4)^-$ 、 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 、 $(\text{HgI}_4)^{--}$ 、 $(\text{CrO}_4)^{--}$ 、 $(\text{MnO}_4)^-$ 及 $(\text{SO}_4)^{--}$ 等均是四面体结构。但比较 $d^9(\text{Cu}^{++})$ 、 $d^8(\text{Ni}^{++})$ 及 $d^4(\text{Cr}^{++}, \text{Mn}^{+++})$ 等络合物,其平面四方结构的稳定能 C. F. S. E. 远较四面体结构为大,因而亦常采取平面四方结构,如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 及 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ 等等。

从晶体力场稳定能来看,对于某些过渡元素形成配位数 7 及配位数 5 的络合物亦是可能的。例如 $d^7(\text{Co}^{+++})$ 的四方角锥(配位数为 5)的 C. F. S. E. 不仅本身数值较大,且亦比八面体结构大,

因而这类结构亦颇稳定。[Co(CN)₅]³⁻及Co(R₃As)₃I₂就是已知的例子。

(3) 晶体力场稳定能的大小,且需看 D_q 值的大小。极化度大的配位体,会有较大的诱导偶极,从而有较大的 D_q 值。因为NH₃及胺类的极化度,一般大于H₂O及含氧原子的配位体。所以前者的 D_q 值较大,后者较小。而过渡元素金属离子与较大 D_q 值的配位体结合,能获得较大的晶体力场稳定能。故它们较偏向于和氮原子的结合(与氧原子比较而言)。而非过渡元素离子如Al³⁺、Ga³⁺、稀土离子、Fe³⁺、Mn²⁺得不到这C. F. S. E.的益处,一般偏向与氧原子结合的趋势较大于氮原子。这些均与实验事实符合。但Cu⁺、Ag⁺、Au⁺、Cd²⁺、Zn²⁺及Hg²⁺这些离子(d^{10}),虽得不到力场稳定能的益处,可是对于和氮原子结合的偏向仍较大于氧原子。这因为除C. F. S. E.以外,还需考虑静电作用能。这些离子的 d^{10} 电子壳比主族非过渡元素的 s^2p^6 电子壳之屏蔽效应要少得多,因而它们的有效核电荷是很大的(这亦可从这金属的电离势很大一点看出),所以有很大的极化作用,因而对较易极化的NH₃及胺类可产生较大的诱导偶极,从而大大增加了离子偶极的静电结合能。此外,Cr³⁺及Co³⁺由于较大的C. F. S. E.均能与含氮配位体形成较稳定的络合物。但对于氮原子来说,Co³⁺的偏向较大于Cr³⁺。这可比较表12-8中所列强力场下(如NH₃),Co³⁺的C. F. S. E.为 $-24D_q$,而Cr³⁺只是 $-12D_q$ 来说明(指八面体结构);而在弱力场下(如H₂O),Co³⁺为 $-4D_q$,而Cr³⁺为 $-12D_q$,情形刚刚相反。

(4) 晶体力场理论亦能有效地解释络离子的动力学稳定性。在上面(§12-1c)曾说过,实验资料表明 d^3 (V³⁺、Cr³⁺), d^6 (Fe²⁺、Co³⁺、Ir³⁺)及 d^8 (Ni²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺等)的络合物是最惰性的体系。这亦可比较表12-8中所列最后四项数据来理解。络离子中配位体的取代及交换(如用含示踪原子的配位体交换)反应,其反应机理或是先解离出一个配位体,然后新的配位体结合上去。



或是新配位体先结合上去,使络离子变形成为五角双锥体(含 7 个配位体),然后再解离出原来的一个配位体。如



第一种机理的过渡状态是四方角锥体,第二种机理的过渡状态是五角双锥体。活化能约略可用过渡状态络合物与原先络合物的能量差值来表示。比较同价过渡元素离子(它们半径亦相仿)络合物的活泼性,只需比较晶体场稳定能改变对活化能的影响。从表 12-8 中 ΔE 数据可看出,无论以那一种机理反应,都以 d^3 、 d^8 (强力场配位体)及 d^8 的情形 ΔE 为最大。例如自八面体 \rightarrow 四方角锥体,在强力场配位体情形, d^2 络合物的 ΔE 为 $-1.14D_q$, d^4 的为 $1.43D_q$, 而 d^8 的 ΔE 为 $2.00D_q$ 。 ΔE 有较大的正值 $2.00D_q$, 表示在形成过渡状态络合物过程中,晶体场稳定能损失了 $2.00D_q$ 值,亦就是活化能需增加 $2.00D_q$ 值。所以 d^3 络合物比之 d^2 、 d^4 等等不活泼。 d^8 及 d^8 络合物惰性的原因亦可用此来理解。并且可以确定其活泼性次序是 $d^2(-1.14D_q) > d^4(1.43D_q) > d^3(2.00D_q) > d^8(4.00D_q)$ 。实验观察的次序一般确是这样,如 $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}(d^2) > [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}(d^4) > [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}(d^3) > [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}(d^8)$; 而 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}(d^4) > [\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}(d^3) > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(d^6)$; $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}(d^2) > [\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}(d^3)$ 。此外 $d^9(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ir}^{3+})$ 的强力场配位体络合物的惰性亦是熟知的。

根据表 12-8 中 ΔE 数值,在强力场下, d^8 的活泼性应大于 d^6 。实验证明 $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ 的 2,2'-吡啶络合物比 $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ 的较活泼。

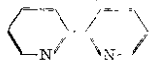
根据晶体场理论, d^8 络合物 (Ni^{2+}) 应较 $d^{10}(\text{Zn}^{2+})$ 、

$d^9(\text{Cu}^{++})$ 、 $d^7(\text{Co}^{++})$ 、 $d^5(\text{Mn}^{++})$ 为惰性。2, 2'-双吡啶, 乙烯基二胺络合物均是这样。 Ni^{++} 的 EDTA 的络合物亦较 Fe^{++} 及 Co^{++} 的不活泼。 Cd^{++} 、 Hg^{++} 、 Al^{+++} 、 Ga^{+++} 、 In^{+++} 、 Tl^{+++} 的络合物都很活泼。比较活泼性时, 常需考虑其他因素, 例如(离子价)²/离子半径的大小, 虽然 d^8 的 $\Delta E = 4.26D_q$, d^5 的 $\Delta E = 1.70D_q$ (指强力场下八面体向五角双锥体的过渡), 但三价离子不仅静电能较大, 且 D_q 值亦较大, 故 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(d^6)$ 反较 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}(d^8)$ 为惰性。同样理由, $\text{Rh}^{+++}(d^7)$ 、 $\text{Os}^{+++}(d^5)$ 的络合物亦是惰性的。中心离子的离子价影响亦可从下列络合物的活泼性大小次序看出: $(\text{AlF}_6)^{3-} > (\text{SiF}_6)^{2-} > (\text{PF}_6)^{-} > \text{SF}_6$ 。这些络合物的 C. F. S. E. 都等于零。此外对于双分子取代反应的机理来说, 若中心离子被许多配位体的螯环所包围时, 则可避免受其他配位物的侵袭, 而呈现出特别大的惰性。

(5) 晶体场理论对各种氧化态或离子价的稳定性亦可作出较合理的说明。例如平常三价钴的化合物及 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是不稳定的。而大多数情况, Co^{++} 很难氧化到 Co^{+++} 。但 Co^{++} 盐与 NH_3 及 NH_4Cl 一起溶于水时, 却能自动吸收空气中的 O_2 , 而形成 Co^{+++} 的络合物, 如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。这只需比较一下表12-8中所列八面体结构强力场下的晶体稳定能的大小即可理解。 $\text{Co}^{+++}(d^6)$ 的 C. F. S. E. = $-24D_q$ 。而 $\text{Co}^{++}(d^7)$ 的为 $-18D_q$ 。 Co^{+++} 在强力场配位体络合物中有较大的晶体场稳定能, 当可促进三价钴的稳定性。平常情况银离子以一价为稳定, 但因同样理由 $\text{Ag}^{++}(d^9)$ 可存在络合物中, 如 $\left[\text{Ag}\left(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\right)_2\right]^{2+}$ 即是。

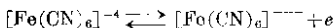
不同配位体对氧化电势的影响无论在理论上及实用上均有其重要意义。因为用来制备及分离化合物的氧化、还原反应大都在溶液中进行。而这些溶媒化的离子就是络合物的一种。要比较配位体种类对氧化电势的影响, 需考虑晶体场稳定能的大小, 及配位体是带电荷的还是中性配位体, 还需考虑离子价改变后, 对不同

配位体静电作用能的改变。现以 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化电势为例，如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + e$ 的标准氧化电势 $E^\circ = -0.77$ 伏，为比较的标准。若配位体改换成为力场强度较大的

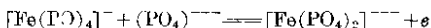


这时晶体力场稳定能 C. F. S. E. 就占主要因素，虽然从表 10-8 中数据可以看出， $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 不论是弱力场 (H_2O 为配位时) 及强力场 ($\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right)$), C. F. S. E. 的损失为 $4D_q(\text{Fe}^{2+})$ 为 $-4D_q$, Fe^{3+} 为 0, 若 Fe^{2+} 为 $-24D_q$, 则 Fe^{3+} 为 $-20D_q$, 但已知 $\left(\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right)$ 的 D_q 值远较 H_2O 为

大。故配位体从 H_2O 改换成 2,2'-双吡啶时，C. F. S. E. 的损失要较大一些。这即意味着 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的趋势降低了，氧化电势变成 -1.10 伏。若配位体改换成负离子，这时则主要需考虑负电荷的影响。由于配位体负电荷对电子的排斥，当有利于从中心离子失去电子，亦就是说会增大 Fe^{2+} 的氧化电势。如



的 $E^\circ = -0.33$ 伏，要比水合离子的氧化趋势较大；



反应中的 E° 亦增大了 (为 -0.61 伏)。

12-2d 配位场理论

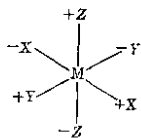
目前，研究络合物中化学键及性质的有力工具是配位场理论，实际上它是晶体力场理论与分子轨道理论的综合与杂化。因而亦有二者的优点。亦可认为配位场理论是晶体力场理论的发展与深化。并且，几乎晶体力场理论所推导的结果在配位场理论中亦大致有效。配位场理论与晶体力场理论的区别主要在于后者把络合物看作是中心离子与配位体间的静电引力构成。配位体本身虽可发生极化，但仍假定它们的电子运动很少受到中心离子的影响，亦就是说配位体的电子云不和中心金属离子的重迭和混杂。配位体的存在仅对中心离子起着提供静电力的作用，使金属离子的轨

道能阶发生分裂而已。配位场理论却认为配位体的作用不只单纯提供力场而且它的电子轨道亦和金属离子一块，用来形成整个络合物的分子轨道。在晶体力场理论处理方法中，大部分只用到对称性质而很少用到具体轨道函数及其特性，而在配位场理论处理方法中却需用到这些轨道函数了。

络合物的分子轨道 ψ 可认为是由中心离子的轨道函数 ϕ 及配位体的组轨函数 χ 的线性组合而成，即

$$\psi = \phi + \lambda \chi \quad (12-9)$$

今以第一周期过渡元素的八面体配位络合物为例。六个配位体处在 X 、 Y 、 Z 三轴方向。中心离子有 s 、 p_x 、 p_y 、 p_z 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 、 d_{z^2} 等 9 个轨道，要形成 σ 键，考虑它所要求的对称性， d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 是无法利用的，亦即是非成键的 d 轨道。因而能用来构成分子轨道的只有 ϕ_{4s} （属于全对称 A_{1g} ）、 $\phi_{3d_{z^2}}$ 、 $\phi_{3d_{x^2-y^2}}$ （双重退化性， E_g 对称群）及 ϕ_{4p_x} 、 ϕ_{4p_y} 、 ϕ_{4p_z} （三重退化性， T_{1u} 对称群）。



六个配位体所提供的 σ 轨道分别用 σ_x 、 σ_{-x} 、 σ_y 、 σ_{-y} 、 σ_z 及 σ_{-z} 分别表示之。由于要形成 σ 键时所需的对称性要求，亦常首先由它们的线性组合构成复合轨道 χ ，如

$$\chi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

今将这样组成的六个配位体的复合轨道（有不同的对称性）列于下表 12-9。对称性相同的金属原子轨道与配位体轨道构成络合物的分子轨道，这样就产生了六个成键轨道及六个反键合轨道，再加三个非成键轨道，总数仍是十五。现列于表 12-10。且可从变分法求出分子轨道函数中的参数 λ 及 λ' 值及相应的分子轨道能阶。现用图 12-3 示意如下：六个配位体供给的 12 个电子充填六个成键轨道（ $\psi_{A_{1g}}$ 、 $\psi_{T_{1u}}$ 、 ψ_{E_g} ），金属离子所有电子，按次序先充填非成键轨道 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} ，然后充填在反键合轨道 $\psi_{E_g}^*$ 、 $\psi_{A_{1g}}^*$ 及 $\psi_{T_{1u}}^*$ 上（当然充填时尚须考虑电子配对时的能量）。

表 12-9 组成正八面体络合物的轨道

对称群	金属原子轨道	复合配位体轨道
A_{1g}	ϕ_{4s}	$\chi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$
E_g	$\phi_{3d_{z^2}}$	$\chi_{E_g, z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$
	$\phi_{3d_{x^2-y^2}}$	$\chi_{E_g, x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$
T_{1u}	ϕ_{4p_x}	$\chi_{T_{1u}, x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_x - \sigma_{-x})$
	ϕ_{4p_y}	$\chi_{T_{1u}, y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_y - \sigma_{-y})$
	ϕ_{4p_z}	$\chi_{T_{1u}, z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_z - \sigma_{-z})$
T_{2g}	$\phi_{3d_{xy}}$	
	$\phi_{3d_{xz}}$	
	$\phi_{3d_{yz}}$	

表 12-10 正八面体络合物的分子轨道
(不考虑 σ 键)

对称群	成键轨道	非成键轨道	反键合轨道
A_{1g}	$\phi_{4s} + \lambda_1 \chi_{A_{1g}}$		$\chi_{A_{1g}} - \lambda'_1 \phi_{4s}$
T_{1u}	$\phi_{4p_x} + \lambda_2 \chi_{T_{1u}, x}$		$\chi_{T_{1u}, x} - \lambda'_2 \phi_{4p_x}$
	$\phi_{4p_y} + \lambda_2 \chi_{T_{1u}, y}$		$\chi_{T_{1u}, y} - \lambda'_2 \phi_{4p_y}$
	$\phi_{4p_z} + \lambda_2 \chi_{T_{1u}, z}$		$\chi_{T_{1u}, z} - \lambda'_2 \phi_{4p_z}$
E_g	$\phi_{3d_{z^2}} - \lambda_3 \chi_{E_g, z^2}$		$\chi_{E_g, z^2} - \lambda'_3 \phi_{3d_{z^2}}$
	$\phi_{3d_{x^2-y^2}} + \lambda_3 \chi_{E_g, x^2-y^2}$		$\chi_{E_g, x^2-y^2} - \lambda'_3 \phi_{3d_{x^2-y^2}}$
		$\phi_{3d_{xy}}$ $\phi_{3d_{xz}}$ $\phi_{3d_{yz}}$	

在晶体场理论中, d_{z^2} (或 $d_{x^2-y^2}$) 与 d_{xy} (或 d_{xz}, d_{yz}) 二能阶之差值用 $10D_q$ 来表示(见上节)。在这里显然 $10D_q$ 相当于反键合轨道 $\psi_{E_g}^*$ 与不成键轨道 d_{xy} (或 d_{xz}, d_{yz}) 二能阶间的差值(图 12-3)。

金属离子的 d 轨道与配合体轨道的重迭程度越大, 键合轨道 ψ_{E_g} 等的能阶越低, 反键合轨道 $\psi_{E_g}^*$ 的能阶越高, 则 $10D_q$ 值越大。

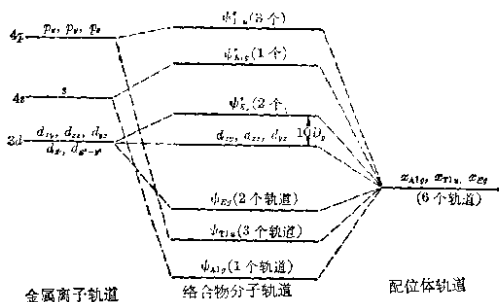


图 12-3 络合物分子轨道能阶

轨道重迭程度又决定于配位体原子的有效核电荷(数值越小,重迭越大)及金属离子的元素负电性(负电性越大,重迭亦越大)。因而同样可以解释 § 12-2c 所述的配位体的 Fajans-Tsuchida 光谱化学次序及 3d 过渡金属络合物稳定性次序(如 $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$)等等。

形式上看起来,许多结果与晶体场理论(离子键)相似,但配位场理论中的 $10D_q$ 值完全依赖于形成键的强度。有时配位体与金属离子间不只形成 σ 键,并且亦形成 π 键,亦可应用分子轨道法同样加以处理。如果有 π 键存在,则因 d_{xy} 、 d_{xz} 及 d_{yz} 等可参于 π 键,使 $10D_q$ 值进一步发生改变。

配位场理论,根据分子轨道函数,运用电子计算机可计算出 $10D_q$ 值^①。

关于 D_q (有时用 ΔE , 或 Δ 表示)值,对于各种络合物大致有如下的粗糙概括:

(1) 对绝大多数二价 $3d^n$ 离子的正八面体络合物, $10D_q$ 在 8,000 厘米⁻¹ 与 14,000 厘米⁻¹(23~40 千卡/克分子)之间。

(2) 三价 $3d^n$ 离子的络合物,比二价 $3d^n$ 离子络合物的 D_q 要大 40~80%。例如二价离子水化物, $10D_q$ 在 7,500~12,500

① Shulman and Sugano, phys. Rev. Lettlers, 7: 157 (1961)。

厘米⁻¹之间,而三价水化离子则在 13,500~21,000 厘米⁻¹之间.

(3) 与 $3d^n$ 络合物比较, $4d^n$ 要约大 45%, $5d^n$ 约大 75%.

(4) 对于一定金属离子,各种配位体的 D_q 的大小次序基本上可用 Fajans-Tsuchida 次序表示.

对于配位数为 4 的络合物,亦可用相仿的方法处理之.例如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ 四方平面络离子,可认为中心 Ni^{++} 离子使用了 $3d_{x^2-y^2}$ (伸长在 x 、 $-x$ 、 y 及 $-y$ 四个方向), $4s$ 、 $4p_x$ 及 $4p_y$ 四个原子轨道与四个配位体的 σ 轨道重迭而形成 4 个成键轨道及 4 个反键合轨道,而 d_{xz} 、 d_{xy} 、 d_{zx} 及 d_{yz} 4 个为非键合轨道(在这里指略去它们构成 π 键的作用而言).这样亦可得到一些与晶体场理论所获得的类似结果.

配位场理论很成功地解释了许多络合物的吸收光谱,因为在可见光及近紫外线范围的谱线相当于最高的已满轨道和最低空轨道间的能量差值,而这些可由配位场理论中求得.

它亦可较满意地解释及预测络合物的磁性.分子的磁性决定于电子在分子轨道中的分配情况.对于正八面体络合物,除成键的六个轨道充满外,金属离子的首先三个 d 电子无疑先均分在 3 个非键合轨道上.但第 4 个以后 d 电子的分布却有二种可能性,或分布在有较高能阶的反键合轨道上,这需要额外能量.或再分布在另一非键合轨道上与另一电子配对,但根据洪特原理,若每轨道上充填二个电子,即使配对仍需消耗能量.因此,就需这二方面的能量得失孰为有利. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+++}$ 与 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 均为 d^6 的络合物.前者因是三价离子,其 $10D_q$ (或 ΔE) 比较大,要把电子充填在反键合轨道 $\psi_{E_g}^*$ 上去需消耗较大能量,故 6 个电子均充填在 3 个非键合轨道中,并配对了,所以呈现反磁性.而 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 的 $10D_q$ 值较小,故在非键合轨道 d_{xy} 等未完全配对充满以前,已有一部分电子纳入 $\psi_{E_g}^*$ 而呈现顺磁性.此外 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ 虽亦为二价铁离子的络合物,但因是 CN^- 配位体的络合物,其 $10D_q$ 值要比水合物约大二倍左右,故它的 6 个 d 电子仍以充满非键合轨道为有利(见下图),而又呈现反磁性.

	非键合轨道			反键合轨道	磁矩(μ_0)
	d_{xz}	d_{yz}	d_{zx}	$\psi_{\pi_g}^*$ ($\psi_{\pi_g}^*$)'	
Fe^{2+}					4.90
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$					4.90
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$					0

配位场理论尚可解释及预测络合物的许多性质，如最佳配位数，立体化学，热力学性质及动力学稳定性等等。晶体场理论对这些问题的解决虽亦称满意，但对某些磁性实验及吸收光强度的解释则感困难，亦不能妥当地解释配位体的相对强度大小。关于有电子转移的激发及有 π 键形成时的情况则更无法处理了。配位场理论除有这方面的优点外，Owen 及 Stevens^① 且从 IrCl_6^- 的顺磁共振谱的超精细结构发现络合物中共价键存在的直接证据。这些引起磁性的电子是在整个络合物的分子轨道范围中运动。

12-3 络合物性质研究的应用

量子力学化学键理论的发展和近年现代物质结构的实验研究方法，为络合物的深入研究，提供了有利条件。它使人们能够初步说明络合物光谱、磁性等物理性质及反应活性与络合物结构的关系，络合物形成条件及价态稳定性等等关系。这些初步的了解使人们得以有目的地来进行一些探索，合成一些新的络合物，研究其结构及性能，为发展生产与技术服务。例如在激光技术方面，象 β -二酮铂就是可用来产生激光的铂系络合物。络合物的光学性质研究也有可能促进激光技术的发展。金属的分离和提取，无机高分子材料，染料、鞣革，化学分析方面的应用都和络合物性质和结构的研究密切相关。而这些研究反过来又促进了化学键理论的发展。过渡金属络合物催化剂就是在这样过程中发展起来的。

① Nature, 171, 835 (1956).

现在过渡金属络合物为基础的催化剂已广泛地应用在氧化、氢化、聚合、羧化等合成反应过程中。例如乙烯在钨络合物上氧化为乙醛，乙烯在齐格勒-纳塔型催化剂上的聚合。反应物分子由于和中心金属原子发生配位络合而活化。其催化效率决定于中心原子与各种配位体的共同协作。实践证明在很多反应中，对催化络合物选择适当的配位体往往可以调节催化反应的活性及选择性。例如用丙烯与 CO 合成正丁醛时，以往用羰基钴为催化剂，不仅副产品异丁醛很多且反应条件比较苛刻。用改变温度及压力的办法来增加得率，效果不大。但采用羰基钴和三烷基磷的络合物做催化剂后，就可显著地抑制副反应而提高正丁醛的得率。近年曾用四烷基二磷，二烷基氯磷及含砷配位体的络合催化剂都获得一定的效果。又如采用 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 作催化剂，实现了从甲醇及 CO 合成醋酸的新工艺，得率高达 99.5%，且可将操作压力从几百大气压降低到 7~28 大气压。不久前采用了铜基新型络合催化剂，可在低温度 (250°C) 及低压力 (50 大气压) 合成甲醇，取代了沿用 40 多年的 $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂高温高压下的流程。自 1965 年第一次制备成功分子 N_2 的钌金属络合物以来，许多国家都合成了多种过渡元素的 N_2 分子络合物，企图仿照生物固氮酶的作用，把它们用来在低温低压下合成氨。如有成效，则将在化肥生产方面发生革命性的变化。

第十三章

金属键及金属的性质

13-1 概论

百余种元素中，金属元素占多数。金属及其合金是最重要的建设材料。它们的性质和金属中各原子的结合情形密切相关。在金属晶体中的化学键本质及性质乃成为今日迫切需要研究清楚的问题。金属键的性质不仅和金属间的溶解度，金属间化合物的稳定性，金属的结合能，机械强度，导电性等等有关，并且亦直接有关于金属催化剂的活性，其理论对半导体的研究亦是重要基础。

金属元素的原子具有松懈结合着的价电子。在金属晶体中，晶架内固定位置上的质粒是失去部分价电子后所形成的正离子。这些松懈结合着的电子乃分布运动在无数原子之间，并且使原子间发生键合作用。所以金属键好象是未饱和的共价键。不过金属键和平常共价键显著不同，即金属键没有方向性和饱和性，其结合的力亦是量子力学性质，而并非单纯库仑引力。

最初，我们常假定在金属中的这些松懈结合的部分价电子是完全自由的。将它们看作是运动在晶架范围以内，不能越出晶体以外的自由电子。利用量子力学的处理，例如解决自由电子的薛定谔方程，可以获得许多重要的结论，如移动能阶的量子化及电子在能阶上的分布等等。可以定性地用来解释许多金属性能。在实际的金属晶体中，电子受着点阵分布而周期性改变的势场影响，这些价电子亦决非完全自由。所以从自由电子模型所得到的若干结论，亦常需修正后加以应用。

量子力学处理金属键的方法或观点有两种。一种即和分子轨道法相似，将整个晶体看作是一个大分子。许多原子形成一晶体时，由于原子间的相互作用，各原子中的每一能级即分裂成和系统中原子数同样多的非常靠近的能级，这些能级常连成一片，称为能

带。其原理和双原子分子中由二个原子轨道极化成为二个分子轨道相似。泡利原理亦有这个要求，即在一个体系中不允许有二个以上电子拥有相同的能态。因此无数原子构成品体时，各相同原子中的能阶不再能保持原来的能量，而需重新组织及分裂。求解薛定谔方程，且可得出：整个能谱系由许多禁带分开的容许带构成，亦即由许多原子所有可互相作用的原子轨道(主要是最外层价电子)会构成一个一个分开的能带。这能带和另一能带之间存在着禁带。例如原子中 ns 、 np 等原子轨道在晶体中就重新组织而成一些能带。亦可按能量高低次序称它们为 ns 能带、 np 能带等等。

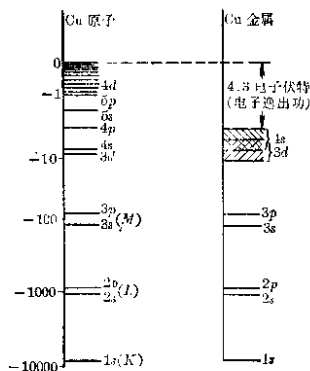


图 13-1

每一能带中包含许多非常靠近的能阶，电子稍受激动即可从此能阶移向另一能阶。所以若此能带中未被电子完全充满时，电子很易受激动而转移能阶。所以金属有很大的导电性。能量最高而未完全充满电子的能带称为导带。从一个能带转移到另一个能带，则需相当大的能量(例如数个电子伏特或几十千卡/克原子)。电子要从这个能带转移到另一个能带是很困难的，所以称二能

带之间有禁带存在。这是能带理论的大概轮廓。现将 Cu 原子中的能阶和 Cu 晶体中的能带图列于图 13-1，以供比较。

需注意的有下列几点：

(1) 应用自由电子模型时，所得的结论是由各原子轨道组成一片相连的能带。而没有禁带将能带划分成许多个，这点和简单能带理论不同。对于每能带中能阶的分布情况，二者虽不相同，但颇近似，这些待以后再详述。

(2) 能带及禁带的宽度(即能带中最低能阶和最高能阶能量的相差程度)决定于原子本身的及晶体的结构。原子内部的各原子轨道因受相邻原子的影响很小,所以可说几乎保持不变。外层的原子轨道分裂成能带的程度亦和原子间的距离 r 有关。随着核距的减小,原子间的作用增大,原子轨道的重迭越大,能带就逐渐变宽,这可从图 13-2 中看出。故能带的范围深受点阵排列方式及晶距所影响。能带宽度及能带中所含的能阶数亦与能带种类有关。

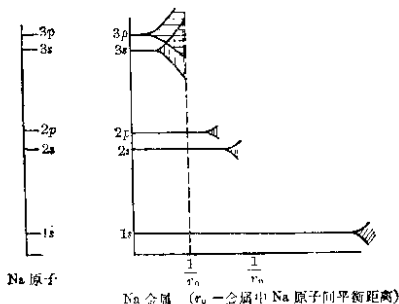


图 13 2

$3d$ 轨道较 $4s$ 、 $4p$ 近核一些^①,因而受邻近原子的影响亦较小。所以由 $3d$ 轨道构成的 $3d$ 能带便较 $4s$ 或 $4p$ 能带为狭窄。若晶体共有 N 个原子,则 $3d$ 能带中包含 $5N$ 个能阶或 $10N$ 个能态^②,而 s 、 p 能带合在一起亦只有 $4N$ 个能阶或 $8N$ 个能态。故 d 能带中所含的能阶数较多。

(3) 不同的能带亦可能重迭,亦即不同能带中的某些能阶的能量相同。例如金属中的 s 带和 p 带常有这种重迭发生,尤其是原子间距离较近时,重迭愈多,这亦可从图 13-2 中看出。碱土金属原子的外层 s 轨道有二个电子, N 个原子就有 $2N$ 个 s 电子。由

① 指平均半径。

② 每能阶可有 $+\frac{1}{2}$ 自旋, $-\frac{1}{2}$ 电子自旋二能态。

ψ 原子轨道构成的 s 能带亦有 $2N$ 个能态, 适可被 $2N$ 个 s 电子所充满, 这样就没有空能阶了, 依理就不应该有导电能力。但就因为 p 能带常和 s 能带重迭, 故 s 能带上的电子可有少数被激发到 p 能带中, 因而起着导电作用。不过这种在不同能带(即使它们重迭)中的转移, 一般终不及同一能带中的能阶转移那样容易。

以上所述系用分子轨道法处理所得能带理论的结果。它们的应用将在以后各节加以讨论。最后要说的是电子按怎样的规律充填各能带。这完全根据费密-狄拉克统计规律加以充填。在绝对零度时, 电子先充满最低能级, 每一能级可容纳二个自旋相反的电子, 亦即一个电子充填一个能态。但温度升高时, 由于电子的运动, 虽未完全充满较低能阶, 但亦有一定的几率先充填较高的能阶。此几率大小可根据费密-狄拉克统计公式加以计算。但温度不太高时, 这种充填较高能阶的几率是很小的。

研究金属键的另一种方法是电子配对法, 即认为晶体中的原子保存有原先原子的主要特性, 每一金属原子各以一定数量的价电子与周围相邻的原子形成化学键。此等化学键与共价键类似, 不过每一键中不是二个电子, 平均起来只是几分之一的电子。电子配对法就以这样的观点来阐明金属键的强度、金属键键长或原子半径及磁学等等性质。这样的观点为化学家们所习惯是其优点, 但不易作定量的处理, 乃是这方法的缺陷。

下面将先讨论自由电子模型。虽其处理结果只产生一个能带, 与实际不甚符合, 但加以修正后, 其所得的某些定量结果常可应用到较正确的能带理论中去。讨论了能带理论后, 再介绍电子配对法理论。

13-2 自由电子的运动

在金属晶体中电子的运动, 最粗浅的看法是将电子认为在一定势场下的自由运动或移动。不过不能越出晶体之外, 好象在晶体内部的势场是平坦而恒定的, 而在界面有一很高的势垒阻止电

子的逸出。这样就好象电子在一方形匣①中作直线运动。平常质粒的直线运动②的移动能普遍被认为可以连续地增加或减低。所以能带中能量的递增亦可认为是连续地改变。但研究了代表自由电子运动的薛定谔方程后，亦知道质粒有边界范围的移动实际上亦是量子化的，亦有一定的能阶。能量的大小亦决定于该能阶的量子数。不过移动能阶的数目很多，彼此之间又非常靠近，以至接近于连续状态，不易察别个别的能阶，故质粒的激动，在移动能方面表现出近于连续的性质。所以在金属晶体各能带中，实际上亦包括一定的能阶数目。兹将自由电子移动能的大小及能带中能阶的数目分述于下：

某电子运动的薛定谔方程为：

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \quad (13-1)$$

假定某电子为自由电子，即晶体内部的势能 V 为一常数，总能量 E 亦是常数，故 $E-V$ 亦是常数，用 ε 表示。 ε 就是这电子的动能，因而薛定谔方程可写为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = \varepsilon\psi \quad (13-2)$$

令

$$\psi = X(x)Y(y)Z(z) \quad (13-3)$$

式(13-2)用 ψ 除之，再用式(13-3)代入，得到：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right) = \varepsilon \quad (13-4)$$

电子移动能为 x 、 y 及 z 轴各方向移动能 ε_x 、 ε_y 、 ε_z 的总和，即

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (13-5)$$

亦即

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}\right) = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (13-6)$$

式(13-6)可认为由下列三式所构成：

① 可称为一个势箱。

② 指无边界限制的移动。

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{1}{X} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \varepsilon_x \quad (13-7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{1}{Y} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \varepsilon_y \quad (13-8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = \varepsilon_z \quad (13-9)$$

式(13-7)的解为:

$$X = Ae^{\pm i\alpha x} \quad (13-10)$$

普遍形式为:

$$X = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad (13-11)$$

其中

$$\alpha^2 = \left(\frac{8\pi^2m\varepsilon_x}{\hbar^2} \right)$$

或

$$\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} (2m\varepsilon_x)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{\lambda_x} \quad (13-12)$$

因根据德布罗意公式, 波长

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv} = \frac{\hbar}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}}$$

X 的解亦可写成三角函数形式, 即

$$X = A' \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_x} + \delta\right) \quad (13-13)$$

常数 A' 及 δ 尚需决定。因为此电子不能越出势阱之外, 亦即当 $x=0$ 及 $x=a$ (晶体或匣的 x 坐标是从零到 a) 时, 波函数 X 或几率密度 X^2 应等于零。

当 $x=0$, $X=0$, 则 δ 必须等于零。

当 $x=a$, $X=0$, $\frac{2\pi x}{\lambda_x}$ 必须等于整数, 今用 k_x 表示之。 k_x 即是电子在 x 轴方向移动的量子数。因而

$$\frac{2a}{\lambda_x} = k_x \quad (13-14)$$

再将 $\lambda_x = \frac{\hbar}{(2m\varepsilon_x)^{\frac{1}{2}}}$ 代入这关系式, 得:

$$\varepsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{8a^2m} \quad (13-15)$$

再利用归一化条件求出常数 A' 。因为

$$\int_0^a X^2 dx = \int_0^a (A')^2 \sin^2 \frac{2\pi x}{\lambda_x} dx = 1 \quad (13-16)$$

故

$$A' = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

因而知

$$X = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi x}{\lambda_x} \quad (13-17)$$

或

$$X = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{k_x \pi x}{a} \quad (13-18)$$

用同样方法解方程式(13-8)及(13-9),可以得到:

$$Y = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{k_y \pi y}{b} \quad (13-19)$$

$$Z = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{k_z \pi z}{c} \quad (13-20)$$

$$\varepsilon_y = \frac{k_y^2 \hbar^2}{8b^2 m} \quad (13-21)$$

$$\varepsilon_z = \frac{k_z^2 \hbar^2}{8c^2 m} \quad (13-22)$$

k_y 及 k_z 各为 y 轴及 z 轴方向的量子数。这样我们便得到自由电子(或其他微粒)移动的波函数 ψ 及移动能 ε :

$$\psi = XYZ = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{k_x \pi x}{a} \sin \frac{k_y \pi y}{b} \sin \frac{k_z \pi z}{c} \quad (13-23)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{k_x^2}{a^2} + \frac{k_y^2}{b^2} + \frac{k_z^2}{c^2} \right) \quad (13-24)$$

所以电子在晶体中的移动能及波函数决定于三个独立的量子数,若对于一块正方形晶体,即 $a=b=c=l$,则

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (13-25)$$

而电子的总能量 E 为:

$$E = \varepsilon + V = V + \frac{h^2}{8ml^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (13-26)$$

在这里需注意几点:

(1) 以上各关系式是根据边界条件(如 $x=0$ 、 $X=a$ 、 $X=0$)对式(13-13)的限制而得到这些 $k_x = \frac{2a}{\lambda_x}$ 等量子化条件及量子数 k_x 、 \dots 等。若体积无穷大,没有这边界条件,则可不需这个量子化条件。亦即没有限制的直线运动,则能量可以连续改变而不需量子化。

(2) 从式(13-26)可以看出,电子或体系的能量是和晶体的大小 l 有关。例如某电子所处的晶体大小从 l 改变为 $2l$ 时,虽它仍处于最低能阶,如 $k_x = k_y = k_z = 1$, 则其能量 E 从原来的 $V + \frac{h^2}{8ml^2}$ 改变为 $V + \frac{h^2}{32ml^2}$ 。这表示动能的降低。这种由于质粒运动范围的增大,使体系能量降低的情况在共振体系中亦常遇到。

(3) 自由电子运动的能量公式(13-24)及波函数公式(13-23)亦常写成其他形式来表示:

因为 $\frac{1}{\lambda_x} = \frac{k_x}{2a}$ [即式(13-15)], 而 $\frac{1}{\lambda_x} = \frac{p_x}{h}$ ①, 故 $\frac{k_x}{a} = \frac{2p_x}{h}$ 。同理可知 $k_y/b = 2p_y/h$, $k_z/c = 2p_z/h$ (p_x 、 p_y 及 p_z 为 x 、 y 及 z 轴方向的动量), 将此代入式(13-24), 则得到:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{4p_x^2}{h^2} + \frac{4p_y^2}{h^2} + \frac{4p_z^2}{h^2} \right) \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \end{aligned} \quad (13-27)$$

故

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (13-28)$$

此动能和总动量 p 的关系为我们所熟知。此外, 如 $k_x = 2a \frac{p_x}{h}$ 的形式一样, 令

① 这根据德布罗意公式, $\lambda = h/mv$ 。

$$K = \frac{p}{h} \quad \left(\text{或 } K = \frac{1}{\lambda} \right) \quad (13-29)$$

则

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} K^2 \quad (13-30)$$

同时令另外三个常数 K_x 、 K_y 及 K_z 分别代表 $\frac{k_x}{2a}$ 、 $\frac{k_y}{2b}$ 及 $\frac{k_z}{2c}$ ，亦即

$$\left. \begin{aligned} K_x &= \frac{p_x}{h} & \text{或} & & K_x &= \frac{1}{\lambda_x} \\ K_y &= \frac{p_y}{h} & & & K_y &= \frac{1}{\lambda_y} \\ K_z &= \frac{p_z}{h} & & & K_z &= \frac{1}{\lambda_z} \end{aligned} \right\} \quad (13-31)$$

则动能 ε 亦可写为：

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (13-32)$$

或

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} \left\{ \left(\frac{1}{\lambda_x} \right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_y} \right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_z} \right)^2 \right\} \quad (13-33)$$

波函数

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin 2\pi K_x x \sin 2\pi K_y y \sin 2\pi K_z z \quad (13-34)$$

或

$$\psi = A e^{2\pi i (K_x x + K_y y + K_z z)} \quad (13-35)$$

或

$$\psi = A e^{2\pi i \left(\frac{x}{\lambda_x} + \frac{y}{\lambda_y} + \frac{z}{\lambda_z} \right)} \quad (13-36)$$

上述能量公式表示移动能，决定于这些和各向分动量 p_x 、 p_y 和 p_z 或正比的常数 K_x 、 K_y 及 K_z 。而这些常数并不是任意的，亦即 p_x 、 p_y 及 p_z 等分动量不是任意的。 p_x 必须是 $\frac{h}{2a}$ 的整倍数（因为 $\frac{k_x}{a} = \frac{2p_x}{h}$ ， k_x 为整数）。同样 p_y 、 p_z 必须各为 $\frac{h}{2b}$ 及 $\frac{h}{2c}$ 值的整倍数。同理可知 K_x 、 K_y 及 K_z 亦是量子数，它们必须各为 $\frac{1}{2a}$ 、 $\frac{1}{2b}$ 及 $\frac{1}{2c}$ 的整倍数 [因 $K_x = k_x \left(\frac{1}{2a} \right)$ ， k_x 为整数]。既然各

向分动量 p_x 、 p_y 及 p_z 是量子化的, 故总动量 p 亦是量子化的。同理 K_x 、 K_y 及 K_z 是量子化的, 而 $K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$, 可知 K 亦是量子化的, 并且 K 是一个矢量①。又因为

$$K_x = \frac{1}{\lambda_x}, \quad K_y = \frac{1}{\lambda_y}$$

$$K_z = \frac{1}{\lambda_z} \quad \text{及} \quad K = \frac{1}{\lambda},$$

所以电子运动的波长 λ 及波长的各向分量都不是任意的, 它们的倒数也都是量子化的。

某能量以下的能阶数:

各能阶的能量有多大, 及某能量以下有多少能阶数, 这两个问题是很重要的。它们和金属的结合能, 晶格的稳定性及许多其他金属性质都有关系。

对于自由电子模型来说, 动能 ε 为:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = \frac{h^2}{2m} K^2$$

若以 $\frac{1}{2a}$ 、 $\frac{1}{2b}$ 、 $\frac{1}{2c}$ 作为 x 、 y 、 z 轴上的长度单位时, K_x 、 K_y 及 K_z 就是 1、2、3、 \dots 等整数 (因为 $K_x = k_x \frac{1}{2a}$, k_x 是整数)。

(13-32)式表示电子的动能决定于三个未知量子数。可以用 K_x 、 K_y 及 K_z 三量子数为坐标数来表示出 ε (亦就是用 K_x 、 K_y 及 K_z 为坐标轴来表示 ε)。因为 K_x 、 K_y 及 K_z 分别等于 $\frac{1}{\lambda_x}$ 、 $\frac{1}{\lambda_y}$ 及 $\frac{1}{\lambda_z}$, 所以亦即是用 $\frac{1}{\lambda_x}$ 、 $\frac{1}{\lambda_y}$ 及 $\frac{1}{\lambda_z}$ 为坐标来表示 ε 。这坐标表示的图样或空间称为 K 空间或波长倒数空间 (或简称为倒数空间) (参见图 13-3)。

在这空间中绘成的球面上都有相同的 K 值, 亦即不论 $K_x^2 + K_y^2 + K_z^2 = K^2$ 中的坐标数 K_x 、 K_y 及 K_z 的数值如何, 总量子数

① 它的分矢量即是 K_x 、 K_y 及 K_z 。如果二个 K 值相同, 而它们的 K_x 、 K_y 及 K_z 有所不同, 即表示此二个矢量的大小相等, 而方向不同。

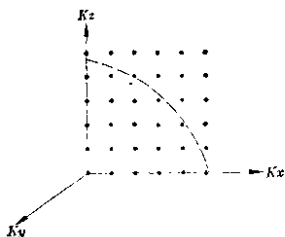


图 13-3

K 均相同, 其能阶都相等, 其动能即可根据式(13-32)计算.

若认为此球面是我们所规定的能量或能阶. 那末如何求出在此能阶以下的能阶数目呢? 在图 13-3 所示的空间中, 任何一点都包含 K_x 、 K_y 、 K_z 三个量子数. 故任何一点都表示一个能阶. 球中的黑点数目便是存在的能阶数目.

$$\text{球的半径 } K = (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \quad (13-37a)$$

$$\text{在此球内黑点的数目} = \frac{4}{3} \pi K^3 = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (13-37b)$$

因为 K_x 、 K_y 及 K_z 都是正数, 故实际上的能阶数目只是 $1/8$ 球体中的黑点数. 故在此 ε 能量以下的能阶数为

$$\frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3\hbar^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (13-38)$$

此系指长、宽、狭各为 a 、 b 、 c 晶体的能阶数 (长度单位各选取 $\frac{1}{2a}$ 、 $\frac{1}{2b}$ 及 $\frac{1}{2c}$ 厘米), 亦即指体积为 $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ 厘米³ 时的能阶数. 所以每单位体积 (厘米³) 内的能阶数是:

$$n = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (13-39)$$

普遍来说, 若晶体体积为 V 厘米³, 则 ε 能量以下的能阶数 n 为:

$$n = \frac{4\pi V}{3\hbar^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (13-40)$$

每一能阶可容纳二个自旋相反的电子. 所以每一能阶可说再包含

二个能态。所以能量 ε 以下的总能态数 N 为:

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \quad (13-41)$$

有时候在文献上能阶数及能态数二名称是混用的。许多文献上所说的能阶数(或能阶密度)实系指能态数(或能态密度),亦即是这里所说的 N 值。

因为根据式(13-32a),

$$K = \frac{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

故式(13-40)亦可写成:

$$n = \frac{4\pi V}{3} K^3$$

13-3 非完全自由电子

以上所有的关系式均指电子在恒定势场中的运动。在实际晶体中,各原子的核及内层电子均是有规则地排在晶架的点阵上,但其有效核电荷并不是均匀地分布在空间,而是较集中在晶点左右。所以电场并不是均匀的,而是一个随着晶列有周期性变化的势场。电子的运动亦随之而受着周期性地摄动。亦可说电子除直线运动外在这些晶点附近亦附有稍许的振动。所受摄动的程度要看势场的大小分布及电子的波长和周期变化的势场是否合拍。例如在晶体的某方向势场是每相隔 d 距离(d 是晶格距离)而周期地变化着。当距离 $2d$ 为波长 λ 的整数倍时,则摄动可以很强(即 $m\lambda = 2d$, m 为整数^①)。这种合拍的情况,由于很强的摄动可使原有的能阶(指这 λ 时的能阶)分裂为二:一个比未摄动时低得多,一个比摄动前高得多。因而将原来完全连续的能阶分成二部分,亦即在二者之间产生禁区。对于这点,非完全自由电子和完全自由电子有很大差别。对于完全自由电子的运动,是完全略去这种周期性势场的摄动影响,所得的能阶完全相连成一个能带,亦就是说只

① 这里的 m 即相当于布拉格定律 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 中的 n 。当 $\sin \theta = 1$ 时,波长符合 $n\lambda = 2d$ 关系,即前进的波与反射的波相差路程 $2d$,这时发生很强的合拍。

存在一个能带。能量与 λ 的关系为 $\varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2m} K^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2$ 。随着 $\frac{1}{\lambda}$ 的不断增大 (λ 是量子化的, 而不是任意的), ε 亦不断增大。对于非完全自由的电子来说, ε 随着 $\frac{1}{\lambda}$ 增大的关系虽仍成立 $\frac{1}{\lambda}$ 。但当 $\frac{1}{\lambda}$ 增加到和周期性势场合拍, 即 $\frac{1}{\lambda} = \pm \frac{1}{2d}$ (即 $m\lambda = \pm 2d$, $m=1$ 时) 时, 这时的能阶因受摄动, 突然分裂成高低相差很大的二部分。就产生第一禁带或禁带。亦即这时能量 ε 的增加是突跃的。当 $\frac{1}{\lambda}$ 超过了 $\frac{1}{2d}$ 后, ε 随 $\frac{1}{\lambda}$ 的增加而加大的情况又和完全

自由电子几乎一样。但当 $\frac{1}{\lambda} = \pm \frac{2}{2d}$ 时 (即 $m\lambda = \pm 2d$ 中的 $m=2$ 时), 能阶又发生第二次分裂, 这时又产生第二个禁带。 $\frac{1}{\lambda}$ 继续增加时, 情况又恢复正常。一直当它达到 $\frac{1}{\lambda} = \pm \frac{3}{2d}$ (即 $m=3$) 时, 能阶又发生第三次分裂, 形成第三个禁带, 以此类推。所以我们若以 $\frac{1}{\lambda}$ 为横坐标, 以移动能 ε 或总能量 E (即势能 $V + \varepsilon$) 为纵坐标作图, 即可得图 13-4 中的曲线。其中虚线表

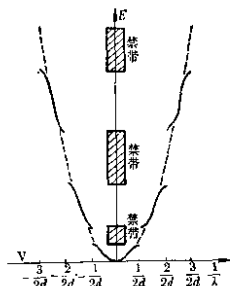


图 13-4 非完全自由电子与完全自由电子的能量与 $\frac{1}{\lambda}$ 关系示意图

示完全自由电子的情形, ε 随着 $\frac{1}{\lambda}$ 连续改变。虚线是连续的 (实际上, 亦是一个一个很靠近的能阶)。其中实线并不连续, 它表示非完全自由电子的情况。实线断裂范围, 即是禁带所在。

[注] 上面所说的, 实际上是指晶体的某一个方向。例如它若是 x 轴方向, 则 d 指 x 轴方向的晶距, ε 及 λ 亦分别指 x 轴方向的移动能 ε_x 及波长分量 λ_x 。因而对于 x 、 y 、 z 三轴 (或晶体的三个晶轴) 都可能有如图 13-4 形状相似的图形, 亦即有它们各自的容许区及禁区。有时候这方向的能区可与另一方向的能区互相重叠, 因而使各能区重叠成一个较宽的能带, 这对金属的价电子来说是很普遍的。

从实际考虑,金属中的电子不只是非完全自由,而且相当程度地受到束缚。在点阵中二点间的势场亦不是平坦的。对于金属原子的 s 、 p 、 d 、 \cdots 等电子的周期性势场大小及分布各有不同,它们所受的拘束亦有所不同。因而这些亦都影响了实际能谱的图形及禁带。容许带的宽度以及各能带是否重迭,对于许多金属来说,甚至 s 、 p 能带亦常重迭在一起。

13-4 金属相互溶解度及金属间化合物的稳定性

金属固溶体赋有许多优良而非纯金属所能比拟的性质,如大的强度、硬度及有时所表现的特大的耐蚀性等。大多数重要合金材料均为金属固溶体或主要为固溶体。并且固溶体的优良性能一般常随溶质组份含量的增加而提高。有趣的是许多合金元素成份比例差不多均在那些组份互相溶解的最大溶解度范围以内。例如 Zn 在 Cu 中的最大溶解度为 37% (指原子百分率),而常见的黄铜成份含锌 27~34%。因此如何预测或估计某金属在另一金属中的溶解度就是理论上极其重要的问题。

我们知道要将一种组份的原子置换溶媒金属晶格中的原子 (亦即将溶媒金属的某些原子所占的晶格位置被另一种原子所取代) 而形成固溶体,二种原子的半径大小不能相差很大,否则就要受到空间排列的限制。满足这个条件以后就是固溶体晶格中的电子分布对晶体结构稳定性的影响了。

上已述及晶体中的电子均需分布在适当的能带中,正好似在孤立分子中电子均匀分布在适当的分子轨道中一样。这一能带和另一能带之间有不同宽度的禁区,亦好似这一分子轨道和另一分子轨道之间有一定能量的差别。所不同的是每一分子轨道只能容许二个电子,而每一能带却有很多非常接近的能阶(连成一起)。且每一能阶中均可分别容纳二个电子。例如此能带若有 N 个能阶,即此能带共可容纳 $2N$ 个电子。我们又知道分子结构的稳定性要看各分子轨道能阶的高低及有多少电子要纳入这些轨道。若某分子轨道能阶很低,二个电子的填入要比只有一个电子填入时分子

较为稳定，如 H_2 分子较 H_2^+ 为稳定，但若再增加一个电子，此电子必须填入有较高能阶的另一分子轨道，分子的稳定性又要降低了。在晶体中的情形亦和此相仿。

例如某纯金属晶体如 Cu 中的价电子已填充了某能带中的一部分能阶，借此晶格有它一定的稳定性。今在 Cu 中加入一部分 Zn 原子取代了一部分的 Cu 原子，但由于 Zn 有 2 个价电子，而 Cu 只有一个，在晶架中一个 Zn 原子代替了一个 Cu 原子就会使体系增加一个电子。这些增加的电子将填充在原先未填满的能带，使结构增加一定程度的稳定性，所以 Zn 能溶解在 Cu 中。但 Zn 原子的含量增加到某程度后，即增加的电子数已将原先未填满的低能阶全部填满，则多余的电子只得填入另一能量高得多的能阶。这时对体系来说是不利的，结构变得不稳定，将发生转变或分解。所以 Zn 含量到一定程度后就不能再继续溶解，这就是 Zn 在 Cu 中的最大溶解度。它的大小要看溶媒金属能带中的能阶分布及溶质的价电子数。

能带中的能阶数 n ：若能带中的最高能阶为 ε ，最低能阶为零，根据 § 13-2a 所述，在此能带中的能阶数 n 为：

$$n = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}$$

若晶体体积 $V = 1$ 厘米³，则

$$n = \frac{4\pi}{3h^3} (2m\varepsilon)^{\frac{3}{2}}$$

可允许的最高能阶 ε 并不是没有限制的。我们知道电子的运动有一定的动量 p ，并有一定的波长 λ 。根据德布罗意公式，波长与动量 p 或能量 ε 之间有如下的关系：

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}} \quad (13-42)$$

当 ω 射线或电子束遇到晶体时，若波长 λ 远较晶面间距离 d 为大时，射线常可穿入，但当波长小到某程度后，即将按布拉格定律反射，

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (13-43)$$

亦即电子不能穿过晶面。换言之，电子要从外部自由地穿入晶体，或晶体内的电子要能横穿晶体内存在的各晶面，而较自由地运动，电子波长 λ 必须：

$$\lambda \geq 2d \sin \theta \quad (13-44)$$

电子在晶体内的运动必须穿过各种各样的晶面（如 100、110、111 等），并以各种各样的角度 θ 与晶面相遇。要保证各种情形下的穿过，亦即要使它们在 $\sin \theta$ 为最大时的情况（ $\sin \theta = 1$ ），能穿过有最大晶距 $d_{\text{最大}}$ 的晶面，即

$$\lambda \geq 2d_{\text{最大}} \quad (13-45)$$

或

$$\frac{h}{(2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}}} \geq 2d_{\text{最大}} \quad (13-46)$$

亦就是说在晶体中这能带中所有的电子可容许的能量或波长必以 $\lambda = 2d_{\text{最大}}$ 为极限。当然这是以非完全自由电子模型为依据，并已忽略 s 、 p 、 \dots 等电子的特征和区别，只考虑了点阵势场对几乎是自由电子的影响。

面心立方结构如 Cu、Ag 等晶体，其中晶距最大的晶面为 111 面。若单位晶胞之边长为 a ，则晶距 $d_{\text{最大}}$ 为：

$$d_{\text{最大}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (13-47)$$

故动量

$$p = (2m\varepsilon)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{2d_{\text{最大}}} = \frac{\sqrt{3}h}{2a} \quad (13-48)$$

以此代入式(13-39)①得到能带中的能阶数 n 为：

$$n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2a} \right)^3 = 2.72/a^3 \quad (13-49)$$

亦即此能带中可容纳的电子数为 $2n = \frac{5.44}{a^3}$ 。此即每单位体积中可容许的电子数。但每单位体积中的原子数为 $4/a^3$ （每晶胞体积

① 指单位体积金属中的能阶数。

a^* 中有 4 个 Cu 原子), 故在 Cu 晶体中, 在这能带中只容许容纳 $5.44/4$ (即 1.36) 个电子/每一原子。

现在来看 Zn 溶解于 Cu 中的情形。令 Zn 的最大溶解度为 x 原子百分率, 则 Cu 的原子百分率为 $1-x$, 电子数和原子数的比例要维持 1.36, 则需

$$\frac{(1-x) \times 1 + 2x}{1} = 1.36 \quad (13-50)$$

解得 $x=0.36$, 即 36% 的 Zn。

若溶质不是 Zn, 而是 Al、Ga、Ge、As 等原子, 它们的原子价 ν 各为 3、3、4 及 5, 则分别可代入如下通式计算:

$$\frac{(1-x) \times 1 + \nu x}{1} = 1.36 \quad (13-51)$$

得到 Al 及 Ga 的最大溶解度各为 18%, Ge 的最大溶解度为 12%, 而 As 的最大溶解度为 9%, 与实验值 (Al 及 Ga 为 20.4%, Ge 为 12%, As 为 6.9%) 颇为符合。

金属间化合物的稳定性亦可用同样的方法加以研究。当溶质金属的浓度超过最大溶解度后, 晶体结构将转变成金属间化合物。它的晶体结构和溶媒金属及溶质金属都不相同。例如 CuZn 、 AgCd 、 AgMg 、 Ag_3Al 、 Cu_2Al 、 Cu_5Sn 等, 这些称为 β 化合物 (β 化合物为体心立方结构, β 化合物亦有它的稳定范围)。当其超过某浓度后, 又将转变为另一类有较复杂结构的 γ 化合物, 如 Cu_5Zn_8 、 Cu_9Al_4 、 $\text{Cu}_{21}\text{Sn}_8$ 、 Cu_5Cd_8 、 $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ 等。 γ 化合物超过稳定范围又会相继地转变成 ε 化合物, 如 CuZn_9 、 Cu_9Sn 以及一些 η 化合物。这些 β 、 γ 、 ε 、 \dots 等金属间化合物呈现反常的原子价。亦即它们的分子式不能用正常的共价或电价来解释。但亨姆罗斯发现它们的分子式有与固溶体情况类似的共同规律。这些化合物中价电子数的总和与原子数总和之间有着一定的比例。若 $N_{\text{电子}}$ 及 $N_{\text{原子}}$ 各表示电子及原子的总数, 则 β 化合物的 $N_{\text{电子}}/N_{\text{原子}}=1.50$, γ 的比值为 $21/13$, ε 化合物的比值为 $7/4$ 。今将这些化合物的 $N_{\text{电子}}$ 及 $N_{\text{原子}}$ 列于表 13-1, 以供比较。

表 13-1

α 固 溶 体		$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}}$	1.36
β 化 合 物	CuZn, CuPb, AgZn, AgCd, AgMg, AuZn, Ag ₃ Al, Cu ₃ Al, Cu ₃ Sn	$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}}$	$\frac{3}{2}$
γ 化 合 物	Cu ₅ Zn, Cu ₃ Cd ₃ , Cu ₃ Al ₄ , Ag ₃ Al ₄ , Cr ₃₁ Sn ₉ , Ag ₃₁ Sn ₉ , Fe ₄ Zn ₂₁ , Ni ₃ Zn ₂₁	$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}}$	$\frac{21}{13}$
ϵ 化 合 物	CuZn ₃ , AgCd ₃ , Cu ₃ Sn, Cu ₃ Ge, Ag ₃ Al ₃ , Au ₃ Al ₃	$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}}$	$\frac{7}{4}$

为什么这些化合物有这样的结构或 $N_{\text{电子}}/N_{\text{原子}}$ 比值? 这可用能带中所能容许的电子数来解释。

因为其能带的最高动能 ϵ 与最大晶距 $d_{\text{最大}}$ 的关系为 [根据式 (13-46)]:

$$(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} = \frac{h}{2d_{\text{最大}}}$$

故此能带中所含的能阶数 n 为 [根据式 (13-40)]:

$$n = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{1}{d_{\text{最大}}^3} \right) \quad (13-52)$$

可容纳的电子数 N 为 n 的二倍, 即

$$N = \frac{\pi V}{3} \frac{1}{d_{\text{最大}}^3} \quad (13-53)$$

对于 β 化合物来说, 它为体心立方结构. 其最大晶距为 110 面, 这可从图 13-5 中看出. 110 面的晶距为 $\frac{a}{\sqrt{2}}$, a 为晶格常数. 以 $d_{\text{最大}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ 代入式 (13-53) 得到:

$$N = \frac{\pi V}{3} \left(\frac{\sqrt{2}}{a} \right)^3 \quad (13-54)$$

而每单位晶胞 (体积为 a^3) 内含二个原子, 故原子数

$$N_{\text{原子}} = \frac{2}{a^3} \times V$$

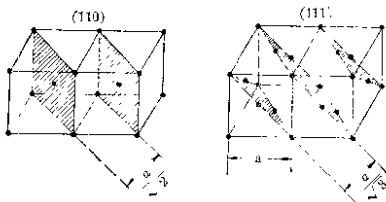


图 13-5

所以知道:

$$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}} = \frac{\frac{\pi}{3} V \left(\frac{\sqrt{2}}{a} \right)^3}{\frac{2}{a^3} \times V} = \frac{\pi \sqrt{2}}{3} = 1.480 \quad (13-55)$$

β 化合物的实验数值约为 1.48~1.50.

γ 化合物如 γ 黄铜, 有最大晶距的晶面为 330 及 411, 这可从 X 射线的谱线看出. 结晶学中常用三个指数 h' 、 k' 、 l' 来表示某一种晶面. 这三个指数即该种晶面对 x 、 y 及 z 轴三个截距的倒数之比例. 而各轴的长度单位取该轴方向的点阵周期距离(如 a 、 b 、 c). 例如某种晶体, 其 x 轴方向点阵距离为 a 、 y 及 z 轴方向为 b 及 c . 若某种晶面与 x 轴截距为 a , 与 y 轴及 z 轴的截距各为 $4b$ 及 $4c$, 亦即此种晶面在 x 、 y 及 z 三轴上的截距各为 1、4 及 4 个单位, 则此等截距倒数之比例

$$h':k':l' = \frac{1}{1} : \frac{1}{4} : \frac{1}{4} = 4:1:1$$

此种晶面即是 411 晶面. 从结晶学中又可知道立方晶系各种晶面之距离可根据下式, 从晶面的三个指数 h' 、 k' 、 l' 算出:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h')^2 + (k')^2 + (l')^2}} \quad (13-56)$$

因而在 γ 黄铜中最大晶距 d_{411} 或 d_{330} 都是 $\frac{a}{\sqrt{18}}$, 根据式(13-53)

可知, 单位体积(厘米³)内可容许的电子数

$$N_{\text{电子}} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{18}}{a} \right)^3 = 80/a^3$$

又知 γ 黄铜中每晶胞 (体积为 a^3 厘米³) 中含 52 个原子, 亦即每厘米³ 中含 $52/a^3$ 个原子, 故电子总数和原子总数之比为:

$$\frac{N_{\text{电子}}}{N_{\text{原子}}} = \frac{80/a^3}{52/a^3} = 1.54 \quad (13-57)$$

在 γ 黄铜 Cu_5Zn_3 中, 实验值为 $21/13 = 1.62$, 二者大致相符, 而稍有相差.

对于任何晶系的金属, 各种晶面间的距离 d 与晶格常数 a 、 b 、 c 间, 根据晶体几何学, 有如下的关系:

$$d = \left[\left(\frac{h'}{a} \right)^2 + \left(\frac{k'}{b} \right)^2 + \left(\frac{l'}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (13-58)$$

将式(13-58)代入式(13-52), 得:

$$n = \frac{\pi V}{6} \left[\left(\frac{h'}{a} \right)^2 + \left(\frac{k'}{b} \right)^2 + \left(\frac{l'}{c} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (13-59)$$

若我们研究一个晶胞, 则其体积 $V = abc$, 故

$$n = \frac{\pi}{6} abc \left[\left(\frac{h'}{a} \right)^2 + \left(\frac{k'}{b} \right)^2 + \left(\frac{l'}{c} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (13-60)$$

这是一个晶胞内各种晶面所限制的能阶数日.

如将式(13-24)代入式(13-40), 则得:

$$n = \frac{\pi V}{6} \left[\left(\frac{k_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{k_z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (13-61)$$

对于一个晶胞来说, $V = abc$, 故

$$n = \frac{\pi}{6} abc \left[\left(\frac{k_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{k_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{k_z}{c} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}} \quad (13-62)$$

这亦代表一个晶胞内的能阶数.

将式(13-62)和式(13-60)比较, 可以看出二者完全相当. k_x 、 k_y 及 k_z 三个移动量子数即相当于结晶学中晶面的三个指数. 这三个指数即是晶面截距倒数之比. 以这等倒数为坐标表示的空间亦称为倒数空间. 所以能阶数 n 及相应的能量均可以倒数空间来表示. 例如根据式(13-46)及(13-53)可知能带中的最大能量 ε 为:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2d} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m} \left[\left(\frac{h'}{a} \right)^2 + \left(\frac{k'}{b} \right)^2 + \left(\frac{l'}{c} \right)^2 \right] \quad (13-63)$$

对于立方晶系, 则

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{8ma^2} [(h')^2 + (k')^2 + (l')^2] \quad (13-64)$$

我们若以某原子为中心, 把它四周有相同指数的各晶面绘出, 同时亦把有相同或相近 $[(h')^2 + (k')^2 + (l')^2]$ 值的各晶面 (如 100、010、001 都有相同的这项数值) 绘出, 则得到一个倒数空间的能面图。例如面心立方晶体第一能带的能面图如图 13-6 所示。图中各界面上各点表示有相同的能量。它代表这能带中的最高能阶。换言之, 即这能带中所有电子的能量或动量的最大应允值。现用此界面来表示, 电子的能量或动量若超过这个数值就不能自由地贯穿这些晶面。

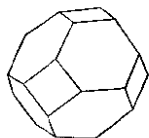


图 13-6

在这界面所包括区域内的各点表示有着各种指数或量子数代表的能阶。在这区域内所包含的点的总数即是这能带中能阶的总数。这种用晶面或倒数空间来表示的区域常被称为勃里翁(Brillouin)区。

严格的说, 要计算某能量 (如能带的最高能量) 以下的总能阶数应先算出勃里翁区多面体内的代表各量子态的点数。在 § 13-2a 用球内包括的点数来推导, 能阶数只是近似而已, 就是已将这多面体的棱角磨圆了。换言之, 亦只计算了这多面体的内切球。所以在计算 γ 黄铜中的能阶数时, 每厘米³内所包含的电子数不是 $80/a^3$, 而是 $90/a^3$ 。如果这样, 电子数和原子数比例的理论值就是 $90/52 = 1.73$ 。若再考虑在实际晶体中此能带可能没有完全填满, 这样就和实验值更较符合一些。

总结起来说, 电子在金属晶体周期性势场中的各向运动亦有着量子力学的波动性质, 即结合着一定的波长 λ 。电子运动的方向即是相应波包传播的方向。其波长 λ 与动能 ε 互有连系, 并且都是量化的。它们都由总量子数 K 所规定。 K 是波数矢量

(因 $K = \frac{1}{\lambda}$)，它的大小及方向又决定于三轴方向的量子数 K_x 、 K_y 及 K_z ，因而处在某量子数 K 能阶的电子即标志着它有一定动能及运动方向的特征。

此外，当电子在一定速度或能量(亦即一定的量子数 K 及波长)范围内，可近似地认为能较自由地穿越晶体中的各晶面而运动着。但当它们的能量或波长与晶距的关系接近电子衍射定律所要求的条件时(布拉格定律)，它们即将被一定晶面所反射，亦即运动将受强烈扰动或限制。换言之，要穿越此等晶面自由运动需有特别大的能量或能阶的突跃。这就相当于出现一个禁区，在此界限以内的能阶近似连续，即相当于一个能带，此即勃里翁区。在这种近似处理法中，我们不考虑 s 、 p 、 d 、 \cdots 等电子的差别。符合布拉格定律 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 中， $n=1$ 时有一能阶的突跃。在此范围以内的能带称为第一勃里翁区。当 $n=2$ 时，又将有另一极限的 λ 或 K ，在此范围内称为第二勃里翁区，以此类推。在实际金属晶体中，虽然这些勃里翁区有时常会在某些方位或界面发生重迭(换言之，即这些能带重迭成一片大能带)，但无论如何从这勃里翁区到另一勃里翁区，能阶的较大增加似无问题，当价电子填满第一勃里翁区，而需填充第二勃里翁区时，体系能量将迅速升高而变得不稳定，从而改变晶体的结构。也就是说，即将采取含有较多能阶数的第一勃里翁区的结构。其主要原因是晶体结构影响了电子的运动。

13-5 金属中的结合能

金属中结合能的大小亦是衡量金属键强弱的一种大概标志。应用量子力学解决这问题的方法，原则上和分子轨道法解决分子结构问题的方法相同。并假定原子内层电子均紧紧处在核的周围，且只考虑最外层价电子的作用。例如对金属锂，只考虑最外的一个电子的运动及分布，兹先写出薛定谔方程：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + (V - E)\psi = 0$$

通过此式主要是求出存在的各种能阶，然后将金属中所有锂原子的价电子依次填入能阶，算出总的能量及结合能。

若价电子完全看作是自由电子，即势能 V 被看作恒定，则波函数 ψ 为：

$$\psi = Ae^{2\pi i(K_x x + K_y y + K_z z)}$$

或

$$\psi = e^{2\pi i K r} \quad (13-65)$$

这在 § 13-2 中已经述及。

但实际上电子是处在一周期变化的势场 V 中，它与晶体点阵的周期性相当。这样应将自由电子的波函数加以校正，可用下式表示：

$$\psi = e^{2\pi i K r} f_K(r) \quad (13-66)$$

$f_K(r)$ 是一个与周期性势场适应的周期性函数。上述表示式常称为 **Bloch 公式**。它代表某能带中各轨道。

若 $K=0$ ，则代表最低能阶的轨道函数，此时

$$\psi = f_0 \quad (\text{因 } e^{2\pi i K r} = \text{常数}) \quad (13-67)$$

相当于最低能阶 ε_0 ，因而薛定谔方程就成为：

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 f_0 + (V - \varepsilon_0) f_0 = 0 \quad (13-68)$$

如果知道势能 V ，即可解此方程，以求出 ε_0 。

平常可用划分晶胞的办法，将二原子间的中央处都划一平面。例如每一锂原子周围有 8 个相邻的原子，所划的 8 个平面构成的八面体空间就可说属于这个锂原子。若再将邻近的另六个 Li 原子间再划六个平面，则此空间已是一个近似圆球的 14 面体。这区域的势场和锂原子的自洽势场很近似。由于势场的球形对称，亦可说 f_0 是无方向性的球形对称。亦即 f_0 只是核距 r 的函数。因而上述薛定谔方程就可简化为：

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df_0}{dr} \right) + (V - \varepsilon_0) f_0 = 0 \quad (13-69)$$

式(13-69)与 § 2-1 所述的径向函数方程很类似。不过这函

数 f_0 另有特点, 即必须满足边界条件. 因为 f_0 是周期性的函数, 所以当在此晶胞(即这 Li 原子所属的空间区域)界面, 亦即 $r =$

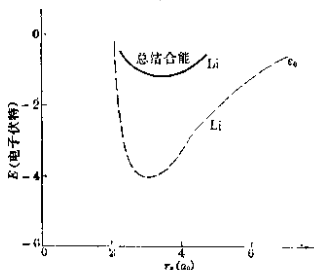


图 13-7

子半径 r_s 时, $df_0/dr = 0$. 这是可以理解的, 因为波函数在此晶胞界面终止, 亦同时是相邻晶胞界面处波函数的开始, 二者状态应相同. 有了此边界条件及 V , 就可解决此方程, 所得的 ε_0 是核距 r_s 的函数. 现将结果绘于图 13-7, 以供参考.

这只是最低的一个能阶, 还需继续解出各种 K 值(即各种能阶)时的 $\varepsilon(K)$, 这时需知道 f_K 值, 这些可用摄动法近似地求得. 结果 $\varepsilon(K)$ 有如下的形式:

$$\varepsilon(K) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} K^2 \quad (13-70)$$

其中 m^* 为有效电子质量, 对于完全自由的电子来说, m^* 就是电子质量, 这是容易理解的. 因为对自由电子来说 $\varepsilon(K) = \varepsilon_0 + \varepsilon(\text{动能})$, 而 $\varepsilon(\text{动能}) = \frac{\hbar^2}{2m} K^2$ [参见式(13-32)]. 对于非完全自由的电子 m^* 包含若干积分之和, 而每项积分常与激发原子的波函数连系着. 经过计算, 对于 Li 来说, $m^*/m = 1.53$, 对于 Na, $m^*/m = 0.94$.

最后就是计算所有价电子依次填入能阶时的总能量. 若晶体体积为 V , 其中共有 N 个价电子, 则将占满 $\frac{N}{2}$ 个能阶, 不同的能阶之能量均可根据式(13-70)算出, 例如最高能阶(在这里就是 $\frac{N}{2}$ 号能阶)之能量, 可先根据式(13-40a)算出 K ,

$$\frac{N}{2} = \frac{4\pi}{3} V K^3, \quad K = \left(\frac{3N}{8V\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

或

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (13-71)$$

体系的总能量 E 为:

$$E = \sum \varepsilon = \sum_0^{\frac{N}{2}} \left(\varepsilon_0 + \frac{h^2}{2m^*} K^2 \right) \quad (13-72)$$

各能阶的电子所有超过 ε_0 之能量称为费密能, 亦就是指 $\frac{h^2 K^2}{2m^*}$ 这项能量.

每电子的平均费密能 ε_F 即是 $\frac{h^2 K^2}{2m^*}$ 的平均值, 可以算出 ε_F 为:

$$\varepsilon_F = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (13-73)$$

若金属的原子半径为 r_s , 即 $\frac{4\pi}{3} r_s^3$ 内含有一个原子, 若它含有 1 个价电子, 则 $N=1$, 以此等数值代入, 得:

$$\varepsilon_F = \frac{3h^2}{10m^*} \left(\frac{9}{32\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s^3} \quad (13-74)$$

知道了平均费密能 ε_F 及最低轨道能量 ε_0 及原子电离势 I 后, 即可计算金属晶体的结合能 S .

$$S = (\varepsilon_0 + \varepsilon_F) - I \quad (13-75)$$

例如 Li 的 ε_F 及 ε_0 经计算得知为 43.6 及 -206.0 千卡/克原子, 而 Li 原子电离势 I 已知为 -123.4 千卡/克原子, 故结合能 S 为 -39.0 千卡/克原子. 在这里还没有考虑在各能阶中逐渐填入价电子时的相互影响, 将这项相关能加以考虑后 S 为 -36.1 千卡/克原子, 和实验值 -37.3 千卡/克原子颇为接近. 对于 Na, 结合能的计算值及实验值各为 -23.5 及 -26 千卡/克原子.

13-6 逸出功和费密能阶密度

金属表面受光照射或受热均能辐射电子, 使电子离开金属表面所需的功称为逸出功. 平常逸出的应是最高能带上、较高能阶

上的一些电子,它们与能量 ε 或费密能 ε_F 亦稍有不同(ε 与 ε_F 相差一个 ε_0 , ε_0 是此能带的最低能量),所以逸出功实际上是较高能阶上各电子的平均能,亦代表外界的自由电子落入这平均能阶时所放出的能量。此平均能阶通常称为费密能阶。晶体中的逸出功与独立原子的电离势相当。不过在原子中是指基态原子价电子的轨道能量。这对各原子是相同的,且不易受温度及外界环境的影响。而在晶体中,由于原子轨道已分裂成能带中的各能阶,各电子的能量已有差别,所以只是一个平均值,并且易受温度的影响,使一部分的电子并不按照能阶顺序依次填充,而分布在能带中的较高能阶上,一部分较低能阶却留着未填或未填满。此外在能带中各能阶的分布亦不均匀,较高的能阶数常多于较低的能阶数。由于这些原因,固体的逸出功常较独立原子的电离势为小。例如在 Cu 原子中,价电子处在 $4s$ 轨道,电离势为 7.7 电子伏特。而在 Cu 晶体中,价电子处在和 $4s$ 轨道相当的 $4s$ 能带中,逸出功只是 4.3 电子伏特。在理想情况下,电子若按能阶顺序依次填充,则逸出功当指那被电子填满的最高能阶之能量(或被电子填满一半),在此能阶以上就是空能阶。这能阶亦就是理论上的费密能阶。亦可以说费密能阶以上的所有能阶都是空的,以下的能阶都是满的。如果说满能阶部分与空能阶部分尚有一种过渡的半充满情况,则可以说费密能阶就是被电子填满一半的能阶。这能阶高即表示逸出功小,能阶低即表示逸出功大。

影响逸出功的因素很多,它不仅随晶体结构的不同而改变,即使为同一种晶体,不同的晶面亦有不同的逸出功。原子较紧密排列的晶面常有较大的逸出功。若晶体中包含电负性较大的杂质,它可以捕获或固定一些金属中的自由电子,因而使空轨道数增多,亦即使较高的能阶空出,这样势必降低费密能阶。

若金属表面吸附一层正离子,由于所形成双电层电场,将促使电子自金属中逸出,从而降低逸出功,例如 Cs^+ 被吸附在 W 上时,逸出功降低 $\Delta\phi = -3.14$ 电子伏特。如果吸附一层负电子,则有相反的效果。逸出功改变值的大小,与双电层的偶极 μ 的大小及

单位面积上吸附的离子数有关。约可用下式来估计：

$$\Delta\phi = 4\pi e\mu\sigma\theta \quad (13-76)$$

其中 e 为电子电荷； σ 为单位面积上的吸附位置数； θ 为吸附位置被离子所占的百分率。

若金属表面吸附中性分子或原子时，则情形较为复杂。若在吸附过程中，吸附分子的电子有部分地转移到金属，这些电子当填充金属的空能阶，结果使费密能阶升高，逸出功降低。同时，由于吸附分子的电子被转移给金属，而形成被吸附的正离子层，双电层的影响亦会有利于逸出功的降低。如果在吸附过程中，金属的电子转移给吸附分子，则会使逸出功升高。

吸附时，电子向那一边转移，这虽然不能单纯比较吸附分子的电离势和金属逸出功的大小，尚需考虑生成的吸附离子与金属间的作用能。但有一点是无疑的：逸出功越小，给出电子的趋势越大；逸出功越大，从另一分子获得电子的趋势亦越大。因而斯蒂文森^①认为可用它来衡量此金属的元素负电性。它们间有如下的关系：

$$x = 0.355\phi \quad (13-77)$$

例如 Ni 的逸出功 $\phi = 4.71$ 电子伏特，则元素负电性 x 为 1.67。这就提供一种计算负电性的方法。

虽然在吸附过程中，真正电子的完全转移可能是少数，即多数数的吸附键不会是纯粹的离子键，亦可能大多数是极性键或配位键，但电荷的部分转移是普遍的。许多研究者认为金属及半导体上的吸附大多形成电荷转移络合物^②。费密能阶的上方为空能阶，可以接受电子，使金属表现出路易士酸的性质。费密能阶的下方又是满能阶，可以送出电子，表现出路易士碱的性质。因此可以在不同的情形，与不同的反应分子分别形成接受电子或给出电子的吸附络合物。所以无论怎样，在金属的吸附及催化作用中，费密能阶的高低总是一个重要的因素。随着吸附量的增加，费密能阶是否迅

① Ste Stevenson, J. Chem. Phys. **23**, 203(1955).

② Matsen, J. Chem. Phys. **22**, 1800 (1954) Boudast, J. A. C. S. 1531(1952).

速改变尚须看费密能阶处的能阶密度。

能阶密度因为金属在实际吸附或催化过程中，并不是吸附一个、二个吸附分子，或得失一个、二个电子的问题，而是达到一定的吸附量，形成一定量的吸附络合物，因而须有大量的电子转移，这就要求能量合适且数目较多的能阶。要求费密能阶不因得失一些电子后即迅速改变，因为费密能阶的改变往往朝着对吸附不利的方向进行。例如吸附时若要求电子从分子转移到金属，随着吸附量的增加，金属中电子增多，费密能阶升高，就减少了继续接受电子或吸附的能力。如果费密能阶的稍高处有密集的空能阶，则能从吸附分子接受很多的电子而使晶体本身的能阶升高。若比费密能阶稍低的填满电子的能阶很多，则能不断给出很多电子(如果需要时)而本身能阶不会显著下降。所以费密能阶的高低在接受电子趋势方面好似一个强度因素，费密能阶处的能阶密度好似一个容量因素。这对金属的吸附几率及催化活性都有很大关系。

能阶密度即是在能带中能量相差一个单位范围内存在的能阶数目。若能量改变 dE ，能阶数目改变 dN ，能阶密度即为 dN/dE 。

在 § 13-2a 中已经说过，能量 E 以下的能阶数 N ，对于自由电子是这样的：

$$N = \frac{8\pi V (2m\hbar)^{\frac{3}{2}}}{3h^3}$$

对于晶体实际情况，近似地为：

$$N = \frac{8\pi V (2m^*E)^{\frac{3}{2}}}{3h^3}$$

其中 m^* 为有效电子质量。将 N 对 E 微分，则可得到能阶密度：

$$\frac{dN}{dE} = \frac{4\pi V (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} E^{\frac{1}{2}} \quad (13-78)$$

根据 m^* 及式(13-78)，则可从理论上绘出 $\frac{dN}{dE}$ 对 E 的能阶密度分布曲线(参见图13-8)。

能阶密度分布亦可从软 x 线谱求出。因为当电子被激发到要

研究的能带(如导带),从此再返回 K (或 L) 层即形成 X 射线。在某能阶左右的电子数越多(亦即此能量左右的能阶密度越大),与此相应频率的射线强度亦就越大。因此根据 X 射线谱各频率的强度即可绘出能阶密度分布图。此外亦可测定比热的电子组份而推求费密能阶处的密度。

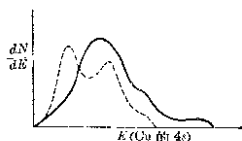


图 13-8

—— 实验值 --- 理论值

无论根据实验或理论推求已知过渡元素 d 能带比 s 及 p 能带要狭得多,亦即在 d 能带上的能阶密度较大。此外更知道在过渡元素中尤以 VIII 族元素的 d 能带,费密能阶处的密度为最大。这些金属是加氢的有效催化剂和这亦有密切关系。 d 能带由原子的 d 轨道形成。原子的 d 轨道数超过 s 、 p 轨道数,所以 d 能带所含的能阶数亦超过 s 能带及 p 能带。内层 d 轨道的平均半径小于外层的 s 、 p 轨道,故受另一原子的作用亦较小,能阶的分裂亦就不大(即所形成的能带亦较狭)。较狭的能带内有较多的能阶数,就使 d 能带有着很大的能阶密度。现将第一长周期过渡元素的能带能阶情况绘于图 13-9。图中 1、2、3、...、10 分别表示外层电子壳含有这些电子数的过渡金属的费密能阶,亦就是说,在相应数字处虚线的左方的低能阶已全充满,而能带中右方较高能阶是空的。比较图 13-9 中 $4s$ 能带与 $3d$ 能带,可见 $3d$ 能带的能阶密度要比 $4s$ 大得多。图 13-8 中所绘的 $4s$ 能带不过是图 13-9 中 $4s$ 部分的放大。

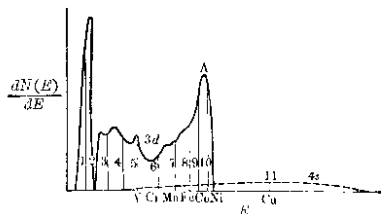
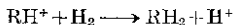
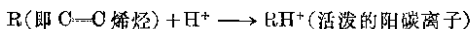
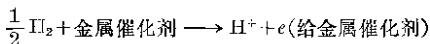


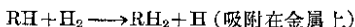
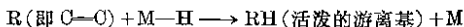
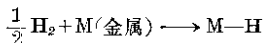
图 13-9

13-7 金属的催化作用

固体表面的催化活性,根据近代的电子理论,无疑和表面是否容易形成活泼的被吸附络离子或活泼的非极性键有关。不过在吸附过程中究竟形成那一类吸附键?表现活性的是正负络离子还是不稳定的金属共价化合物呢?其情形均不清楚。例如对于 O_2 的吸附几乎可以肯定总是形成被吸附的负离子,如 O^- 或 O^{--} 。但对于 H_2 的吸附来说,有的认为是形成活泼的被吸附的质子 H^+ , 氢化催化即是依靠这些被吸附的活泼离子,并可用如下的反应机理来描述烯烃的加氢:

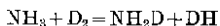


有些研究者却认为金属吸附 H_2 的过程主要形成共价键^①及活泼的金属氢化物。催化氢化的机理可用如下步骤来表示:



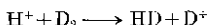
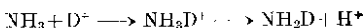
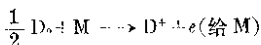
在金属催化作用中很可能是后一种机理较为主要,尤其是氢化反应。但有时这二种吸附键机理常常同样可以解释金属的化学吸附及催化活性。现且不论是形成正离子的过程或生成极性键的过程,促进反应的条件有几种,现分述于下:

(1) 金属需有较大的逸出功或较低的费密能阶,以便有较低能阶的空轨道接受反应分子的电子。金属的逸出功以 VIII 族过渡元素的 Fe 族及铂族元素为最大,故此族金属为最好的氢化催化剂。又如 NH_3 与 D_2 的交换反应:



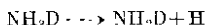
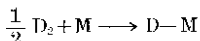
其可能的机理是:

① 此共价键亦可能是配键的形式,亦即在吸附过程中形成电荷转移络合物。



.....

亦可能是:



应用不同金属 Cu、Ag、Fe、Pd、Ni、Pt 作催化剂, 发现频率因素 (即比速度 $k = Ze^{-\frac{E}{RT}}$ 关系式中的 Z) 几乎相同, 而反应速度的不同主要是活化能 E 不同。以逸出功最小的金属 Ag 的活化能 (14.1 千卡) 为最大, 逸出功最大的金属 Pt 的活化能 (5.2 千卡) 为最小。亦即是逸出功越大, 越有利于正离子或活泼共价键的形成, 催化活性亦越大。

(2) 促进正离子及活泼共价键 (指电子由反应分子供给的一类) 的形成之另一重要条件是, 反应分子需有较低的电离势, 以利于电子从反应分子转移给金属。Trapnell 曾研究 20 多种不同金属膜对各种气体的吸附活性。对于同一种金属的吸附, 各种气体的活性次序为:



除去 O_2 几乎可肯定是以负离子状态吸附外, 其他几种可能是以正离子吸附或形成共价吸附键。有趣的是它们被吸附能力的次序, 可说和它们的电离势变化次序一致。

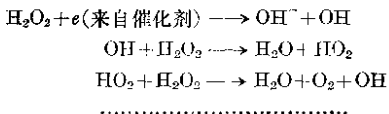


电离势 (电子伏特) 11.4 10.5 14.0 15.4 15.6

所以可说分子的电离势越小, 越易被化学吸附 (当指同类型的吸附键)。虽然对 H_2 及 N_2 来说, 吸附终态常是原子, 但 H 及 N 原子的电离势亦是高的 (分别为 13.6 及 14.5 电子伏特)。

(3) 许多研究工作表明,对于化学吸附及催化活性,费密能阶密度的大小可能比逸出功还重要一些。大的能阶密度不仅可保持逸出功少受变动,而且有较强的吸附几率。不过需看不同的吸附机理及吸附键的种类,分别考虑费密能阶稍上方的空能阶密度或费密能阶稍下方的满轨道能阶密度。第一长周期过渡元素的费密能阶适处在能阶密度最大的 d 能带。所以 d 能带能阶密度的分布及电子填充情形与它们吸附及催化活性的关系最为密切。Fe、Co、Ni 中的 d 能带尚部分空着,故有利于 H_2 的吸附及加 H 催化活性。金属 Cu 的费密能阶在 $4s$ 带(参见图 13-9),能阶稍低的 d 能带几乎全充满电子,又有很大的能阶密度,这有利于给出电子。而金属 Ni 的 d 能带未被电子充满,费密能阶在图 13-9 中的 10 处,给出电子的趋势较 Cu 为弱。所以对 H_2O_2 的分解,Cu 的催化活性比 Ni 较大。

对 H_2O_2 催化分解的机理大致如下:



其控制步骤是第一步,电子需从金属转移到 H_2O_2 。Dowden 及 Reynolds 等确定 Cu-Ni 合金的催化活性,以纯 Cu 为最高,加入 Ni 后即迅速降低。

对于吸附及催化活性的影响,费密能阶的高低只是一个因素,而可利用的轨道性质及 ψ 的对称性亦很重要。 d 轨道伸长于金属表面之外,形成吸附键的趋势远比 s 轨道为有效,所以 Cu 如果不在较激发的状态(或激发态亦会赋有一些空 d 轨道)就很难吸附 H_2 等气体。此外根据鲍林理论,金属键大多使用杂化轨道来结合。过渡元素的金属键使用了 d 、 s 、 p 杂化轨道,亦即包含了若干百分率的 d 轨道,称为 δ 性格。显然,金属键的 δ 性格越大,即意味着所剩留的空 d 原子轨道数越少(相当于能带理论中所说的 d 空穴数变少),吸附亦就越难。现在且认为金属用来吸附的轨道亦大多是

杂化的, 那末 δ 性格大就意味着表面吸附键中所含的 δ 成份越小, 吸附键的强度变弱了。所表现出来的吸附热亦往往随着 δ 性格的增大(或 d 空穴数的减少)而逐渐变小。这可从表 13-2 所示的数值看出。

催化活性虽与化学吸附有直接关系, 但二者并不完全等同。要有高的催化活性, 当然需要较速及较多的化学吸附, 亦即容易形成吸附络合物, 但亦同时需要所形成的吸附键或吸附络合物有很高的活泼性, 否则就不能保证以后几步的反应及产物的解吸。没有空

表 13-2

(4)

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d 电子数	3(5)	5(6)	5(7)	6(8)	7(9)	8(10)	10(9)	10
空 d 轨道数	7~5	5~4	5~3	4~2	3~1	2~0	0	0
H_2 吸附热(千卡/克分子)		43		33		31	9	
	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
d 电子数	4(5)	5(6)		7(8)	8(9)	8(10)	10	10
空 d 轨道数	6~5	5~4		3~2	2~1	2~0	0	0
H_2 吸附热(千卡/克分子)		40			28	27	低	低
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
d 电子数	3(5)	4(6)	5(7)	6(8)	7(9)	9(10)	10	10
空 d 轨道数	7~5	6~4	5~3	4~2	3~1	1~0	0	0
H_2 吸附热(千卡/克分子)	47	43				30	低	低

(5)

	Ta	W	Cr	Fe	Ni	Pt	Pd	Rh	Cu
δ 性格(%)	39	43.5	39	39.5	40	44	46	50	
H_2 吸附热(千卡/克分子)	47	43	43	33	31	30	27	28	9
C_2H_4 氢化速度	Ta < Cr < W < Fe < Ni < Pt < Pd < Rh								

d 轨道或费密能阶较高的金属如 Zn、Cd、Hg、Ag、Au 及 Cu (有少数空 d 轨道) 不易有效地与 H_2 等形成吸附键, 因而不易吸附, 结果就很少或没有加 H_2 催化活性是容易理解的。但含空 d 轨道过多(或 δ 性格较小)的金属如 Cr、Mo、W、Mn 等则由于吸附过强亦不是有效的氢化催化剂。

合金的催化活性当然和它们的费密能阶、附近的能阶密度及能带中空 d 轨道总数有关。这些约可从各组份的平均数来估计。例如在 d 空轨道数较大的金属中加入 d 电子过多的元素, 即使 d 空轨道数降低, 并可使空轨道的能阶密度适当调整而增大。因而使原来二个单独成份很少催化活性的成份所构成的合金呈现很高的催化活性。根据这原则可找寻非 Ni、非铂属的加氢催化剂。例如 Cr(空 d 轨道过多)及 Cu(空 d 轨道太少)均不是好的加氢催化剂。但铜-铬催化剂 $CuCr_2O_4$ 却是活性很大、工业上常用的加氢催化剂。在使用过程中, 在 H_2 的气氛下 CuO 还原成 Cu , 而 Cr_2O_3 亦有少量还原成 Cr 溶于 Cu 中, 使 Cu 的空轨道数适当增加, 而空能阶密度亦适当地调整至和 Ni 相仿。

Ni 是很有效的加氢催化剂, 将 Cu 或 Fe 加入 Ni, 一般说来没有什么优点(除非对 H_2 以外另一反应物的吸附有良好影响)。Ni-Cu 合金对溶于乙醇中苯乙烯的加氢催化反应, 随着 Cu 的加入量的增多, 催化活性及磁化率均迅速下降。对于苯的液相加氢亦是同样的情形。

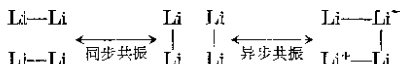
仲氢和正氢的转化作用, 金属催化的初步机理和加氢反应相同, 首先形成活泼的金属氢间的共价键 $M \cdots H$, 因而 Pd 是很好的催化剂。但在 Pd 中加入适量的 Au 后, 由于 Pd 中 d 能带的空轨道将被 Au 所有的 s 电子充满, 而费密能阶移到 s 能带, 同时空轨道能阶密度 $\frac{dN(E)}{dE}$ 很小(这时只 s 能带有空轨道, 而 s 能带的能阶密度终远比 d 能带为低, 参见图 13-9), 所以活化能将增大, 频率因素将减小。纯 Pd 对仲氢转化反应的活化能为 3.5 千卡, 含 60% 原子百分率 Au 时, 活化能升到 8.5 千卡。

事实上金属的催化情形远比上述为复杂,其理论亦很不成熟,尚需今后的发展。

13-8 鲍林金属键理论

鲍林重申了 Goldschmidt (1926 年) 提出的金属键本质上是共价键的基本论点。最重要的证据之一就是金属中的原子半径与共价半径很接近。例如金属锂中的键长为 3.04\AA , 这与应用量子力学所计算得到的 Li-Li 单电子键键长 3.02\AA 接近。又例如铍金属原子半径为 1.07\AA (指配位数 8 的), 而共价半径 (指四面体) 为 1.06\AA 。Zn、Cd、Hg 的金属原子半径各为 1.32 、 1.49 及 1.52\AA , 而它们的共价半径为 1.31 、 1.48 及 1.48\AA 。除 Cu、Ag、Au 的共价半径稍大于金属原子半径外, 其他许多元素一般为金属半径稍大于共价半径。

鲍林指出可用电子配对法来处理金属键, 并认为在金属中是由于单电子键及双电子键以共振的方式存在于相邻的原子间。如



这样可解释金属晶体中配位数多 (一般为 $8 \sim 12$ 个) 而价电子很少亦能以共价键结合原子于一起的原因。他们且曾指出如果用电子对波函数来描述整块金属晶体中的“共振”价键, 则整块金属晶体的波函数, 可以写成 Bloch 型函数的形式 [参见式 (13-66)], 因而能带理论的基本特征以及它所能解释的许多物理性能仍将在鲍林的理论中表现出来。

实际上现在已相当明确, 金属键本质上是一个多中心型共价键。

13-8a 金属原子半径

金属以共价键为本质的理论至少必须能解释如下一些问题:

- (1) 金属原子半径递变的规律;
- (2) 金属结构类型的关系;

(3) 金属的结合能大小及熔点等性质;

(4) 金属的延展性、导电性及磁性等等性质。

金属极大多数均以配位数 12 的最紧密排列,或配位数 8 的紧密排列。就是同一种元素,配位数 12 排列的原子半径要比配位数 8 的约大 3% 左右($0.04 \sim 0.06 \text{ \AA}$)。这主要由于配位数较多时,接触的原子数较多,电子壳间的相斥作用增大,因而键长亦就稍有增加。

Goldschmidt 及鲍林等所提出的金属原子半径,如表 13-3 所列。

表 13-3 金属原子半径

配位数	Li Be												
12	1.58 1.12												
8	1.52 1.07												
	Na Mg												Al
12	1.92 1.60												1.43
8	1.86 1.55												1.39
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
12	2.38	1.97	1.66	1.47	1.36	1.30	1.27	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53
8	2.31	1.91	1.60	1.42	1.31	1.26	1.24	1.23	1.22	1.22	1.24	1.32	1.48
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
12	2.53	2.15	1.82	1.60	1.47	1.39	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.54	1.67
8	2.43	2.07	1.76	1.54	1.43	1.36	1.32	1.31	1.31	1.34	1.40	1.49	1.62
	Cs	Ba	稀土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
12	2.72	2.24	1.86	1.62	1.49	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.46	1.57	1.71
8	2.62	2.17	1.80	1.57	1.44	1.37	1.33	1.31	1.32	1.35	1.42	1.52	1.66

从表 13-3 中可以看出同一周期的元素,随着核电荷的增多,原子半径开始突然缩小,然后逐渐缩小,直到 VIII 族 Fe、Co、Ni (或 Ru 及 Os) 缩小至最小程度,以后就随核电荷的增加原子半径逐渐变大。

在 § 9-6 中曾说过键长大小的不同,其原因有三:

(1) 本来的原子大小不同;

(2) 成键电子数(或键级)的不同;

(3) 键性质及键性格的显著改变.

同一周期元素,例如从 K 到 Ca, 增加的电子仍在 $4s$ 轨道(互相间的屏蔽很小), 核电荷增加一个单位, 故突然缩小了原子半径. 从 Ca 到 Sc, 又增加了一个核电荷, 而电子增加在 $3d$ 轨道, 屏蔽效应小, 故原子半径缩小亦多. 以后随着核电荷及 d 电子的继续增加, 半径继续收缩. 由于电子壳的逐渐紧密, 收缩的趋势减小, 这些都尚可说明. 但为什么到了 Ni 以后, Cu 及 Zn 的原子半径反而增大呢? 虽然 d 电子组排满后, 屏蔽效应有所增加, 这会影响原子半径, 但不易解释增大的原因, 亦不能解释从 Cu 到 Zn, 从 Ag 到 Cd 的增大, 更不易解释第五、第六周期的原子半径的最低处在 Ru 及 Os 处.

所以单纯用原子大小及轨道大小还不能完全解释金属原子半径的递变. 鲍林认为此等原子半径先缩小, 然后又增大, 主要由于成键电子数及成键轨道性质的改变所引起的.

从 K 到 Ca, 成键电子数增加. 在过渡元素中, d 轨道及 d 电子亦参与了成键作用, 正和在络合物中的化学键相似. 一部分 d 轨道与 s 、 p 轨道杂化, 在周期开始时, 成键的空轨道多而价电子数小, 故键弱而原子半径较大. 随着 d 电子数的增多及参与作用, 键级逐渐增加, 原子半径缩小. 到 VIII 族元素, 成键轨道及电子数均达到了最多, 因而键长缩到最小. 至 Cu、Zn (或 Ag、Cd) 以后, 电子数虽有增加, 但空的成键 d 轨道却很少或没有了, 因而键又减弱, 键长或原子半径因而又复增大.

鲍林研究键长及磁性后, 假定第一长周期过渡元素中的 5 个 d 轨道, 其中约有 2.28 个不能用来成键, 而保持原子轨道状态的称为原子 d 轨道. 其中 2.72 个可用来与 $4s$ 、 $4p$ 轨道杂化而成键. 他并假定从 K 到 V, 成键电子数是从 1 个增加到 5 个, 故原子半径剧烈降低. 从 Cr 到 Ni, 成键电子数就保持恒定为 6 个, 故原子半径就几乎差不多一样地小了. 从 Cu 到 Zn, 成键电子数又迅速降低. 现将各金属元素的成键电子数及成键轨道数列于表 13-4, 以供比较.

表 13-4 成键电子数(金属原子价)

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIB	IVB	VB
1	2	3	4	5	6	6	6	5.56	4.56	3.56	2.56	1.56

表 13-5

		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
轨道 使用 情况	成键轨道数	5	6	6	6	6	6	5.56	4.56
	原子 <i>d</i> 轨道数 ^① (不成键)	3.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.72	3.72
	金属轨道数(空)	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	轨道总数	9	9	9	9	9	9	9	9
电子 分布 情形	电子总数(3 <i>d</i> 及 4 <i>s</i>)	5	6	7	8	9	10	11	12
	分布在成键轨道中的电子数	5	6	6	6	6	6	5.56	4.56
	分布在原子 <i>d</i> 轨道中的电子数	0	0	1	2	3	4	5.44	7.44
	未配对的电子数	0	0	1.2	2.22	1.56	0.56	0	0

① 严格说来,从 Cr 到 Ni,不成键的原子 *d* 轨道数亦稍有不同,因金属键中所含 *d* 性格大小亦稍不同。

在这里亦有几个假定,即 Mn、Fe、Co、Ni 的成键电子数与 Cr 同样都是 6,主要是这些金属的硬度、密度、熔点等性质都表示它们应有大致相等的金属价。另一假定是这些金属都有 0.72 个左右的空的金属轨道,借以供给异步共振的使用(即用来容纳



激发的电子)。主要依据是这些金属及相互合金中以 27% Co 的 Co-Fe 合金的饱和磁化率为最大,从磁矩推知它含有 2.44 个未配对电子。此合金的 3*d* 4*s* 电子总数 = $0.27 \times 9 + 0.73 \times 8 = 8.28$,如果假定每一个成键轨道占据一个电子(用来与相邻原子化合),每一原子轨道中亦占据一个电子(这样未配对电子数可以最多),则 8.28 个电子共使用了 8.28 个轨道。但 4*s* 4*p* 3*d* 轨道总数为 9,可见空的金属轨道数为 $9 - 8.28 = 0.72$ 。

这样假定后,即可推求 Cu、Zn、Ga、Sn 等金属的成键电子

数, 从磁性测定知道它们没有未配对电子, 故每原子轨道上都含有 2 个配对电子, 每成键轨道上占一个(用来与相邻原子中的电子配对)。这样则原子轨道数 $\times 2 +$ 成键轨道数 $\times 1 =$ 电子总数。如令成键轨道数或成键电子数为 x , 原子轨道数则为 $8.28 - x$ (因原子轨道数加成键轨道数等于 8.28 个使用轨道), 故 $(8.28 - x) \times 2 + x =$ 电子总数, 或 $x = 16.56 -$ 电子总数。对于 Zn, $4s 4p 3d$ 电子总数为 12, 可知成键电子数 x 为 4.56。同样可知 Sn($4s 4p 3d$ 电子总数为 14) 的成键电子数 $x = 16.56 - 14 = 2.56$ 个。

Fe 从磁性测定知有 2.22 个未配对电子, 鲍林最初假定它都是在原子轨道上, 则 $4s 4p 3d$ 的 8 个价电子中, 用来成键的电子数为 $8 - 2.22 = 5.78$ 个。但近年认为 2.22 个未配对电子中尚有 0.22 个属于成键轨道(以单电子键形式成键), 故总成键电子数为 6。

13-8b 磁性

鲍林假定从 Cr 到 Ni 的金属价电子数都是 6, 多余的外层电子数即分配在不成键的原子 d 轨道上(都是 2.28 个)。根据洪特原理, 这些不成键的电子应尽可能作不配对的分布。因而未配对的电子数至少应有如下数值:

Cr: 0 (外层多余电子数 $= 6 - 6 = 0$)

Mn: 1.00 (多余电子数 $= 7 - 6 = 1$)

Fe: 2.00 (多余电子数 $= 8 - 6 = 2$)

Co: 1.56 (多余电子数 $= 9 - 6 = 3$, 分配在 2.28 个原子轨道上, 故未配对的电子数 $= 2 \times 2.28 - 3 = 1.56$)

Ni: 0.56 (多余电子数 $= 10 - 6 = 4$, 分配在 2.28 个原子轨道上, 故未配对的电子数 $= 2 \times 2.28 - 4 = 0.56$)

从饱和磁化实验测知的未配对电子数为: Cr(0)、Mn(~ 1)、Fe(2.22)、Co(1.66)、Ni(0.66), 二者大致相符。鲍林且认为 Fe 的 6 个成键电子中, 以单电子键的形式参预成键的, 大约还有 0.22

个电子未配对。这样, 未配对电子总数就是 2.22。

此外, 从实验知道含 56% Cu 的 Cu-Ni 合金的磁矩为零, 亦即没有未配对电子。在此合金中, 外层电子总数为 $0.56 \times 11 + 0.44 \times 10 = 10.56$ 。假定成键电子数保持为 6, 则多余的外层电子数 $= 10.56 - 6 = 4.56$, 适足双双偶合地分配在 2.28 个原子 d 轨道上, 而不呈现磁矩。同样的处理, 亦可以解释 Pd 吸收 H_2 后的磁化率的降低现象, 当 H: Pd 约为 0.6 左右时磁矩为零。

根据鲍林的理论, 9 个外层轨道中只使用了 8.28 个。还剩余 0.72 个称为金属轨道的空轨道, 它可以容纳激发而来的电子, 负责电子转移(如电导)等作用的使用。

能带理论对磁性的解释却是这样: 过渡金属在广阔的 sp 能带约有 0.7 个已配对的电子。因而在 $3d$ 能带中 Fe、Co 及 Ni 原子各有 7.3、8.3 及 9.3 个电子。 $3d$ 能带中包含 5 个能阶。所以未配对的电子数应各为 2.7、1.7 及 0.7 (指每一原子)。对于 62% Cu 的 Cu-Ni 合金共有 10.62 个电子/每一原子, 除在 $4sp$ 能带中有已配对的 0.7 个外, $3d$ 能带几乎有 10 个电子分布在 5 个能阶, 故总的磁矩接近于零。在 Fe 或比 Fe 原子序数较低的过渡元素中, 可能并非所有 $3d$ 能阶都拿来使用。

13-8c 金属的结合能及其他性质

金属的结合能可用它们的升华热来表示(参见表 13-6)。

从 IA 到 VA 族元素, 金属的结合能迅速增大。这主要由于成键电子数由 1 增加到 5 (它们处在 $3d\ 4s\ 4p$ 杂化轨道中, 且没有非成键电子)。从 V 到 Cr, 或从 Nb 到 Mo, 结合能突然缩小了一些(根据鲍林理论, 成键电子数稍有增加, 从 5 增加到 6, 但由于核电荷的不断增大, 使用的 d 轨道半径可能亦大大缩短, 这亦可能影响杂化轨道的成键能力), 嗣后几个元素成键电子数目几乎保持不变, 所以结合能就几乎相近(锰例外)。到 IIB 族元素 Zn、Cd、Hg 结合能又突然降低, 这应该说主要由于 $3d$ 轨道已缩小很多, 已不能有效地形成 $3d\ 4s\ 4p$ 的杂化轨道, 故使成键电子数迅速降低。

表 13-6 金属升华热(千卡/克原子)及熔点(°C)

Li	Be												
37.1 (186)	76.6 (128)												
Na 20.9 (97.5)	Mg 35.9 (651)	Al 7.5 (660)											
K 21.5 (82.3)	Ca 46 (842)	Sc 93	Ti 112 (1725)	V 120 (1710)	Cr 94 (1530)	Mn 68.1 (1260)	Fe 96.7 (1535)	Co 102 (1490)	Ni 101.6 (1452)	Cu 81.3 (1083)	Zn 31.3	Ga 52	
Rb 20.5 (38.5)	Sr 89 (757)	Y 90	Zr 142 (1860)	Nb 185 (1950)	Mo 156 (2620)	Tc —	Ru 160	Rh 138	Pd 93	Ag 69.1 (960)	Cd 27 (321)	In —	
Cs 18.8 (28.5)	Ba 42 (850)	稀土	Hf 185 (3080)	Ta 185 (3080)	W 202 (3870)	Re —	Os 174	Ir 165	Pt 122 (1774)	Au 82.3 (1003)	Hg 14.5 (-39)	Tl 40	

金属的熔点、硬度、抗张强度及屈服点一般是和金属的结合能相平行。这亦可从表 13-6 中括弧内所注的熔点看出。与结合能有关的克原子体积及密度，亦在 Ni、Ru 及 Os 处显示最小及最大。第一长周期各金属的压缩系数 ($\times 10^7$) 变化次序亦相仿：K (31.7)、Ca (5.7)、Cr (0.9)、Mn (0.84)、Fe (0.63)、Ni (0.40)、Cu (0.75)、Zn (1.7) 及 Ga (2.1)。

13-8d 金属键数

在 § 9-5 曾说过对 C—C, C=C, C≡C 等键，键长 D_n 与键的级数 n 间有 $D_n = D_1 - 0.71 \log n$ 的关系， D_1 是单键的键长。对于单键、双键及叁键来说，键的级数就是键数。鲍林认为如此形式的关系不仅适用于共价键，且亦适用于金属键。对于金属键键长 D_n 和金属键数 n 间的关系，他提出如下的公式：

$$D_n = D_1 - 0.600 \log n \quad (13-79)$$

或

$$r_n = r_1 - 0.300 \log n \quad (13-80)$$

其中 D_1 是单键金属键的理论值 (因金属原子不可能有纯粹的单键)； r_1 是 $\frac{1}{2} D_1$ ，即理论单键的金属原子半径； $r_n = \frac{1}{2} D_n$ ，即键数 n 时的金属原子半径。

若某金属原子有 ν 个成键电子分布在周围 N 个配位原子间，则键数 $n = \frac{\nu}{N}$ 。 n 及 r_1 的数值可从晶体结构测得的 r_n 值求得。今举 Zr 金属为例来说明之。

Zr 可以有面心立方最紧密结构 (配位数 12) 及立方体心结构二种形式。后一种结构配位数为 8，结构实验测得的有效原子半径为 1.563 \AA ，此外还有 6 个距离稍远 (约大 15%) 的配位原子，其有效半径为 1.805 \AA 。

Zr 的成键电子总数为 4。可假定有 x 个用来与最邻近的 8 个配位原子构成化学键，此种键的键数等于 $\frac{x}{8}$ ，另外尚有 $4-x$ 个成键电子用来与稍远的 6 个配位原子构成键，则此种键的键数等于

$\frac{4-x}{6}$, 此二种键的键长 $r_{(\frac{x}{8})}$ 及 $r_{(\frac{4-x}{6})}$ 根据式(13-80)应是:

$$r_{(\frac{x}{8})} = r_1 - 0.300 \log \frac{x}{8} \quad (13-81)$$

$$r_{(\frac{4-x}{6})} = r_1 - 0.300 \log \frac{4-x}{6} \quad (13-82a)$$

或

$$1.563 = r_1 - 0.300 \log \frac{x}{8}$$

$$1.805 = r_1 - 0.300 \log \frac{4-x}{6} \quad (13-82b)$$

解出此二联立方程, 得到 $r_1 = 1.454$, $x = 3.58$. 即有 3.58 个成键电子用来和最近的 8 个配位原子相结合.

对于面心结构的 Zr, 配位数为 12, 则键数 $n = \frac{4}{12} = \frac{1}{3}$, 再利用已知的 r_1 值及式(13-80), 即可求得配位数 12 的原子半径是 1.601\AA , 与实验值 1.597\AA 非常符合.

利用已知的成键电子数及晶体结构数据, 即可求得许多金属的 r_1 . 若知道周期表中左右元素的单键金属原子半径 r_1 , 则可用内插法估计此金属的 r_1 . 再从 r_1 求出该金属的成键价电子数. 今将各金属的 r_1 及配位数 12 的 $r_{(\text{CN}12)}$, 和成键电子数列于 13-7.

将这些单键金属半径 r_1 与表 13-8 中所列的金属元素的共价半径(在氢化物中, 假定 H 的原子半径为 0.30\AA . 则金属共价半径 = 氢化物键长 $D_0 - 0.30\text{\AA}$) 比较一下, 可以看出二者几乎相同. 这亦表明金属键的性质非常接近于共价键.

上面介绍的只是—些有关金属键及金属性质的基础知识. 这些方面的进一步研究, 对于社会主义建设及国防均有重大意义. 例如提高钢的强度, 目前国内外发展较快的是合成低合金高强度钢, 它是低碳、多元微量的合金钢件, 具有良好的综合机械性能, 包括可焊性和耐磨性. 如含磷及含铜钢具有优良耐磨性和较高的屈服强度, 添加钼、硼、钛、钒、铝、铌等且可获得屈服强度更高, 可焊性

表 13-7 金属原子半径及成键电子数

金属价 $r_{(M_{1/2})}$ r_1	Li 1 1.549 1.225	Be 2 1.128 0.889																
	Na 1 1.896 1.572	Mg 2 1.598 1.304	Al 3 1.429 1.248															
$r_{(M_{1/2})}$ r_1	K 1 2.349 2.025	Ca 2 1.970 1.736	Sc 3 1.620 1.439	Ti 4 1.467 1.324	V 5 1.388 1.224	Cr 6 1.276 1.186	Mn 6 1.268 1.178	Fe 6 1.260 1.170	Co 6 1.252 1.162	Ni 6 1.244 1.154	Cu 6 1.276 1.176	Zn 6 1.339 1.213	Ga 6 1.404 1.246	Ge 6 1.444 1.242				
	Rb 1 2.48 2.16	Sr 2 2.148 1.914	Y 3 1.797 1.616	Zr 4 1.537 1.454	Nb 5 1.455 1.342	Mo 6 1.383 1.296	Tc 6 1.351 1.271	Ru 6 1.336 1.246	Rh 6 1.342 1.252	Pd 6 1.373 1.283	Ag 6 1.412 1.342	Cd 6 1.508 1.382	In 6 1.579 1.421	Sn 6 1.623 1.421				
$r_{(M_{1/2})}$ r_1	Cs 1 2.67 2.35	Ba 2 2.215 1.981	La 3 1.871 1.696	Hf 4 1.585 1.442	Ta 5 1.457 1.343	W 6 1.394 1.304	Re 6 1.373 1.283	Os 6 1.350 1.260	Ir 6 1.355 1.265	Pt 6 1.385 1.295	Au 6 1.439 1.389	Hg 6 1.512 1.386	Tl 6 1.595 1.437	Pb 6 1.704 1.502				

表 13-8 金属共价半径

	Li	Be									
在 H 化物中	1.295	1.043									
在 M ₂ 分子中	1.33										
	Na	Mg	Al								
在 H 化物中	1.587	1.431	1.327								
在 M ₂ 分子中	1.54										
	K	Ca		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
在 H 化物中	1.944	1.742		1.437	1.176	1.243	1.175	1.163	1.295		
在 M ₂ 分子中	1.96										
	Rb	Sr						Ag	Cd	In	Sn
在 H 化物中	2.067	1.846						1.317	1.462	1.538	1.485
在 M ₂ 分子中	2.09										
	Cs	Ba						Au	Hg	Tl	Pb
在 H 化物中	2.194	1.932						1.224	1.440	1.570	1.539
在 M ₂ 分子中	2.28										

良好的钢种。这类钢的性能强化主要是通过固溶体的形成而获得。此外,对于金属间化合物,固溶体生成因素的研究,可有助于研制禁带又宽,载流子迁移率又大的高温半导体材料。

现在已经合成的金属间化合物将近三、四千种。金属化合物往往是制备具有特种性能的物质基体,例如半导体、超导性、磁性和其他有用的电学和机械性能,这方面研究的重要性可想而知。而与此相关的固溶体研究则对于进一步改善这些性质可以产生很大的影响。例如二种金属化合物间若形成固溶体时,禁带宽度一般常和组成呈近似的直线关系。例如我们从 InSb 及 GaSb 二种金属间化合物以不同比例配成固溶体,就可得到禁带宽度从 0.25 到 0.8 电子伏特范围内的各种半导体材料。

当前的研究一方面是从金属二元化合物向三元及更复杂的多元化合物发展。另一方面是使用新的测试分析技术,以便深入解决结构、组成、键性质上的理论问题,并在此基础上发展冶金技术以控制其结构及性能。从目前发展水平,不久将有可能就金属间

化合物的结构、金属键及性能进行较准确的理论计算。此外,就是利用以往所积累的组成、结构和性能数据,进行合成新材料的应用研究,如 MnAl 、 MnAu_2 、 Cu_2MnSn 、 Ag_3MnAl 等磁性材料, PbTe 、 PbSe 、 $\text{In}(\text{P}, \text{As})$ 等激光材料, Nb_3Sn 、 V_3Ga 等超导材料, 及 TiAl 、 NbBc_{12} 等高温材料的研制都是例子。

第十四章

摄动理论法

对于较复杂系统的处理,要准确解决它们的薛定谔方程,从而获得严密的结果,常常会遇到极大的困难。因而量子力学常用各种近似法来解决它们。在第三章所说的变分法就是一种。下面将介绍另一种著名的近似法,即摄动理论法,并列举一些应用这方法解决某些问题的例子。

14-1 摄动理论法的一级近似

对于某些问题,例如氢原子结构,双原子分子中的简谐振动(如低能阶时),其薛定谔波动方程式可以准确地解出。但若将氢原子或谐振子置在一外加电磁场中,则需将此外加电磁场所引起的势能一起考虑,并包括在它们的薛定谔方程以内。这样一来,体系就较复杂,它们的薛定谔方程就变得难于直接解出。原先的体系可称为未受摄动的体系。现在受到另一因素的影响,体系的状态有些改变了,亦就是说原先的状态受到了摄动。

例如原先的体系或已获得解决的薛定谔方程为:

$$H^0\psi^0 = E_n^0\psi^0 \quad (14-1)$$

此方程的解 $\psi_0^0, \psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_n^0$ 即是未受摄动体系的波函数(符号右上角的“0”用来表示未摄动体系,以便与那受摄动体系相区别)。它们相应的能阶为 $E_0^0, E_1^0, E_2^0, \dots, E_n^0$ 。例如对于H原子来说, ψ_0^0 及 E_0^0 等都可从薛定谔方程准确解出。

14-1a 第一级摄动

现在体系受到摄动,状态稍有变化。亦即其波动方程的哈密顿算符已从原来的 H^0 改变为 H , 若令二者相差 $H^{(1)}$, 即

$$H = H^0 + H^{(1)} \quad (14-2)$$

则体系的波函数与相应能阶均将变为 ψ_n 及 E_n 。而不再是原来的

ψ_n^0 及 E_n^0 .

我们最关心的是能量 E_n 值。一方面它常直接有关于物质的性能及化学反应。另一方面体系受扰动后 E_n 的变化(相对于原先 E_n^0 来说)常较大于 ψ_n 值(参见第四章)。对于扰动体系能量 E_n 的第一级近似计算来说, 我们可假定扰动体系的 ψ_n 与原先未扰动体系的 ψ_n^0 相差不大(至少当扰动颇小时, 这假定是很合理的)。亦即假定 $\psi_n \approx \psi_n^0$, 这样我们就可近似地将已知的 ψ_n^0 代入扰动体系的波动方程

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (14-3)$$

去求得扰动体系的能量 E_n 值, 即

$$H\psi_n^0 \approx E_n\psi_n^0 \quad (14-4)$$

根据式(14-2), 则

$$(H^0 + H^{(1)})\psi_n^0 \approx E_n\psi_n^0 \quad (14-5)$$

二边各乘以 ψ_n^0 , 积分之, 得:

$$\int \psi_n^0 (H^0 + H^{(1)}) \psi_n^0 d\tau \approx E_n \int |\psi_n^0|^2 d\tau \quad (14-6)$$

因 $\int |\psi_n^0|^2 d\tau = 1$ (归一化条件)

故

$$\begin{aligned} E_n &\approx \int \psi_n^0 (H^0 + H^{(1)}) \psi_n^0 d\tau \\ &\approx \int \psi_n^0 H^0 \psi_n^0 d\tau + \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \\ &\approx E_n^0 + \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \end{aligned} \quad (14-7)$$

(因为未扰动体系 $H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$, 二边各乘以 ψ_n^0 , 积分之, 即得

$$\int \psi_n^0 H^0 \psi_n^0 d\tau = E_n^0 \int |\psi_n^0|^2 d\tau = E_n^0)$$

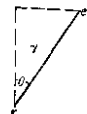


图 14-1

式(14-7)的物理意义即扰动体系 n 能阶的能量 E_n , 可从未扰动体系 n 能级的能量 E_n^0 加一校正项 $\int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau$ 求得。而在指定条件下, 扰动哈密顿 $H^{(1)}$ 为已知的, 而 ψ_n^0 亦是已知的(它是未扰动体系 n 能阶的波函数), 故此扰动校正项是很易计算出的。例如

在氢原子的 z 轴方向放一电场 F , 此电场对 H 原子中的电子及核所引起的位能为 $e \times r \cos \theta \times F$. 在 z 轴方向偶极分量等于 $e \times r \cos \theta$, 引起位能等于 $er \cos \theta \times F$, 亦就是说受电场摄动的 H 原子, 其哈密顿算符中除原来的 H^0 外, 尚须加入摄动项 $erF \cos \theta$. 亦即 $H = H^0 + erF \cos \theta$ 或 $H^{(1)} = erF \cos \theta$. 所以要计算基态氢原子(其波函数 ψ_1^0 为已知)受电场极化时, 其能量 E 即是:

$$E \approx E^0 + eF \int |\psi_1^0|^2 r \cos \theta d\tau \quad (14-8)$$

14-1b 氢原子的能量及屏蔽效应

现在以 He 原子电离势的计算作为第一级摄动法应用的例子. 氢原子有二个电子绕核运动(核电荷 $Z=2$). 在基态时, 此二电子都在 $1s$ 轨道上. 若不考虑此二电子互相间的排斥能 $\left(\frac{e^2}{r_{12}}$, 其中 r_{12} 为第一电子和第二电子的距离), 则核与每一电子的关系正如类氢原子(如 He^+ 、 Li^{+2} 等)完全一样. 其波函数 $\psi_{(1)}^0$ (指第一电子)、 $\psi_{(2)}^0$ (指第二电子)及相应的 $E_{(1)}^0$ 及 $E_{(2)}^0$ 为:

$$\psi_{(1)}^0 = \psi_{(2)}^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (14-9)$$

$$E_{(1)}^0 = E_{(2)}^0 = -E_H Z^2 \quad (14-10)$$

(E_H 为氢原子能量等于 13.53 电子伏特) 这些在原子结构一章都已讨论过.

既假定 He 原子的二个电子互不相关, 亦即在空间任何位置它们各保持其出现的几率. 则 He 原子中各处电子出现的总几率为它们的乘积, 亦即在这种假定下的 He 原子的波函数(基态) ψ^0 是:

$$\psi^0 = \psi_{(1)}^0 \psi_{(2)}^0 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Zr_1}{a_0} - \frac{Zr_2}{a_0}} \quad (14-11)$$

而体系能量为此二电子能量 $E_{(1)}^0$ 及 $E_{(2)}^0$ 的总和:

$$E^0 = E_{(1)}^0 + E_{(2)}^0 = -2E_H Z^2 \quad (14-12)$$

这种假定的 He 原子状态可称为未受摄动的体系, 它们的 ψ^0 及 E^0

完全为已知的，但实际 He 原子中的二个电子是相互排斥的，因而体系可说已受到摄动，摄动的哈密顿 $H^{(1)}$ 是：

$$H^{(1)} = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (14-13)$$

因而根据第一级摄动近似公式(14-7)，得知氦原子的能量 E 是：

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \int \psi^0 H^{(1)} \psi^0 d\tau \\ &= -2E_H Z^2 + \int \psi^0 \frac{e^2}{r_{12}} \psi^0 d\tau \\ &= -2E_H Z^2 + \int \frac{e^2}{r_{12}} \frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} e^{-\frac{2Zr_1}{a_0} - \frac{2Zr_2}{a_0}} d\tau \\ &= -2E_H Z^2 + \frac{5}{4} Z E_H \\ &= -2 \left(Z^2 - \frac{5}{8} Z \right) E_H \end{aligned} \quad (14-14)$$

将原子序数 $Z=2$ 代入，得 $E = -74.42$ 电子伏特。这项能量即相当于 He 原子第一电离势 (24.58 电子伏特) 及第二电离势 (54.41 电子伏特) 的总和，实验值为 -78.99 电子伏特。与计算值比较，相差不大。将式(14-14)与式(14-12)比较，即可看出只不过 $\left(Z^2 - \frac{5}{8} Z \right)$ 代替了 Z^2 。这就是说好似此二电子的相互排斥(摄动影响)降低了原来(未摄动体系)的核电荷 Z 一样。亦即好似核电荷对每一电子的作用已受到另一电子的屏蔽作用。这在 § 4-2 中已经讨论过，不再赘言。

对于其他原子，如 Na 等，亦可应用摄动理论来处理它们。

一个电子或一些电子对另一电子的屏蔽作用之大小，亦可从摄动能

$$E^{(1)} = \int \psi^0 H^{(1)} \psi^0 d\tau \quad (14-15)$$

看出。 $H^{(1)}$ 主要是其他电子(例如内层电子)对所研究的电子的排斥能。 ψ^0 是没有这项排斥能时这电子的波函数。显然若所欲研究的电子的波函数 ψ^0 越大(即伸展得越远，或属于更外层)，这项积

分亦就越大, 摄动能亦就越大, 屏蔽作用亦越大。

14-2 有退化性时的摄动

摄动体系 n 能阶的能量 E_n (如氢原子或在电场下的氢原子极化) 可将较简单的未摄动体的能量 E_n^0 , 加一校正项, 作为第一级的近似。即

$$E_n \approx E_n^0 + \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau$$

亦即只要将未摄动体系 n 能级的 ψ_n^0 , 代入上式计算就可以了。对于基态氢原子及氦原子来说, ψ_n^0 即 ψ_{1s}^0 只有一个已定的数值。只要代入计算就可解决问题。但今若要计算摄动体系第二能级 (主量子数 $n=2$) 或第三能级 ($n=3$) 的能量, 未摄动体系的相应能量 E_2^0 (或 E_3^0) 虽只有一个数值, 但与 E_2^0 相应的波函数却有 ψ_{2s}^0 、 $\psi_{2p_x}^0$ 、 $\psi_{2p_y}^0$ 及 $\psi_{2p_z}^0$ 等不同值。那末, 式 (14-7) 中的 ψ_n^0 值究竟应该用何数值代入呢? 同样对 d 电子能量的研究来说 (这在络合物研究中很重要, 参见 § 12-2d), 未受外界力场摄动时, 5 个 d 轨道的能量相同 (只有一个数值), 但波函数却有 5 个不同数值。对于这种有退化性的体系, 应用摄动法时亦会遇到相同的问题, 怎样选择 ψ_n^0 呢?

因为若 ψ_{n1}^0 、 ψ_{n2}^0 、 \cdots 、 ψ_{nJ}^0 都是未摄动体系波动方程 $H^0\psi^0 = E_n^0\psi^0$ n 能阶的解 (它们有相同的 E_n^0 值, 这体系常被称为 J 重退化性), 则由它们线性组合的 ψ_n^0 , 亦是原波动方程式 (14-1) 的解。亦即我们可采用

$$\psi_n^0 = C_1\psi_{n1}^0 + C_2\psi_{n2}^0 + \cdots + C_J\psi_{nJ}^0 = \sum C_J\psi_{nJ}^0 \quad (14-16)$$

作为摄动体系的波函数 ψ_n , 代入式 (14-3) 或

$$(H^0 + H^{(1)})\psi_n = E_n\psi_n \quad (14-17)$$

来求摄动体系的能量 E_n , 亦即

$$(H^0 + H^{(1)}) \sum C_J\psi_{nJ}^0 = E_n \sum C_J\psi_{nJ}^0 \quad (14-18)$$

因为 $H^0\psi_{nJ}^0 = E_n^0\psi_{nJ}^0$ (因 ψ_{nJ}^0 是 $H^0\psi^0 = E_n^0\psi^0$ 的解) 故上式可化为:

$$\sum C_J E_n^0 \psi_{nJ}^0 + H^{(1)} \sum C_J \psi_{nJ}^0 = E_n \sum C_J \psi_{nJ}^0 \quad (14-19a)$$

或

$$\sum C_J (E_n - E_n^0) \psi_{nJ}^0 = \sum H^{(1)} C_J \psi_{nJ}^0 \quad (14-19b)$$

要求得 E_n , 必须设法消去上式中所包含的参数 C_1, C_2, \dots, C_J (共 J 个) 参数, 这可分别用未扰动体系的已知波函数 $\psi_{n1}^0, \psi_{n2}^0, \dots, \psi_{nJ}^0$ (共 J 个) 乘上式①并积分之, 则可得到 J 个联立方程式, 例如:

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_{n1}^0 \sum C_J (E_n - E_n^0) \psi_{nJ}^0 d\tau &= \int \sum C_J \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{nJ}^0 d\tau \\ \int \psi_{n2}^0 \sum C_J (E_n - E_n^0) \psi_{nJ}^0 d\tau &= \int \sum C_J \psi_{n2}^0 H^{(1)} \psi_{nJ}^0 d\tau \\ \dots\dots\dots \\ \int \psi_{nJ}^0 \sum C_J (E_n - E_n^0) \psi_{nJ}^0 d\tau &= \int \sum C_J \psi_{nJ}^0 H^{(1)} \psi_{nJ}^0 d\tau \end{aligned} \right\} \quad (14-20)$$

式(14-20)中的第一式即,

$$\begin{aligned} (E_n - E_n^0) & \left[\int C_1 \psi_{n1}^0 \psi_{n1}^0 d\tau + \int C_2 \psi_{n1}^0 \psi_{n2}^0 d\tau + \dots \int C_J \psi_{n1}^0 \psi_{nJ}^0 d\tau \right] \\ & = \sum C_J \int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{nJ}^0 d\tau \end{aligned} \quad (14-21)$$

亦即

$$C_1(E_n - E_n^0) = \sum C_J \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_{nJ}^0 d\tau$$

(因 $\int \psi_{n1}^0 \psi_{n2}^0 d\tau = 1$, 而 ψ_{n1}^0 与 $\psi_{n2}^0, \psi_{n3}^0, \dots, \psi_{nj}^0$ 都是正交函数, 参见 § 2-4c. 故 $\int \psi_{n1}^0 \psi_{n2}^0 d\tau = 0, \int \psi_{n1}^0 \psi_{nj}^0 d\tau = 0$) 若令 $E_n - E_n^0 = E^{(1)}$, 并将上式展开, 则得:

$$C_1 E^{(1)} = C_1 \int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{n1}^0 d\tau + C_2 \int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{n2}^0 d\tau + \dots C_j \int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{nj}^0 d\tau \quad (14-22)$$

若令

$$\int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{n1}^0 d\tau = H_{11}^{(1)}$$

$$\int \psi_{n1}^0 H^{(1)} \psi_{n2}^0 d\tau = H_{12}^{(1)} \dots$$

① 严格表示时, 应该用 $\psi_{\text{eff}}^{\text{eff}}$ 、 $\psi_{\text{eff}}^{\text{eff}}$ 乘式 (14-19a), 为简单一些, 省去共轭函数符号^[*].

$$(H_{11}^{(1)} - E^{(1)})C_1 + H_{12}^{(1)}C_2 + H_{13}^{(1)}C_3 + \cdots H_{1J}^{(1)}C_J = 0 \quad (14-23)$$

[illegible]

要使上述方程中的 C_1, C_2, \dots, C_J 等未知数, 除有零值以外的解, 这 J 个联立方程的系数的行列式必须等于零, 亦即:

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} - E^{(1)} & H_{12}^{(1)} & H_{13} & \dots & H_{1j} \\ H_{21} & H_{22}^{(1)} - E^{(1)} & H_{23} & \dots & H_{2j} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}^{(1)} - E^{(1)} & H_{34}^{(1)} & H_{3j} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{j1} & \dots & \dots & \dots & H_{jj}^{(1)} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (14-25)$$

这是 J 次方的长期方程, 解出此长期方程, 则可得到 J 个 $E_n^{(1)}$ 的解 (或 J 个 $E_n - E_n^0$ 值); $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \dots, E_J^{(1)}$. 知道了这些摄动能后, 则可根据 $E_n - E_n^0 = E^{(1)}$ 式分别计算出体系受扰动后的能量 E_n , 它共有 J 个

$$\left. \begin{aligned} E_{n1} &= E_n^0 + E_1^{(1)} \\ E_{n2} &= E_n^0 + E_2^{(1)} \\ &\dots\dots\dots \\ E_{nI} &= E_n^0 + E_I^{(1)} \end{aligned} \right\} \quad (14-26)$$

从这里亦可看出原先未扰动体系在 n 能级的 J 重退化性(即相当于同一能级有 J 种波函数或状态)在受扰动后, 能阶就发生分裂. 退化性便被解除. 原子系统的受扰动可以由于电子间的互相影响, 亦可由于外界电磁场的影响. 所以在多电子原子中, 有相同主量子数 n 的 s 、 p 、 d 、 f 、 \cdots 等组的电子亦就由于扰动, 使能阶稍有差别. 同样理由 3 个等价 p 轨道或 5 个等价 d 轨道在磁场中亦由于扰动而能阶分裂成高低不同. 这就是塞曼效应. 在络合物

中, 中心离子的 d 轨道在配位体力场的扰动下, 能阶发生分裂。这对络合物的稳定性, 反应速度及所表现的磁性都有很大关系, 这在 § 12-2d 中已有较详细的讨论。

14-3 第二级摄动理论

上面所说的第一级摄动法应用来处理某些问题是不够准确的。例如对于氢原子的极化, 若应用第一级摄动法, 求得的氢原子在电场中的能量 E 为:

$$E \approx E^0 + E^{(1)} \approx E^0 + eF \int |\psi_{1s}^0|^2 r \cos \theta d\tau \approx E^0$$

(因为 $\cos \theta$ 当 θ 在 0 到 π 范围内, 有对称的正值及负值, 所以积分项等于零)。亦就是说第一级摄动能 $E^{(1)}$ 等于零。因面看起来好象被极化的原子之能量 E 与原先未极化的能量 E^0 相同 (参见 § 14-1)。实际上当然不会相等, 不过需要较准确的计算而已。

摄动体系的波动方程 (14-3) 中哈密顿算符 H , 可分为 H^0 (未摄动时的哈密顿算符) 及摄动项 $\lambda H^{(1)}$, 即

$$H = H^0 + \lambda H^{(1)} \quad (14-27)$$

其中 λ 为一常数, 称为摄动参数。例如研究分子在外加电场强度 F 下的极化时, 摄动项 $\lambda H^{(1)} = F \times er \cos \theta$ (参见 § 14-1), 就可将 F 作为 λ , $er \cos \theta$ 作为 $H^{(1)}$ 。因而摄动体系的波动方程为:

$$(H^0 + \lambda H^{(1)})\psi_n = E_n \psi_n \quad (14-28)$$

在摄动理论中可认为摄动体系的 ψ_n 及 E_n 由原先未摄动体系的 ψ_n^0 及 E_n^0 加以摄动校正项 $\lambda \psi_n^{(1)}$ 、 $\lambda^2 \psi_n^{(2)}$ 、 \dots 、 $\lambda E_n^{(1)}$ 、 $\lambda^2 E_n^{(2)}$ 、 \dots 而得到。即

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (14-29)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (14-30)$$

若作为二级近似, 就取前面三项已够了。现在问题就是要求出 $\lambda \psi_n^{(1)}$ 、 $\lambda^2 \psi_n^{(2)}$ 及 $\lambda E_n^{(1)}$ 、 $\lambda^2 E_n^{(2)}$ 。可将 ψ_n 及 E_n 值代入式 (14-28), 得到:

$$\begin{aligned} & (H^0 + \lambda H^{(1)}) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) \\ & = (E_n^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)}) \times (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) \end{aligned} \quad (14-31)$$

即

$$\begin{aligned} & (H^0 - E_n^0) \psi_n^0 + \{(H^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} \\ & + (H^{(2)} - E_n^{(2)}) \psi_n^{(2)}\} \lambda + \{(H^{(3)} - E_n^{(3)}) \psi_n^{(3)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(2)}\} \lambda^2 \\ & + \{\dots\} \lambda^3 + \{\dots\} \lambda^4 = 0 \end{aligned} \quad (14-32)$$

因为 $H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$ (这就是未扰动体系的波动方程), 故第一项等于零. 因为各项的 λ 值是可以独立改变的, 所以我们可假定式(14-32)的等于零, 是由于各项 λ 前的系数等于零, 即

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^{(1)} + (H^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} = 0 \quad (14-33)$$

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n^{(2)} + (H^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(2)} - E_n^{(2)} \psi_n^{(1)} = 0 \quad (14-34)$$

式(14-33)称为第一级扰动方程, 式(14-34)称为第二级扰动方程. 解决这二个方程, 然后就可求 $\psi_n^{(1)}$ 、 $\psi_n^{(2)}$ 及 $E_n^{(1)}$ 和 $E_n^{(2)}$. 这就是摄动理论的要点. 对于一些较简单的体系, 这些方程可直接解出. 对于较复杂体系可令 $\psi_n^{(1)}$ 由一组已知的正交波函数(可以属于不同能阶) ψ_a^0 、 ψ_b^0 、 \dots 、 ψ_m^0 组成, 即

$$\psi_n^{(1)} = a_1 \psi_1^0 + a_2 \psi_2^0 + \dots = \sum a_n \psi_n^0 \quad (14-35)$$

a_1 、 a_2 、 \dots 、 a_m 是系数, 需要我们去求的. 将此 $\psi_n^{(1)}$ 代入式(14-33)得:

$$(H^0 - E_n^0) \sum a_m \psi_m^0 + H^{(1)} \psi_n^0 - E_n^{(1)} \psi_n^0 = 0 \quad (14-36a)$$

或

$$\sum a_m (H^0 - E_n^0) \psi_m^0 = (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 \quad (14-36b)$$

因为 $H^0 \psi_m^0 = E_m^0 \psi_m^0$ (因为 ψ_m^0 是 $H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0$ 的解)

$$\text{故} \quad \sum a_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 = (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 \quad (14-37)$$

此方程的二边各乘以 ψ_n^0 , 积分之, 得:

$$\sum a_m (E_m^0 - E_n^0) \int \psi_n^0 \psi_m^0 d\tau = \int \psi_n^0 (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 d\tau \quad (14-38)$$

若 $m \neq n$, 则 $\int \psi_n^0 \psi_m^0 d\tau = 0$, 若 $m = n$, 则 $E_m^0 - E_n^0 = 0$, 所以式(14-38)

左边一定是零, 不论是 m 、 n 是何数值, 这样亦就使方程右边亦等于零.

$$\int \psi_n^0 (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 d\tau = 0 \quad (14-39a)$$

或

$$E_n^{(1)} \int \psi_n^0 \psi_n^0 d\tau - \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \quad (14-39b)$$

亦即

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau = H_{nn}^{(1)} \quad (14-40)$$

或

$$\lambda E_n^{(1)} = \lambda \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau = \lambda H_{nn}^{(1)} \quad (14-41)$$

这样就求得了第一级摄动能。

现在再来求 $\psi_n^{(1)} = a_1 \psi_1^0 + a_2 \psi_2^0 + \cdots + a_k \psi_k^0 + \cdots + a_m \psi_m^0$ 中所包含的系数 a_1, \cdots, a_m , 从而可求出 $\psi_n^{(1)}$ 。

将 $\psi_1^0, \cdots, \psi_k^0, \cdots, \psi_m^0$ 中的每一个逐次乘以式(14-37), 并积分之, 则可得到该项相应的系数 $a_1, \cdots, a_k, \cdots, a_m$ 。例如以 ψ_k^0 乘以(14-37)的各项, 并积分之, 得:

$$\sum a_m (E_m^0 - E_n^0) \int \psi_k^0 \psi_m^0 d\tau = \int \psi_k^0 (E_n^{(1)} - H^{(1)}) \psi_n^0 d\tau \quad (14-42)$$

亦即

$$\begin{aligned} & a_1 (E_1^0 - E_n^0) \int \psi_k^0 \psi_1^0 d\tau + a_2 (E_2^0 - E_n^0) \int \psi_k^0 \psi_2^0 d\tau + \cdots \\ & + a_k (E_k^0 - E_n^0) \int \psi_k^0 \psi_k^0 d\tau + \cdots \\ & = E_n^{(1)} \int \psi_k^0 \psi_n^0 d\tau - \int \psi_k^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \end{aligned} \quad (14-43)$$

这些项中只有 $\int \psi_k^0 \psi_k^0 d\tau = 1$, 其他各项之 $\int \psi_k^0 \psi_1^0 d\tau, \int \psi_k^0 \psi_2^0 d\tau, \cdots$ 均为零, 故式(14-43)可简化为:

$$a_k (E_k^0 - E_n^0) = - \int \psi_k^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \quad (14-44)$$

若用 $H_{kn}^{(1)}$ 表示 $\int \psi_k^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau$, 则系数 a_k 为:

$$a_k = - \frac{H_{kn}^{(1)}}{E_k^0 - E_n^0} \quad (14-45)$$

故

$$\begin{aligned}
\psi_n^{(1)} &= a_1 \psi_1^0 + a_2 \psi_2^0 + \cdots + a_m \psi_m^0 - \sum a_m \psi_m^0 \\
&= -\frac{H_{1n}^{(1)}}{E_1^0 - E_n^0} \psi_1^0 - \frac{H_{2n}^{(1)}}{E_2^0 - E_n^0} \psi_2^0 - \cdots \\
&= \sum' \frac{-H_{mn}^{(1)}}{E_m^0 - E_n^0} \psi_m^0 \quad (14-46)
\end{aligned}$$

Σ' 表示各项之总和, 其中只缺少 ψ_n^0 一项 (即 $m=n$) (因为 ψ_n^0 项是我们所研究体系在 n 能阶未摄动时的波函数)。

第二级摄动能 $\lambda^2 E_n^{(2)}$ 及 $\lambda^2 \psi_n^{(2)}$ 可根据上述关系式 (14-34) 而求得。其手续和上面所用的仿佛。而其中 $\psi_n^{(1)}$ 及 $E_n^{(1)}$ 且是已知的。

亦令 $\psi_n^{(2)}$ 由一组已知的正交函数 (属于未摄动体系) $\psi_1^0, \cdots, \psi_m^0$ 等组成, 即

$$\psi_n^{(2)} = b_1 \psi_1^0 + b_2 \psi_2^0 + \cdots + b_m \psi_m^0 = \sum b_m \psi_m^0 \quad (14-47)$$

只要求出各项系数 b_1, b_2, \cdots, b_m 。即可求得 $\psi_n^{(2)}$ 。今将 $\psi_n^{(2)}$ 代入式 (14-34), 得:

$$(H^0 - E_n^0) \sum b_m \psi_m^0 + H^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^0 = 0 \quad (14-48)$$

因为 $H^0 \psi_m^0 = E_m^0 \psi_m^0$ (由于 ψ_m^0 等原为未摄动体系的波函数), 故

$$\sum b_m (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 + H^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \psi_n^0 = 0 \quad (14-49)$$

将此式各项均乘以 ψ_n^0 , 并积分之, 得:

$$\begin{aligned}
&\sum b_m (E_m^0 - E_n^0) \int \psi_n^0 \psi_m^0 d\tau + \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^{(1)} d\tau - E_n^{(1)} \int \psi_n^0 \psi_n^{(1)} d\tau \\
&- E_n^{(2)} \int \psi_n^0 \psi_n^0 d\tau = 0 \quad (14-50)
\end{aligned}$$

因为当 $m \neq n$ 时, $\int \psi_n^0 \psi_m^0 d\tau = 0$ (正交条件), 若 $m = n$ 时, 则 $E_m^0 - E_n^0 = 0$, 故式 (14-50) 的第一项无论在什么情形都等于零。而因 $\int \psi_n^0 \psi_n^0 d\tau = 1$ (归一化条件), 故第四项即是 $-E_n^{(2)}$ 。这样, 式 (14-50) 即可转化成:

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^{(1)} d\tau - E_n^{(1)} \int \psi_n^0 \psi_n^{(1)} d\tau \quad (14-51)$$

今将已知的关系式(15-46)及(15-40)代入, 则

$$E_n^{(2)} = \sum' \frac{-H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_n^0} \int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 d\tau \\ - H_{nn}^{(1)} \sum' \frac{-H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_n^0} \int \psi_n^0 \psi_n^0 d\tau \quad (14-52)$$

因为

$$\int \psi_n^0 \psi_n^0 d\tau = 0$$

(这里 \sum' 总和就指 $m \neq n$), 而

$$\int \psi_n^0 H^{(1)} \psi_n^0 = H_{nn}^{(1)}$$

$$E_n^{(2)} = \sum' \frac{-H_{nn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_n^0} = \sum' \frac{H_{nn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_n^0} \quad (14-53)$$

从已知的哈密顿摄动项 $H^{(1)}$ 及未摄动体系各能级 m 的能量 E_m^0 及相应的波函数 ψ_m^0 , 即可根据式(14-53)计算出 $E_n^{(2)}$, 再乘以 λ^2 即得到第二级摄动能 $\lambda^2 E_n^{(2)}$ (即体系 n 级能阶受摄动后, 能量所需校正的第二项)。

再利用那推求 $\psi_n^{(1)} = \sum a_m \psi_m^0$ 各项系数的类似方法, 同样可得到 $\psi_n^{(2)} = \sum b_m \psi_m^0$ 中的各项系数 b_k :

$$b_k = \sum' \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_n^0)(E_n^0 - E_k^0)} - \frac{H_{nn}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \quad (14-54)$$

最后我们就完全知道 n 能级摄动体系的 ψ_n 及 E_n :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \sum a_m \psi_m^0 + \lambda^2 \sum b_m \psi_m^0 \quad (14-55)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum' \frac{H_{nn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_n^0} \quad (14-56)$$

14-4 分子的极化度

第一节中就要讨论第二级摄动理论对于极化度上的应用。分子(包括原子和离子)在电场中的变形极化, 所产生的暂时或瞬间诱导偶极矩 m 与外加电场强度 F 成正比:

$$m = \alpha F \quad (14-57)$$

其比例常数 α 即为极化度, 它决定于分子的本性或结构。极化度

的大小用来衡量分子的变形难易，或分子在扰动下电荷分布改变的程度，这些直接有关于物质的物理性质及化学性能，例如：

(1) 络合物的稳定性与中心离子及配位体的极化度有密切关系，例如 Cu^+ 与 Na^+ 的离子价相同，半径相近，但前者的氨络合物较水合物为稳定，而后者情形适恰相反，这主要是 NH_3 的偶极矩 ($1.49D$) 比 H_2O 的偶极矩 ($1.89D$) 为小，而 NH_3 的极化度 ($\alpha = 2.21\text{\AA}^3$) 比 H_2O 的极化度 ($\alpha = 1.48\text{\AA}^3$) 为大， Na^+ 对配位体的极化能力较小，故吸引能相对大小主要决定于配位体的偶极矩，偶极矩较大的水分子与 Na^+ 乃有较大的吸引能，而 Cu^+ 由于外层电子壳的 d^{10} 结构 (有较多的有效核电荷，参见 § 4-4) 有较大的极化能力，可使配位体产生一个较大的诱导偶极，尤其是对那极化度较大的配位体如 NH_3 等，作用更为显著，在这种情况下 NH_3 分子的永久偶极矩 μ 及诱导偶极 m 之和可以超过 H_2O 的 μ 和 m 的总和，所以 Cu^+ 对 NH_3 的结合能超过与 H_2O 的结合能，此外， Cu^+ 本身的极化度亦大于 Na^+ ，配位体亦较易接近它，Van Arkel 及 de Boer 曾推导如下关系式来表示气态络离子的位能 V ：

$$V = \frac{-e\mu}{r^2} - \frac{em}{r^2} - \frac{2(\mu+m)m_A}{r^3} + \frac{m^2}{2\alpha} + \frac{m_A^2}{2\alpha_A} \quad (14-58)$$

其中 r 为中心离子的中心与配位体偶极中心的距离； m_A 及 m 各为中心离子及配位体的诱导偶极；

α_A 及 α 各为中心离子及配位体的极化度，实际上 m_A 及 m 亦决定于 α_A 及 α ，从式 (14-58) 可充分看出极化度对络合物稳定性的影响，中心离子及配位体极化度对稳定性的影响亦可从图 14-2 中的示意看出，中心离子和配位体均极化时，中心正电荷与配位体负端接近的距离要少于只有配位体极化时的情形，而后的距离又要小于未极化时的情形。

(2) 离子及分子的极化亦会影响配位数的数目及空间排列，例如在离子晶体中，配位数虽然主要决定于离子半径比 r_+/r_- ，但这并不是唯一的条件，在很大程度上且与离子的极化度有关，根据几何条件来说，正离子与负离子半径比 $r_+/r_- > 0.73$ 的

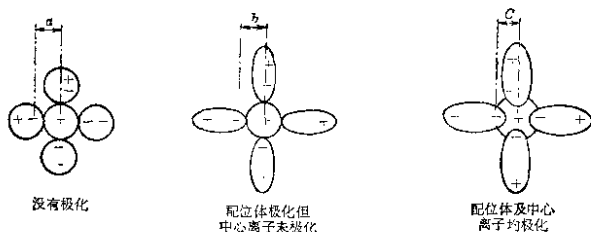


图 14 2

KF($r_+/r_- = 1.00$)、CsF($r_+/r_- = 1.26$)、RbCl($r_+/r_- = 0.82$)、CsCl($r_+/r_- = 0.92$)、CsBr($r_+/r_- = 0.85$)及CsI($r_+/r_- = 0.76$)都应该作配位数8的CsCl型结构^①这因为CsCl型结构的马德仑常数 $A(1.76267)$ 要比NaCl型结构的(1.74756)较大(约大1%)。但实际上KF、CsF、RbCl都是配位数6的NaCl型结构的晶体,这是什么缘故呢?这主要是离子不是一个刚体,配位数较多的排列,由于电子云间的相斥常使离子半径较大。配位数6的离子半径一般约比配位数8的离子半径小3%,那么根据晶格能公式:

$$V = -\frac{ANe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (14-59)$$

配位数6与配位数8二种结构的比较,由于前者半径的缩小(3%)超过了 A 值的减小(约1%),结果还以配位数6的晶格能(绝对值)为较大。这就是KF、CsF、RbCl所以仍作NaCl型结构的道理。但在这同时又引起另一问题,就是为什么CsCl、CsBr及CsI却作配位数8的CsCl型结构呢?这与离子的极化度有关。

极化度对配位数的影响主要有两个方面:①离子的极化度越大,离子间的伦敦能(即色散能)即越大,这种色散力毋需引起离子的变形(如诱导偶极的产生亦可认为变形)。色散能 E_L 与距离的6次方成反比,与极化度的乘积成正比(参见§11-3),即

① 可参见唐有祺著的结晶化学。

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) \left(\frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \right)$$

所以考虑它时只需计较最相邻的离子。配位数 8 的结构之色散能显然大于配位 6 之色散能(因为前者有 8 个离子是邻近而后者只有 6 个是邻近)。这种色散能对晶格能的增益在上面讨论中未曾考虑, 这是不正确的。将配位数 8 的 CsCl 型结构和配位数 6 的 NaCl 型结构比较, 前者色散能的较大是否足够补偿前者离子半径较大所引起静电能较小的损失呢? 这就需看离子的极化度大小。对 CsCl、CsBr 及 CsI 来说, 其中所包含的正离子 Cs^+ 及负离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 都有较大的极化度(参见 § 14-4a), 互相间作用的色散能较大。从配位数 6 转变为配位数 8 时, 色散能增大的数值对晶格能的贡献可以超过半径增大的影响。故 CsCl、CsBr、CsI 都作配位数 8 的排列。而对 KF、CsF 及 RbCl 来说, 则因极化度较小仍采取配位数 6 的结构。② 以上所谈的并未考虑离子的诱导变形。在晶体结构中, 当配位数很多时, 例如每一离子均有 6 个、8 个的异性离子包围着, 所受的力场比较均匀, 可说变形不大。较正确地说, 即使有稍大变形, 配位数 8 和 6 的情形亦相差不大(8 比 6 配位数增加 1/3)。但从配位数 6 改变为配位数 4 的时候(6 比 4 配位数增加 1/2), 这种离子变形或诱导偶极的差别就不能忽略了。

配位数越小, 离子周围的力场在整个空间来看就越不均匀, 离子的变形亦就越大, 越易产生显著的偶极或四偶极等等(参见图 14-3)。这就增大了晶格能, 这在上面已经说过。包含 Ag^+ 、 Cu^+ 等极化度很大的离子的晶体, 由于 Ag^+ 、 Cu^+ 等中心离子非常容易变形, 负离子被引起的偶极很易嵌入其中(如图 14-3 所示), 因此就会大大地缩短中心离子

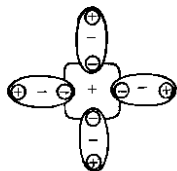


图 14-3

与偶极的距离。配位数越少力场越不均匀(即只有少数方向的作用), 这样形式的变形与嵌入就愈容易。所以 AgCl ($r_+/r_- = 0.62$)、 AgBr ($r_+/r_- = 0.58$) 及 CuCl ($r_+/r_- = 0.53$) 等晶体虽然

离子半径比都在 $0.73 \sim 0.414$ 范围内, 按几何条件应作 NaCl 型结构, 但事实上都作配位数 4 的 ZnS 型结构, 这就是主要原因. 并且它们的键长亦远较平常离子半径之和为小. 例如 AgCl 的实测键长为 2.77\AA , 而离子半径之和为 2.94\AA . 由于这种晶体中强烈的极化, 有些研究者且认为它们已不再是纯粹离子键而已有很多共价键成份.

根据离子键的静电理论(参见 § 11-1), 要使同性离子间的排斥降低到最小限度, 配位数 4 的排列应作对称的四面体结构. 但在某些络合物中, 如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 四个氨分子的分布却在同一平面四方角上, 而不是在四面体的顶角上, 这亦可以认为是 Cu^{2+} 及 NH_3 的相互极化很大, NH_3 偶极的存在使 Cu^{2+} 离子的电子云变形. 四个氨分子分布在同一平面上时, 对 Cu^{2+} 所施的力场要比分配四面体上更为不均匀. 例如四个氨分子在 XY 平面上作用, Cu^{2+} 离子上的电子云可在氨分子作用的方向缩拢以便氨偶极的嵌入. 而将较多的电子云移向 Z 轴方向. 因而从变形极化增大所得益的能量可超过配位体间相斥能较大(平面四方的四个配位体间的相斥能比四面体排列时较大)所受到的损失. 这亦可解释 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为什么可作平面四方的结构. 不过亦有很多作者认为这络合物中的是共价配键, 可用杂化轨道理论来解释它的构型.

极化度对晶体结构的影响有时很大. 为着促进极化的产生或偶极的形成, 从而增大其晶格能, 常会使离子的排列宁可牺牲其一部分的对称性而改变其结构. 离子晶体作配位数 6 或 8 等对称排列时, 有证据表明离子的极化很微. 但若负离子的半边只排列正离子, 另半边排列负离子(如图 14-4 所示), 则极化作用就可大大

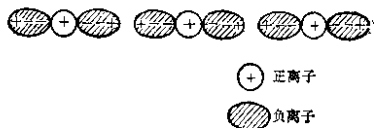


图 14-4

增强。不过同时亦或多或少增加了两相邻负离子间的排斥能。究竟利多还是害多？则很大程度上决定于极化度的大小。不过要注意，从未极化（即原先诱导偶极矩 m 等于零）改变到有极化所获益的极化能，与极化后所作用的极化能是稍有不同的。因为在极化变形的过程中还要消耗一部分使电子云变形的能量。例如，某正及负离子电荷为 e ，相距为 r 。极化后负离子产生一诱导偶极 $m = \alpha F$ （假定正离子不极化，且距离未变，则电场强度 $F = \frac{e}{r^2}$ ）。则极化后，正离子与诱导偶极的作用能为 $-mF = -\alpha F^2 = -\frac{\alpha e^2}{r^4}$ （负值指放出能量）。

但若考虑整个极化过程，诱导偶极 m 原先为零，在正离子电场 F 作用下，逐渐增加 dm 值而变大，最后达到 m 值。因而放出的极化能 u 为：

$$u = - \int_0^m dm F \quad (14-60)$$

但 dm 为未知值，不易计算。那末，不妨假定诱导偶极的逐渐增大 dm ，即好象相当于电场强度增加 dF ，即

$$dm = \alpha \cdot dF \quad (m = \alpha F)$$

故

$$u = - \int_0^F \alpha F dF = - \frac{1}{2} \alpha F^2 = - \frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^4} \quad (14-61)$$

从式(14-61)可看出，包括极化过程在内所放出的极化能，只有极化后的作用能的 $\frac{1}{2}$ 。但当极化度很大而电场强度 F 很大时，这项能量的得益已可超过排斥能的增加。所以当正离子半径小、离子价高（如 Mg^{++} ），而负离子极化度很大时（如 I^- ），它们将趋向有较大极化的那种排列，如图 14-4 所示意的那种层状结构。一般情况负离子与负离子间常为层与层间的分界面。所以层与层之间亦较易分开。 $Mg(OH)_2$ 、 MgI_2 、 CdI_2 等都是典型的层状结构化合物。

有许多化合物虽极化程度没有发展到层状结构那样大（负离子的半边全是正离子，另半边全是负离子）。但亦会使正、负离子

的对称分布发生歪曲。例如负离子的四周虽仍为正离子所包围，但可能半边的正离子较靠拢一些，另半边的正离子较远离一些。这样亦可增大它的极化能。

(3) 由于分子或离子的极化，可影响物质一系列的性质，如熔点、沸点、硬度、颜色及溶解度等等。这里不一一加以讨论，而只略回顾一些离子化合物特低的熔点或特大的挥发性。我们熟知一个规则，即含极化度较大的离子（如 I^- 、 S^{2-} 、 Cs^+ 等）的化合物常较易熔融及挥发。这如何去理解呢？根据近代液体结构理论，知道液体在熔点温度左右时的结构与晶体相仿。不过由于热运动，液体中质粒排列的对称性（由于空穴或缺位的存在或周围配位的扭曲）显然降低了。作用于某质粒周围力场的对称性降低，结果就可导致极化的加强。若质粒的极化度颇大，这时就将获得较大的极化能。亦即晶态较易转变为液态，所以熔点降低。这就是 LiI 的熔点 ($446^\circ C$) 远低于 KI 及 NaI ($723^\circ C$ 及 $651^\circ C$) 的原因（若依离子半径对静电能的影响来说， LiI 的熔点应该高于 KI 等）。化合物从晶态、液态转化为气态时，质粒的配位数更要进一步的减少，这更利于变形极化的产生。所以根据同样理由可以知道极化度大的物质有特大的挥发性。

影响极化度的因素：以上只讨论了极化度的重要意义及应用，现在再来看看极化度的本质及影响极化度大小的因素。变形极化可分为二部分：一部分是电子与核的相对位移，另一部分是分子中各原子核的相对位移。这都指与原先未极化前的平衡位置有所偏离。因而极化度 α 亦可分为这二部分，相当于前者的一部分称为电子极化度 α_E ，相当于后者一部分称为原子极化度 α_A 。简单离子的变形极化粹纯由于电子极化，而分子中电子分布的改变亦主要由于电子极化，因而它与物质性能关系更较密切与普遍。现着重叙述如下：

电子极化

分子（包括离子、原子、极性分子及非极性分子）中电子云是否容易变形，常可从它的折光率 n 的测定而获知。因为根据经典电

磁学可推导得到如下的关系式(参见各种普通物化):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_E \quad (14-62)$$

其中 M 为分子量; d 为物质密度; N_0 为阿佛伽德罗常数; 式(14-62)的左边一项称为克分子折射 R 。所以可说电子极化度 α_E 与克分子折射 R 成正比。从实验求得 R 的大小即可知道 α_E 。离子的 R 值亦可有办法求得^①。例如: $R_{\text{Cu}^+} = 1.08 \text{Å}^3$, $R_{\text{Na}^+} = 0.457 \text{Å}^3$, 所以知道 Cu^+ 的极化度(0.57Å^3)要比半径几乎相等的 Na^+ (0.24Å^3)大得多。现在问题是为什么前者的电子极化度要比后者较大呢? 式(14-62)不能回答这个问题, 这必须从极化度本质的探讨来解决。在未讨论它以前, 我们还须注意分子的克分子折射一般常有加和性。亦即键的性质没有显著改变, 或在平常情况时, 各种键或各种原子对克分子折射数值都有一定的贡献。称为键折射或克原子折射。分子的克分子折射可由键折射或克原子折射数值加和得到。若加和的数值与实测的数值有显著不同, 即表示这种分子中的键的性质已有改变, 不再与一般情形相同。

多数离子晶体(极化较小)的克分子折射亦接近于各克离子折射的总和。若要判别某化合物中的是离子键还是共价键, 判别的方法很多(可参考徐光宪的物质结构)。亦可从克分子折射方法来加以鉴别。若克分子折射接近于克原子折射的总和时, 即是共价键。若克分子折射数值接近于克离子折射的总和时, 即为离子键。若实验值低于克离子折射的总和时, 即表示其中已存在着较大的极化或表示已非纯粹的离子键结构。

极化度的本质亦可约略地根据经典力学, 将电子的偏离作为谐振子来处理^②。但较合理的处理是应用量子力学的摄动法。

根据上一节第二级摄动理论, 已知摄动体系(例如被极化的分子、原子或离子)的能量 E 为:

① 伏肯斯坦: 分子的结构及物理性质 (1955)。

② Moolwyn-Hughes, Physical Chemistry 376(1956)。

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)} + \lambda^2 \sum_m' \frac{H_{mn}^{(1)} H_{nm}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0}$$

若要研究的是基态分子(其能量为 E_0^0)的极化情况, 则其极化分子的能量 E 为:

$$E = E_0^0 + \lambda H_{00}^{(1)} - \lambda^2 \sum_m' \frac{H_{m0}^{(1)} H_{0m}^{(1)}}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-63a)$$

其中

$$H_{00}^{(1)} = \int \psi_0^0 H^{(1)} \psi_0^0 d\tau \quad (14-63b)$$

$$H_{m0}^{(1)} = \int \psi_m^0 H^{(1)} \psi_0^0 d\tau = H_{0m}^{(1)} = \int \psi_0^0 H^{(1)} \psi_m^0 d\tau \quad (14-63c)$$

若体系含有 1、2、 \dots 、 i 个电子, 它们沿 Z 轴方向的坐标各为 Z_1 、 Z_2 、 \dots 、 Z_i 。若今在 Z 轴方向有一电场(其强度为 F)使它极化, 则使体系摄动的哈密顿项 $\lambda H^{(1)}$ 为

$$\lambda H^{(1)} = \sum Z_i e F \quad (\text{即} = Z_1 e F + Z_2 e F + \dots) \quad (14-64)$$

今令外电场强度 $F = \lambda$, 则

$$H^{(1)} = \sum Z_i e \quad (14-65)$$

故式(14-63)所表示的被极化体系的能量 E 为:

$$E = E_0^0 + F \int \psi_0^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau - F^2 \sum_m' \frac{\left\{ \int \psi_m^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau \right\}^2}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-66)$$

$Z_1 e$ 、 $Z_2 e$ 、 \dots 的物理意义是每一瞬间、每一电子对偶极矩的贡献。 $\sum Z_i e$ 表示整个体系的偶极矩(每一瞬间), 其大小要看电子在什么运动状态(或能阶)。 $\int \psi_0^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau$ 表示各电子都在基态(同一状态)体系总状态 ψ_0^0 时的平均偶极矩(因为平均偶极矩 $\bar{\mu}$ 可用 $\int \psi_0^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau / \int \psi_0^0 \psi_0^0 d\tau$ 表示, 而 $\int \psi_0^0 \psi_0^0 d\tau = 1$)。因这一项并没有包括电子状态改变时的情形, 所以这一项 $\int \psi_0^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau$ 所表示的平均偶极矩即基态分子的永久偶极矩在 Z 轴方向分量 μ_z 。若所研究的分子是非极性分子, 则 $\mu_z = 0$, 亦就说这一项为零。若是极

性分子, 则上式的第二项可用 $\mu_z F$ 代替, 不过是负值而已。

$\int \psi_m^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau$ 这一项的物理意义约指各电子自基态 ψ_0^0 中应有的轨道跃迁或激发(当然是受外电场摄动所引起)到某一能态 ψ_m^0 时转移过程的平均偶极。这是这种转变的瞬间诱导偶极[今用 $(m_z)_{m0}$ 来表示, 即

$$(m_z)_{m0} = H_{m0}^{(1)} = \int \psi_m^0 \sum Z_i e \psi_0^0 d\tau$$

无论在极性分子或非极性分子中都会产生。因而摄动体系的能量公式(14-66)可写成:

$$E = E_0^0 - \mu_z F - F^2 \sum_m' \frac{(m_z)_{m0}^2}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-67)$$

因为右边第二项系指永久偶极矩(在 Z 轴方向)与电场的作用能, 第三项才是诱导极化的作用能 u 。

根据式(14-61)已知极化能 u 为 $-\frac{1}{2} \alpha F^2$, 故

$$-\frac{1}{2} \alpha F^2 = -F^2 \sum_m' \frac{(m_z)_{m0}^2}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-68)$$

得知极化度 α 为:

$$\alpha = 2 \sum_m' \frac{(m_z)_{m0}^2}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-69)$$

通常我们常需取分子各个方向极化度的平均值, 最后可得到:

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum_m' \frac{(m_x)_{m0}^2 + (m_y)_{m0}^2 + (m_z)_{m0}^2}{E_m^0 - E_0^0} \quad (14-70)$$

$(m_x)_{m0}$ 指 $\int \psi_m^0 \sum x_i e \psi_0^0 d\tau$, $(m_y)_{m0} = \int \psi_m^0 \sum y_i e \psi_0^0 d\tau$, \sum_m' 指自基态激发到各种能态 m 的总和。

从上而推导得到的极化度公式, 计算起来虽很复杂, 但对极化度本质的阐明颇有帮助。从式(14-70)中可看出:

(1) $E_m^0 - E_0^0$ 越小, 极化度越大。亦就是说激发态分子(或原子及离子)的能量和基态相差越小, 电子越易受激发而使体系易极化。我们知道共轭体系的激发态和基态的能量相差较小, 故其极化

度比平常一般非共轭体系分子为较大。在原子或离子中，其内层电子激发所需的能量远较价电子的激发能为大，所以原子或离子的极化度主要由外层电子所贡献。非惰性气体型的离子如 Cu^+ ， Ag^+ ($\alpha=1.9 \times 10^{-24}$ 毫升)， Cd^{++} ($\alpha=1.15 \times 10^{-24}$ 毫升) 的极化度比惰性气体型离子的极化度较大，如 Na^+ 的 $\alpha=0.24 \times 10^{-24}$ 毫升， K^+ 的 $\alpha=1.00 \times 10^{-24}$ 毫升。主要原因之一亦就是前者外层电子的最低激发能要比后一种小得多。 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Cd^{++} 等离子中 nd 电子激发到 $(n+1)s$ 轨道的能量(即 $E_m^0 - E_0^0$ 值)很小。即使激发到 $(n+1)p$ 轨道亦不太大。而 Na^+ 、 K^+ 等离子的激发需从 np 到 nd 或 $(n+1)s$ 轨道却需较大的激发能，所以极化度要较小。此外 Σ 指各种激发态转变的总和。非惰性气体型离子的外层有 18 个电子，而惰性气体型离子的外层电子数只有 8 个，这种电子数的相差当然亦有影响。

(2) 各瞬间的诱导偶极 $(m)_{m0}$ 越大，分子的极化度 α 亦越大。而要


$$(m)_{m0} = \int \psi_m^0 \Sigma Z e \psi_0^0 d\tau$$

的数值大，必须 $\psi_m^0 Z \psi_0^0$ 的数值大，亦即需 ψ_m^0 、 Z 及 ψ_0^0 的数值同时都较大。当距核坐标(如 Z)较大的区域，基态的波函数 ψ_0^0 及激发态的波函数 ψ_m^0 都有较大的数值时，此项积分为最大。所以若电子激发前后的轨道半径都很大而又相差不多时(即激发前后的电子云伸展较长而分布的区域又相当接近)，应有较大的极化度。因为 d 电子云伸展得较远(相对主量子数 n 相同的 s 、 p 来说)，而 nd 轨道的半径又与 $(n+1)s$ 、 $(n+1)p$ 较为接近(参见第四章)。这亦是使 Cu^+ 、 Ag^+ 、 \dots 等 18 电子组外壳的离子有较大极化度的原因(相对于 8 电子组的 Na^+ 、 K^+ 、 \dots 等而言)。

此外，对同一副族离子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 \dots 等来说，外层电子轨道较大的离子应有较大的极化度。因为原子或离子的半径亦主要决定于外层电子的轨道，所以半径较大的离子及原子如 Cs^+ 、 Rb^+ 等常有较大的极化度。

14-5 原子-原子极化度

若能求得分子中各原子上电荷分布的情形，对于一定类型的反应将发生在那一原子(或反应中心)上的判断及判断反应速度的相对大小都有帮助。例如图

14-5 所示，其硝化反应  的速度与苯那

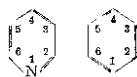








图 14-5

一个较大？硝化剂中的 NO_2^+ 将攻击  中的那一个位置较易，亦即取代反应将发生在那一碳原子上？由于 NO_2^+ 的正电荷，显然，它将比较容易攻击那负电荷分布较多的碳原子。

若分子轨道 ϕ_j 、 ϕ_k 、 \dots 等由原子轨道 ψ_1 、 ψ_2 、 \dots 等组成：

$$\left. \begin{aligned} \phi_j &= C_{1j}\psi_1 + C_{2j}\psi_2 + C_{3j}\psi_3 + \dots = \sum C_{ij}\psi_i \\ \phi_k &= C_{1k}\psi_1 + C_{2k}\psi_2 + C_{3k}\psi_3 + \dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (14-71)$$

若原子轨道有 6 个，形成的分子轨道亦有 6 个，各有相应的能量(本征值) ε_j 、 ε_k 、 \dots 等。其中有一些分子轨道，能量较低，或已被电子所占据，有一些能量较高的分子轨道未被电子所占据。利用长期方程，求出 C_{1j} 、 C_{2j} 、 \dots 、 C_{1k} 、 C_{2k} 、 \dots 等系数，然后即可根据这些系数，求得各原子上的电荷分布，这在 § 9-3 中已经讨论过。

解决  的长期方程比苯的较为困难。知道了苯中各分子轨道波函数上的各系数，加以极化(或摄动)的校正即求得  分子中的电荷分布情况。比较  与  二分子(参见图 14-5)，不过苯中位置 1 上的碳原子被 N 原子所代替。由于 N 原子的负电性不同(相对碳原子说)，因而使其他原子的电子云均发生极化，使电荷分布发生变动。若能知道这电荷分布变动(相对于苯分子来说)的情形，即可推知  分子中的电荷分布。但苯分子中各碳原子上电荷分布的变动，显然与各碳原子相对于所代入的 N 原子之位置远近而不同。亦就是说不同位置的原

子所受的扰动(或极化)不同。

柯尔逊等^①提出如下一个理论来解决电荷分布变动的问题: 因为分子轨道能量中所包含的各库仑积分 α 主要表示原子实对价电子的静电能(参见 § 6-1、6-2 及 9-1), 某原子上库仑积分的改变 $\Delta\alpha$ (例如苯中位置 1 的 C 原子被 N 原子所代替, 其库仑积分的改变可用 $\Delta\alpha_1$ 表示)将会引起其他各原子上电荷 q_r 的改变(当然亦包括本身原子上电荷的改变, q_1 表示位置 1 上的原子电荷分布值; q_2 表示位置 2 上的电荷等等), 亦即任何 r 原子上电荷值 q_r 是 $\Delta\alpha_1$ 的函数。

$$q_r = f(\Delta\alpha_1) \quad (14-72)$$

将它用泰勒级数来表示, 即为:

$$q_r = 1 + \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_1} \Delta\alpha_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q_r}{\partial \alpha_1^2} \Delta\alpha_1^2 + \dots \quad (14-73)$$

在上述例子中, 苯分子环中各碳原子的电荷分布均等, 各为 1。现

以它作为参考标准, q_r 即表示  各位置原子上的电荷分布, $\Delta\alpha_1$ 既是苯分子位置 1 的碳原子用 N 原子代替后库仑积分的改变值。意即

$$\Delta\alpha_1 = \alpha_N - \alpha_C \quad (14-74)$$

若 $\Delta\alpha_1$ 数值不大, 则式(14-73)中的 $\Delta\alpha_1^2$ 、 $\Delta\alpha_1^3$ 、 \dots 等项可略去不计, 则得:

$$q_r = 1 + \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_1} \Delta\alpha_1 \quad (14-75)$$

$\frac{\partial q_r}{\partial \alpha_1}$ 表示位置 1 上原子变动库仑积分 α_1 的微分量时所引起 r 原子上电荷的微分改变值, 这可称为原子 1 对原子 r 的极化度。因而柯尔逊等引入“原子-原子极化度”的概念, 其定义为:

$$\pi_{r,1} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_1} \quad (14-76)$$

^① Coulson & Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London), **A191**, 39 (1947); **A192**, 16 (1947).

s 原子对 r 原子的极化度 $\pi_{r,s}$ 意即和 s 原子密切相关的库仑积分 α_s 的微分改变所引起 r 原子上电荷 q_r 的微分改变之比值。此数值或原子-原子极化度, 可根据微扰理论①而求得, 其大小为:

$$\pi_{r,s} = 4 \sum_{j=1}^m \sum_{k=m+1}^n \frac{C_{rj} C_{rk} C_{sj} C_{sk}}{\epsilon_j - \epsilon_k} \quad (14-77)$$

上面已说过分子轨道中可有 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ (用通式 ϕ_j 表示) 等已被电子所占据, 亦有 $\phi_{m+1}, \dots, \phi_n$ (用通式 ψ_k 表示) 等分子轨道是尚未被占据的空轨道。 ϵ_j 是指那些已占据轨道的相应能量, ϵ_k 是那些 $m+1 \dots$ 到 n 的空轨道的相应能量。 C_{sj}, C_{rk} 是 j 分子轨道函数中 s 及 r 二原子轨道函数项上的系数 (如 $\phi_j = C_{1j}\psi_1 + C_{2j}\psi_2 + \dots + C_{sj}\psi_s + \dots + C_{rj}\psi_r + \dots$)。 同样地, C_{sk}, C_{rk} 是 k 分子轨道函数中所包含相应项的系数 (如 $\phi_k = C_{1k}\psi_1 + \dots + C_{sk}\psi_s + \dots + C_{rk}\psi_r + \dots$)。


在这里所举的例子中, 这些都是苯分子轨道函数中所包含各项的系数, 全是已知的。 不过所指的 s 原子即是原子 1, 亦即

$$\pi_{r,1} = \frac{\partial q_r}{\partial \alpha_1}$$

将此代入式(14-75), 得:

$$q_r = 1 + \pi_{r,1} \Delta \alpha_1 \quad (14-78)$$

我们若知道了 $\Delta \alpha_1$ 及原子-原子极化度 $\pi_{r,1}$ 的数值, 即可求得


 N 各原子位置上的电荷分布 q_r 值。 根据式(14-77), $\pi_{r,1}$ 为:

$$\pi_{r,1} = 4 \sum_{j=1}^m \sum_{k=m+1}^n \frac{C_{rj} C_{rk} C_{1j} C_{1k}}{\epsilon_j - \epsilon_k} \quad (14-79)$$

在苯环中原来是 $C-C$ 键, 现一个碳原子被 N 原子所代替可近似地假定此库仑积分的改变 $\Delta \alpha_1$ 与原来二原子 (指碳碳) 的交换积分 β_{CC} 成正比,


$$\Delta \alpha_1 = \xi \beta_{CC} \quad (14-80)$$

① Coulson & Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London), **A191**, 39 (1947); **A192**, 16 (1947).

柯尔逊等采用 $\Delta\alpha_1 = 0.5\beta$ 作为计算的基础, 所得的  上电荷分布与直接从长期方程解决系数而求得的结果完全符合。

[计算举例] 将 $\Delta\alpha_1 = 0.5\beta_{00}$ 代入式(14-78), 得:

$$q_r = 1 + \pi_{r,1} \times 0.5\beta_{00} \quad (14-81)$$

对于  分子各位置原子上的电荷分布 q_r 是这样:

原子 1 上的电荷分布 (即 $r=1$):

$$q_1 = 1 + \pi_{1,1} \times 0.5\beta \quad (14-82)$$

原子 2 上的电荷分布 (即 $r=2$):

$$q_2 = 1 + \pi_{2,1} \times 0.5\beta \quad (14-83)$$

原子 3 上的电荷分布 (即 $r=3$):

$$q_3 = 1 + \pi_{3,1} \times 0.5\beta \quad (14-84)$$

原子 4 上的电荷分布 (即 $r=4$):

$$q_4 = 1 + \pi_{4,1} \times 0.5\beta \quad (14-85)$$

原子 5 及 6 上的电荷分布当与原子 3 及 2 相同, 不必另外计算。

其中原子 1 对原子 1 的极化度 $\pi_{1,1}$ (称为自身极化度), 原子 1 对原子 2 的极化度 $\pi_{2,1}$ 等等, 需从苯分子的分子轨道函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$ 及相应能量 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_6$ 来求得。

在 § 9-1 已知苯分子的六个分子轨道函数及相应能量:

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_4 \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_6 \quad \varepsilon_1 = E_0 + 2\beta \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_3 - \frac{1}{2}\psi_5 - \frac{1}{2}\psi_6 \quad \varepsilon_2 = E_0 + \beta \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_3 - \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_4 \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_5 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_6 \quad \varepsilon_3 = E_0 + \beta \\ \phi_4 &= \frac{1}{2}\psi_2 - \frac{1}{2}\psi_3 + \frac{1}{2}\psi_5 - \frac{1}{2}\psi_6 \quad \varepsilon_4 = E_0 - \beta \end{aligned} \right\} \quad (14-86)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_4 \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_5 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_6 \quad \varepsilon_5 = E_0 - \beta \\ \phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_4 \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_6 \quad \varepsilon_6 = E_0 - 2\beta \end{aligned} \right\}$$

其中 6 个 π 电子处于 ϕ_1 、 ϕ_2 及 ϕ_3 三个分子轨道上，而 ϕ_4 、 ϕ_5 及 ϕ_6 三个轨道是未占据的，故根据式(14-79)，得：

$$\pi_{1,1} = 4 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=4}^6 \frac{C_{1j}C_{1k}C_{1j}C_{1k}}{\varepsilon_j - \varepsilon_k} \quad (14-87)$$

$$\pi_{2,1} = 4 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=4}^6 \frac{C_{2j}C_{2k}C_{1j}C_{1k}}{\varepsilon_j - \varepsilon_k} \quad (14-88)$$

把这几式展开，则

$$\begin{aligned} \pi_{1,1} = 4 \left\{ \frac{C_{11}^2 C_{14}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_4} + \frac{C_{11}^2 C_{15}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_5} + \frac{C_{11}^2 C_{16}^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_6} + \frac{C_{12}^2 C_{14}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_4} \right. \\ \left. + \frac{C_{12}^2 C_{15}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_5} + \frac{C_{12}^2 C_{16}^2}{\varepsilon_2 - \varepsilon_6} + \frac{C_{13}^2 C_{14}^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} + \frac{C_{13}^2 C_{15}^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_5} + \frac{C_{13}^2 C_{16}^2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_6} \right\} \end{aligned} \quad (14-89)$$

$$\begin{aligned} \pi_{2,1} = 4 \left\{ \frac{C_{21}C_{24}C_{11}C_{14}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_4} + \frac{C_{21}C_{25}C_{11}C_{15}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_5} + \frac{C_{21}C_{26}C_{11}C_{16}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{22}C_{24}C_{12}C_{14}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_4} + \frac{C_{22}C_{25}C_{12}C_{15}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_5} + \frac{C_{22}C_{26}C_{12}C_{16}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_6} \right. \\ \left. + \frac{C_{23}C_{24}C_{13}C_{14}}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} + \frac{C_{23}C_{25}C_{13}C_{15}}{\varepsilon_3 - \varepsilon_5} + \frac{C_{23}C_{26}C_{13}C_{16}}{\varepsilon_3 - \varepsilon_6} \right\} \end{aligned} \quad (14-90)$$

从上述苯分子轨道函数式(14-86) (如 $\phi_1 = C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + \dots$ 或 $\phi_2 = C_{12}\psi_1 + C_{22}\psi_2 + C_{32}\psi_3 + \dots$ 等等) 中，知道 $C_{1,1} = \frac{1}{\sqrt{6}}$ 、 $C_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{6}}$ 、 \dots 、 $C_{4,2} = 0$ 、 $C_{2,2} = \frac{1}{2}$ 、 \dots 、 $C_{1,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ 、 $C_{2,3} = \frac{1}{2\sqrt{3}}$ 、 \dots 、 $C_{1,4}$

$=0, C_{2,4}=\frac{1}{2}, C_{3,4}=\frac{1}{2}, \dots$ 等。将此等系数及 $\varepsilon_1=E_0+2\beta, \varepsilon_2=E_0+\beta, \dots$ 等数值代入式(14-89)及(14-90), 即可计算得到:

$$\left. \begin{aligned} \pi_{1,1} &= \frac{0.398}{\beta} & \left(\text{亦即 } \pi_{r,s} &= \frac{0.398}{\beta}, r=1, s=1 \right) \\ \pi_{2,1} &= -\frac{0.157}{\beta} & \left(\text{亦即 } \pi_{r,s} &= -\frac{0.157}{\beta}, r=2, s=1 \right) \\ \pi_{3,1} &= +\frac{0.009}{\beta} & \left(\text{亦即 } \pi_{r,s} &= \frac{0.009}{\beta}, r=3, s=1 \right) \\ \pi_{4,1} &= -\frac{0.102}{\beta} & \left(\text{亦即 } \pi_{r,s} &= -\frac{0.102}{\beta}, r=4, s=1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (14-91)$$

今再将此等原子-原子极化度 $\pi_{r,s}$ 数值代入式(14-80), 最后求得 1、2、3、4、 \dots 等原子上电荷分布值 q_1, q_2, \dots 等为:

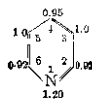


图 14-6

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= 1 + \pi_{1,1} \times 0.5\beta = 1.20 \\ q_2 &= 1 + \pi_{2,1} \times 0.5\beta = 0.92 \\ q_3 &= 1 + \pi_{3,1} \times 0.5\beta = 1.00 \\ q_4 &= 1 + \pi_{4,1} \times 0.5\beta = 0.95 \end{aligned} \right\} \quad (14-92)$$

现将这些电荷分布表示于图 14-6,

14-6 依赖时间的摄动

化学平衡及热力学性质主要决定于各种稳定量子态的能量, 当然这些性质亦包括量子态的转移。当量子态的改变不大时, 例如分子的极化等常可用摄动理论的近似方法来解决它们的波动方程, 体系所受的摄动力场亦可随时间而改变, 亦可以不随时间改变或改变得非常缓慢。例如在化学领域中非常重要的分子在静电场中的极化现象就是摄动力场不改变或改变很慢的情形。我们常用不包含时间的波函数及摄动哈密顿来处理问题, 这在 § 14-3 中已经讨论过。但若摄动力场迅速随时间而改变, 例如分子受光的极化则需应用依赖时间的摄动方法来研究它们。光谱的吸收与强弱, 包含能阶跃迁的选择定律, 物质的颜色, 光化反应及某些黑暗

反应的速度,都与此密切相关。在这类问题中,有一共同的特点,即量子态转变的几率都很重要。几率大即表示这种转变进行很强,速度很大。几率是与波函数密切联系着,因而在研究这类问题时颇着重从波动方程去求得本征函数。而在以前所讨论的许多问题(如不依赖时间的摄动等)却主要兴趣在于波动方程的本征值,或体系能量的改变,实际上这二方面都是不能忽视的。

14-6a 光的吸收

光化学反应是否容易进行及反应速度的大小,物质的颜色,利用原子光谱来研究原子结构,利用转动光谱确定键长、键角,从振转光谱推求振动频率、力常数和光的散射等重要问题均与光的吸收现象密切联系着。所以现在首先对它作一般性的讨论,作为依赖时间摄动法的一个示例。

无论原子光谱或分子光谱都相当于体系所处能阶的跃迁,若 $\Psi_1^0, \Psi_2^0, \Psi_3^0, \dots, \Psi_k^0$ 等是体系所有各稳定态的包含时间在内的波函数。 H^0 为此孤立体系(即未受摄动)的哈密顿,则此孤立体系的波动方程为:

$$H^0\Psi^0 = E\Psi^0 \quad (14-93)$$

或

$$H^0\Psi^0 = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} \quad (14-94)$$

(参见 § 3-2d)。

若体系受到摄动,亦即发生状态改变(例如吸收光子或受到瞬变电磁场的摄动),体系的状态函数从 Ψ^0 变为 Ψ , Ψ 亦是随着时间而改变的函数。若 H 为摄动体系的哈密顿,则其波动方程为:

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (14-95)$$

摄动体系的哈密顿 H 可认为是未摄动体系的哈密顿 H^0 , 加一摄动项 $H'(t)$ 构成,即

$$H = H^0 + H'(t) \quad (14-96)$$

[例如体系若受光的瞬变电场强度 $E_z(t)$ 的作用,会产生瞬间偶极

m 。则相当于平均摄动能的哈密顿 $H'(t)$ 即是 $F \times m$], 所以摄动体系的薛定谔方程为:

$$H^0\Psi + H'(t)\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (14-97)$$

现在来求 Ψ 及相应的 E 。

可假定摄动体系的 Ψ 由各稳定态的波函数 $\Psi_1^0, \Psi_2^0, \dots$ 等线性组合而成, 即

$$\Psi = a_1(t)\Psi_1^0 + a_2(t)\Psi_2^0 + \dots = \sum a_k(t)\Psi_k^0 \quad (14-98)$$

$a_1(t), a_2(t), \dots$ 为我们需求的各项系数。

$|\Psi|^2$ 表示某摄动状态在各时间 t 在空间出现的几率密度。 $|a_1(t)|^2$ [或 $a_1(t)a_1^*(t)$]、 $|a_2(t)|^2$ 等表示在某时间体系(如分子或原子)存在于能态 1、能态 2 的相对几率。例如分子原先在某能态(如 m 态)受电磁场摄动[摄动哈密顿为 $H'(t)$]后, 变为 n 态的几率则为: $a_n(t)a_m^*(t)$ [$a_m(t)$ 亦是时间的函数, 若包含虚数时, 则 $a_m^*(t)$ 表示它的共轭函数]。只需求出 $a_n(t)$, 即可知道这种能阶跃迁的几率或光吸收的强度。

将式(14-98)代入式(14-97), 得:

$$\begin{aligned} & \sum a_k(t) H^0 \Psi_k^0 + \sum a_k(t) H'(t) \Psi_k^0 \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \sum \frac{da_k(t)}{dt} \times \Psi_k^0 + \sum a_k(t) \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \right) \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} \end{aligned} \quad (14-99)$$

因为 Ψ_k^0 是未摄动体系波动方程式(14-94)的解, 亦即

$$H^0 \Psi_k^0 = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t}$$

或

$$\sum a_k(t) H^0 \Psi_k^0 = \sum a_k \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \right) \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} \quad (14-100)$$

故式(14-99)即为:

$$\sum a_k(t) H'(t) \Psi_k^0 = -\frac{\hbar}{2\pi i} \sum \frac{da_k(t)}{dt} \times \Psi_k^0 \quad (14-101)$$

二边各乘以 Ψ_n^{0*} (亦是未摄动体系本征函数之一, 与 Ψ_k^0 所代表的 $\Psi_1^0, \Psi_2^0, \dots$ 都是正交的), 并对空间 $d\tau$ 积分之, 得:

$$\sum \int a_k(t) \Psi_n^{0*} H'(t) \Psi_n^0 d\tau = -\frac{\hbar}{2\pi i} \sum \int \Psi_n^{0*} \Psi_k^0 d\tau \times \frac{da_k(t)}{dt} \quad (14-102)$$

因为 $\int \Psi_n^0 \Psi_k^0 d\tau$ 所代表的 $\int \Psi_n^{0*} \Psi_1^0 d\tau$ 、 $\int \Psi_n^{0*} \Psi_2^0 d\tau$ 、... 都是零(正交条件), 只有其中 $\int \Psi_n^{0*} \Psi_n^0 d\tau$ 一项等于 1 (归一化条件)。所以式(14-102)的右边实际上就是 $\left(-\frac{\hbar}{2\pi i}\right) \frac{da_n(t)}{dt}$ (此时 $k=n$)。因而式(14-102)即可写成:

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum a_k(t) \int \Psi_n^{0*} H'(t) \Psi_k^0 d\tau \quad (14-103)$$

Ψ_k^0 (或 Ψ_n^0) 都是空间坐标 x, y, z 及时间 t 的函数, 现用时间函数 $\phi_k(t)$ 及 $\psi_k(x, y, z)$ 的乘积来表示, 即

$$\Psi_k^0 = \phi_k(t) \psi_k(x, y, z)$$

或简写为

$$\Psi_k^0 = \phi_k \psi_k \quad (14-104)$$

将 $\Psi_k^0 = \phi_k \psi_k$ 及 $\Psi_n^0 = \phi_n^* \psi_n^*$ 代入式(14-103), 得:

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum a_k(t) \int (\phi_n^* \psi_n^*) H'(t) (\phi_k \psi_k) d\tau \quad (14-105)$$

这式对各种时间 t 都应该适用。当 $t=0$ 时即表示体系尚处在原始状态(m 态), 亦即在 m 态的几率是百分之一百, 这意味着 $a_m(t=0)=1$, 而在其他各态(如 n 态)的几率为零, 即 $a_n(t=0)=0$, $a_1(t=0)=0$, $a_2(t=0)=0$, ...。

将式(14-105)展开:

$$\begin{aligned} \frac{da_n(t)}{dt} = & -\frac{2\pi i}{\hbar} \left\{ a_1(t=0) \phi_1^* \phi_1 \int \psi_n^* H(t) \psi_1 d\tau + \dots \right. \\ & \left. + a_m(t=0) \phi_m^* \phi_m \int \psi_n^* H'(t) \psi_m d\tau + \dots \right\} \end{aligned} \quad (14-106)$$

因 $a_1(t=0)=0$ 、...、 $a_m(t=0)=1$, 故在 $t=0$ 时左右的瞬间:

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} \phi_n^* \phi_m \int \psi_n^* H'(t) \psi_m d\tau \quad (14-107)$$

因为波函数 $\Psi^0 = \phi(t) \psi(x, y, z)$ 中所包含的时间函数 ϕ , 通常可适用如下形式[参见式(2-13)],

$$\text{而} \quad \phi = e^{-2\pi i \nu t} \quad (14-108a)$$

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (14-108b)$$

故

$$\phi_m = e^{-2\pi i \nu_m t} = e^{-\frac{2\pi i E_m t}{h}} \quad (14-109)$$

$$\phi_n^* = e^{2\pi i \nu_n t} = e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}} \quad (14-110)$$

将式(14-109)和(14-110)代入式(14-107), 得:

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} e^{2\pi i (E_n - E_m)t/h} \int \psi_n^* H'(t) \psi_m d\tau \quad (14-111)$$

其中 E_m 为原始 m 态的能量(其波动频率为 ν_m), E_n 为体系在 n 态的能量(其波动频率为 ν_n). 上式的物理意义即自 m 态改变到 n 态时, 那与几率密切相联系的系数 $a_n(t)$ 的时间改变速率. 现用

$$H'_{nm}(t) = \int \psi_n^* H'(t) \psi_m d\tau \quad (14-112)$$

表示, 则式(14-111)可简写成:

$$\frac{da_n(t)}{dt} = -H'_{nm}(t) \frac{2\pi i}{h} e^{2\pi i (E_n - E_m)t/h} \quad (14-113)$$

将上式对 t 积分之, 即可得到 $a_n(t)$:

$$a_n(t) = - \int H'_{nm}(t) \frac{2\pi i}{h} e^{2\pi i (E_n - E_m)t/h} dt \quad (14-114)$$

从此即可求出代表能态自 m 跃迁到 n 态几率大小的 $a_n(t)$ 及 $a_n^*(t)$ 值, 及在这样跃迁时光吸收的强度. 要计算时, 当需将已知的摄动哈密顿 $H'(t)$ 代入.

今以频率为 ν 的光束为摄动力场, 其瞬变电场(沿 x 轴方向)为 $F_x(\nu, t)$ [是频率及时间的函数, 若频率不同亦即波长不同, 施于分子周围的电场与分子的距离(如波长较大情形或波长较短

情形)亦不同,因而电场强度亦不同]。令

$$F_x(\nu, t) = 2F_x^0(\nu) \cos 2\pi\nu t \quad (14-115)$$

$2F_x^0(\nu)$ 为振幅。因为摄动能是电场强度与分子瞬间诱导偶极矩 \mathcal{M}_x 的乘积,故与之相当的摄动哈密顿项 $H'(t)$ 为:

$$H'(t) = [2F_x^0(\nu) \cos 2\pi\nu t] \times \mathcal{M}_x \quad (14-116)$$

故

$$H'_{nm} = \int \psi_n^* H'(t) \psi_m d\tau = \int \psi_n^* [2F_x^0(\nu) \cos 2\pi\nu t] \mathcal{M}_x \psi_m d\tau \quad (14-117a)$$

亦即

$$H'_{nm} = 2F_x^0(\nu) \cos 2\pi\nu t \int \psi_n^* \mathcal{M}_x \psi_m d\tau \quad (14-117b)$$

今用 $(\mathcal{M}_x)_{nm}$ 来代表后一积分(可认为是在能态转变过程中瞬间偶极的平均值)^①, 即用

$$(\mathcal{M}_x)_{nm} = \int \psi_n^* \mathcal{M}_x \psi_m d\tau \quad (14-118)$$

代入式(14-117b), 得:

$$H'_{nm} = 2F_x^0(\nu) \cos 2\pi\nu t (\mathcal{M}_x)_{nm} \quad (14-119)$$

将此摄动哈密顿 H'_{nm} 代入式(14-114), 得:

$$a_n(t) = - \int (\mathcal{M}_x)_{nm} F_x^0(\nu) 2 \cos 2\pi\nu t \left(\frac{2\pi i}{h} \right) e^{2\pi i (E_n - E_m)t/h} dt \quad (14-120)$$

为便利积分起见可将三角函数 $2 \cos 2\pi\nu t$ 写成指数形式

$$2 \cos 2\pi\nu t = e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t} \quad (14-121)$$

则

$$a_n(t) = - \int (\mathcal{M}_x)_{nm} F_x^0(\nu) \left(\frac{2\pi i}{h} \right) \left\{ e^{2\pi i t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} + \nu \right)} + e^{2\pi i t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} - \nu \right)} \right\} dt$$

或

① $(\mathcal{M}_x)_{nm}$ 常称为转移偶极。

$$a_n(t) = (\mathcal{M}_x)_{nm} F_x^0(\nu) \left\{ \frac{1 - e^{2\pi i t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} - \nu \right)}}{E_n - E_m + h\nu} + \frac{1 - e^{2\pi i t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} - \nu \right)}}{E_n - E_m - h\nu} \right\} \quad (14-122)$$

(这积分的边界条件是 $t=0$ 时, $a_m=1$, $a_n=0$)。

式(14-122)括弧内第一项相当于光的辐射, 第二项相当于光的吸收。现在分子原始状态是 m 态(能量是 E_m)。若吸收光, 使能态跃迁至较高能阶 n (能量是 E_n)。即 $E_n > E_m$ 或 $E_n - E_m > 0$, 则第二项的比重很大。尤其当入射光的频率 ν 或光子大小 $h\nu$ 适接近于能阶的差别时, $h\nu \cong E_n - E_m$, 第二项的数值可以很大(分母比分子较先接近于零), 这就使 $a_n(t)$ 及 $a_n a_n^*$ 值很大。这表示此种能阶跃迁的几率很大。它相当于共振吸收。在这吸收光的同时, 当然亦可能有一部分分子, 或分子有一定的几率从 n 态恢复到 m 态, 这相当于散射, 可说主要由于括弧内第一项的贡献。剩余吸收的多少即决定于这二项的总和。

对于光的吸收(即 $E_n > E_m$)来说, 式(14-122)括弧内第一项可略去不计, 尤其当 $E_n - E_m \cong h\nu$ 时, 因而

$$a_n(t) = (\mathcal{M}_x)_{nm} F_x^0(\nu) \left\{ \frac{1 - e^{2\pi i t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} - \nu \right)}}{E_n - E_m - h\nu} \right\} \quad (14-123)$$

迄今所讨论的均指外加电场, 只有一种频率 ν 。若所用的是几乎连续的光谱, 则可先求得 $a_n(t) a_n^*(t)$ 再积分之, 亦即

$$a_n^*(t) a_n(t) = 4 (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 \int_{-\infty}^{\infty} F_x^0(\nu)^2 \frac{\sin^2 \pi t \left(\frac{E_n}{h} - \frac{E_m}{h} - \nu \right)}{(E_n - E_m - h\nu)^2} d\nu \quad (14-124)$$

最后我们就得到代表转移几率大小的 $a_n^* a_n$ 值。

$$a_n^* a_n = \frac{4\pi^2}{h^2} (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 \{F_x^0(\nu_{nm})\}^2 t \quad (14-125)$$

[在积分过程中, 因只 ν 接近 ν_{nm} 的频率光子贡献较大, 故将 $F_x^0(\nu)$ 作为一常数, 并令它等于 $F_x^0(\nu_{nm})$ 来处理]。

以上的推导只考虑 x 轴方向的电场(好象一平面极化光)作用。若入射的光包括 y 及 z 轴方向的作用, 则 $a_n^* a_n$ 内尚须包括它们, 即

$$a_n^* a_n = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \{ (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 F_x^{02} + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 F_y^{02} + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2 F_z^{02} \} t \quad (14-126)$$

若各向电场大小相同, 即

$$F_x^{02} = F_y^{02} = F_z^{02} = \frac{1}{3} F^{02} \quad (14-127)$$

故

$$a_n^* a_n = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \{ F^{02}(\nu_{nm}) \}^2 \{ (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2 \} t \quad (14-128)$$

14-6b 吸收光的强弱

白光被染料分子所选择吸收而呈现颜色。所呈现的颜色与最大吸收的波长有关(参见 § 16-3), 而该颜色的强弱则与吸收的几率有关。光子吸收的同时, 分子的能阶发生跃迁。吸收的波长决定于此能阶的差别。吸收的强度则决定此能阶的转移几率。

根据式(14-126), 单位时间内从能阶 m 转移到能阶 n 的几率 $a_n^* a_n / t$ 为:

$$\frac{a_n^* a_n}{t} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \{ (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 F_x^{02} + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 F_y^{02} + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2 F_z^{02} \}$$

若辐射为各向等同, 则 $F_x^0 = F_y^0 = F_z^0$. 则

$$\frac{a_n^* a_n}{t} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} F_x^{02} \{ (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2 \} \quad (14-129)$$

这亦就是单位时间内, 一个分子吸收一个光子的几率。单位时间内对于单位辐射密度, 一个分子吸收一个光子的几率称为爱因斯坦吸收系数 B_{nm} 。若辐射密度为 $\rho(\nu_{nm})$ (ν_{nm} 的意思即光子频率适足使 $m \rightarrow n$ 能阶转移), 则

$$\frac{a_n^* a_n}{t} = B_{nm} \rho(\nu_{nm}) \quad (14-130)$$

故

$$B_{nm} = \frac{4\pi^2 F_x^{02}}{h^2 \rho(\nu_{nm})} \{ (\mathcal{M}_x)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2 \} \quad (14-131)$$

爱因斯坦吸收系数 B_{nm} 只与物质的本性有关，而不依赖于辐射密度。它更能表示物质吸收光的能力。

根据电磁学、辐射密度(每毫升中的辐射能) $\rho(\nu)$ 与电场强度平方的平均值 $\overline{F^2}$ 之间有如下的关系：

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{1}{4\pi} \overline{F^2} \quad (14-132)$$

因

$$\overline{F^2} = \overline{F_x^2} + \overline{F_y^2} + \overline{F_z^2} = 3\overline{F_x^2}$$

故

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{3}{4\pi} \overline{F_x^2} \quad (14-133)$$

根据式(14-115), $F_x = 2F_x^{02} \cos 2\pi\nu_{nm}t$, 故

$$F_x^2 = 4F_x^{02} (\cos 2\pi\nu_{nm}t)^2 \quad (14-134)$$

F_x^2 的平均值即是取各相角的平均值, $(\cos 2\pi\nu_{nm}t)^2$ 的平均值是 $\frac{1}{2}$,

故 $\overline{F_x^2} = 2F_x^{02}$, 因而

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{3}{2\pi} F_x^{02} \quad (14-135)$$

将此代入式(14-131), 得:

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2} [(\mathcal{M}_x)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_y)_{nm}^2 + (\mathcal{M}_z)_{nm}^2] \quad (14-136)$$

爱因斯坦吸收系数 B_{nm} 可用来衡量分子吸收光波 ν_{nm} (或从能阶 m 转移到 n) 的几率。吸收强度与它成正比, 其大小决定于转移偶极 \mathcal{M}_x 、 \mathcal{M}_y 及 \mathcal{M}_z 等数值。其中

$$(\mathcal{M}_x)_{nm} = \int \psi_n^* \sum x \psi_m dx \quad \textcircled{1}$$

二轨道函数 ψ_n^* 、 ψ_m 若具有一定的对称性条件, 而二轨道的重迭较多时, 则 \mathcal{M}_x 等项积分有较大的数值。结果可得较大的吸收强度。共振分子各大 x 轨道(高能阶与低能阶的各轨道)间较为接近, 重

① 式中的 $\sum x$ 即 μ_x 。

迭常较非共轭分子为较多，故吸收较强。助色团 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等的引入常使染料颜色加强，亦是这个原因。上已述及， M_x 、 M_y 及 M_z 等数值越大，则分子的极化度越大，故极化度大小和光吸收强度的本质相仿。共轭作用增加了分子的极化度，亦增强了光的吸收。对于光的吸收问题在 § 16-3 中再详细讨论。

14-7 选择规律

原子中包括很多的电子能阶，而分子中包含的能阶更多。它有无数的电子能阶、振动能阶及转动能阶，体系能阶的跃迁均发生相应的光谱线，而有一定频率 ν_{nm} 。研究这些谱线的频率及相互间的关系，不仅可知道它们的能阶高低及分布情况，对物质性质的阐明甚为重要。并且常可获得物质结构的重要数据，如转动惯量、键长、键角、振动频率、力常数及键的强弱等等。但因体系的能阶繁多，所获得的谱线相当于哪些能阶的跃迁呢？这需要繁重的比较及分析工作。从大量的光谱实验经验已归纳得到一些规律，知道体系各能阶间的跃迁亦不是任意的。从某一能阶只能跃迁到某一些能阶上去，而跃迁到其他一些能阶上去的几率极微，甚至可说没有。因而所得到谱线就有一定的限制，这称为选择规律。知道了选择规律，对于光谱的研究就简单及方便得多，亦较容易探讨它们与物质结构间的关系。不过可允许的能阶跃迁，对于各种体系是可以不相同的，亦就是说对于不同的体系可有不同的选择规律。例如：

14-7a 氢原子光谱的选择规律

$\Delta m = \pm 1$ 或 0， $\Delta l = \pm 1$ ， Δn 可以是任意的。这就是说电子在 K 层（主量子数 $n=1$ ）， L 层（ $n=2$ ）， M （ $n=3$ ）等各层间的跃迁都可以发生，不过 p 轨道（ $l=1$ ）上的电子只能跳到 s 轨道（ $l=0$ ）或 d 轨道（ $l=2$ ）上去，但不能跃迁到 f （ $l=3$ ）轨道，亦即 $\Delta l = \pm 1$ 。但同时磁量子数的改变 Δm 只限于 ± 1 或 0，亦即 p_z （ $m=0$ ）电子可以跃迁到 d_0 （ $m=0$ ）， d_{+1} （ $m=1$ ）， d_{-1} （ $m=-1$ ）各轨道，但不会跃迁到 $d_{\pm 2}$ （ $m=\pm 2$ ）轨道中去。

14-7b 复杂原子的选择规律

$$\Delta S = 0 \quad (S = \sum s)$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad (L = \sum l)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = L + s)$$

其中自旋量子数 S 为各电子自旋量子数 s 的矢量和 (S 、 L 、 J 等的意义及求法可参见第五章)。

若某电子在跃迁过程中, 自旋方向改变, 则 s 亦发生改变。上述选择规律所指 $\Delta S = 0$, 即一个电子能阶改变时, 自旋方向不允许改变。角量子数 L 是各电子的角量子数 l 的矢量和, 跃迁的前后, 只允许改变 ± 1 。 J 是内量子数, 等于角量子数 L 及自旋量子数 S 的矢量和。除 $\Delta J = 0, \pm 1$ 外其他的跃迁不会发生。

14-7c 双原子分子转动能阶跃迁的选择规律

$$\text{对于极性分子} \quad \Delta J = \pm 1$$

$$\text{对于非极性分子} \quad \Delta J = 0$$

其中 J 是转动量子数, $\Delta J = 0$ 即指转动能阶不能改变。

14-7d 双原子分子振动能阶跃迁的选择规律

$$\begin{aligned} \text{对于谐振子} & \begin{cases} \text{非极性分子 } \Delta v = 0 & \text{没有振动光谱} \\ \text{极性分子 } \Delta v = \pm 1 \end{cases} \\ \text{非谐振子} & \begin{cases} \text{非极性分子 } \Delta v = 0 \\ \text{极性分子 } \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{cases} \end{aligned}$$

其中 v 为振动量子数。此外, 分子中电子能阶的跃迁, 综合散射光谱等等均由它们自己选择。

14-7e 选择规律的推导

所谓能阶跃迁的选择或限制, 实际上是某能阶转变为另一能阶的几率问题。若几率等于或近于零, 即表示体系不允许作这样的改变。兹将上面那些较简单情形的选择规律之量子力学根据分述于下:

(1) 氢光谱选择规律: 若未扰动体系, 如某氢原子有 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ψ_3 、 \dots 等稳定态。如有激发或扰动, 能阶将发生改变。扰动体系的波函数 Ψ 可用下式表示:

$$\Psi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 + \cdots + a_k \Psi_k \quad (14-137)$$

系数 $|a_1|^2$ 、 $|a_2|^2$ 、 \cdots 、 $|a_k|^2$ 表示各时间体系处于各能态的几率大小。若开始时，体系处于能态 1，则该时的 $a_1=1$ 。经扰动后，各时间的 $|a_2|^2$ 、 $|a_3|^2$ 、 \cdots 、 $|a_k|^2$ 即表示从能态转变为能态 2、3、 \cdots 、 k 的几率大小。若 a_k 很大，即表示从能态 1 跃迁到能态 k 很容易发生。若 a_k 接近于零，即能态 1 不能转移到能态 k 。这些系数 $|a|^2$ 值的大小可根据式(14-128)知道，即

$$|a_k|^2 = a_k^* a_k = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \{F^0(\nu_{k1})\}^2 t \{(\mathcal{M}_x)_{k1}^2 + (\mathcal{M}_y)_{k1}^2 + (\mathcal{M}_z)_{k1}^2\}$$

其中 $\{F^0(\nu_{k1})\}^2$ 相当于入射光强度， t 为时间，所以在一定时间和入射光作用下，那代表从能态 1 跃迁到能态 k 之几率的 $a_k^* a_k$ 完全决定于括弧内的各项数值。其中

$$(\mathcal{M}_x)_{k1} = \int \Psi_k \sum e x_i \Psi_1 d\tau$$

$$(\mathcal{M}_y)_{k1} = \int \Psi_k \sum e y_i \Psi_1 d\tau$$

$$(\mathcal{M}_z)_{k1} = \int \Psi_k \sum e z_i \Psi_1 d\tau$$

x_i 、 y_i 、 z_i 为体系内各运动质粒 i 的坐标。对于氢原子来说，只有一个电子运动(假定核不动)，则 $\sum e x_i = ex$ ， $\sum e y_i = ey$ ， $\sum e z_i = ez$ (这些代表瞬间偶极矩的各轴向分量)。现在假定氢原子的能态 k 的波函数 Ψ_k 为 $\Psi_{n,l,m}$ 。能态 1 的波函数 $\Psi_1 = \Psi_{n',l',m'}$ 。 n 、 n' ； l 、 l' ； m 、 m' 分别为主量子数、角量子数及磁量子数。则

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{M}_x)_{k1} &= \int \Psi_{n,l,m} e x \Psi_{n',l',m'}^* d\tau \\ (\mathcal{M}_y)_{k1} &= \int \Psi_{n,l,m} e y \Psi_{n',l',m'}^* d\tau \\ (\mathcal{M}_z)_{k1} &= \int \Psi_{n,l,m} e z \Psi_{n',l',m'}^* d\tau \end{aligned} \right\} \quad (14-138)$$

它们分别表示在跃迁过程中各轴方向瞬间偶极的平均值。要知道它们的大小，需将氢原子的波函数代入计算。根据第 § 2-3

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m} \cdot \Phi_m(\phi)$$

$$\Theta_{l,m} = P_l^m: \quad \Phi_m = e^{im\phi}$$

$$\Phi_m^* = e^{-im\phi}$$

.....

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

将此等代入式(14-138), 得:

$$(\mathcal{M}_z)_{kl} = e \int f(R) dr \int_0^\pi P_l^m \cos \theta P_l^{m'} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi \quad (14-139)$$

$$(\mathcal{M}_x)_{kl} = e \int f(R) dr \int_0^\pi P_l^{m'} \sin \theta P_l^m \sin \theta d\theta$$

$$\times \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \cos \phi e^{-im'\phi} d\phi \quad (14-140)$$

$$(\mathcal{M}_y)_{kl} = e \int f(R) dr \int_0^\pi P_l^m \sin \theta P_l^{m'} \sin \theta d\theta$$

$$\times \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \sin \phi e^{-im'\phi} d\phi \quad (14-141)$$

对于 $\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi$ 来说, 只有当 $m=m'$ 时亦即当 $\Delta m=0$ 时, 这项积分才不会等于零. 亦即 $(\mathcal{M}_z)_{kl}$ 才不会等于零.

$$\int_0^{2\pi} e^{im\phi} \cos \phi e^{-im'\phi} d\phi = \int_0^{2\pi} e^{im\phi} \left\{ \frac{1}{2} e^{i\phi} + \frac{1}{2} e^{-i\phi} \right\} e^{-im'\phi} d\phi$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\phi} d\phi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\phi} d\phi \quad (14-142)$$

只有 $m=m'+1$, 或 $m=m'-1$ 时, 这二项中才有一项不等于零. 若不符合这二关系时, 这二项都等于零, 所以要使 $(\mathcal{M}_x)_{kl}$ 不等于零, 必须 $m=m' \pm 1$, 或 $\Delta m = \pm 1$. 同样的讨论与结果亦适用于 $(\mathcal{M}_y)_{kl}$.

要使 $(\mathcal{M}_x)_{kl}$, $(\mathcal{M}_y)_{kl}$ 及 $(\mathcal{M}_z)_{kl}$ 同时不等于零, 只有 $\Delta m=0$, 或 $\Delta m = \pm 1$. 若跃迁时磁量子数的改变 (Δm) 不符合这条件时, 它们都是零, 亦即跃迁的几率等于零.

要使 $(\mathcal{M}_x)_{kl}$ 等不为零值, 尚需要另二项积分不等于零。

$\int_0^\infty f(r) dr$ 是不会等于零的, 而从数学上可知

$$\int_0^\pi P_l^{(m)} \cos \theta P_l^{(n)} \sin \theta d\theta$$

及

$$\int_0^\pi P_l^{(n)} \sin \theta P_l^{(m)} \sin \theta d\theta$$

这二项积分只有当 $l - l' \pm 1$ 的情形才不致为零值。因而就得出只有 $\Delta l = \pm 1$ 才有跃迁的几率, 而 Δn 是可任意的结论。所以对于氢原子能阶跃迁的选择规律为:

$$\Delta m = 0 \quad \text{或} \quad \Delta m = \pm 1, \quad \Delta l = \pm 1$$

(2) 双原子分子转动光谱的选择规律: 转动能阶跃迁的几率大小亦可从 $(\mathcal{M}_x)_{JJ'}$ 、 $(\mathcal{M}_y)_{JJ'}$ 及 $(\mathcal{M}_z)_{JJ'}$ 这三项和的数值大小来理解。

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{M}_x)_{JJ'} &= \int \Psi_J \sum e_i x_i \Psi_{J'}^* d\tau = \int \Psi_J \mathcal{M}_x \Psi_{J'}^* d\tau \\ (\mathcal{M}_y)_{JJ'} &= \int \Psi_J \sum e_i y_i \Psi_{J'}^* d\tau = \int \Psi_J \mathcal{M}_y \Psi_{J'}^* d\tau \\ (\mathcal{M}_z)_{JJ'} &= \int \Psi_J \sum e_i z_i \Psi_{J'}^* d\tau = \int \Psi_J \mathcal{M}_z \Psi_{J'}^* d\tau \end{aligned} \right\} \quad (14-143)$$

x_i 、 y_i 、 z_i 可认为是带有一定电荷 e_i 的运动着的原子之坐标。 $\sum e x_i$ 、 $\sum e y_i$ 及 $\sum e z_i$ 表示分子的偶极矩的各轴分量。对于非极性分子, 没有永久偶极矩, 即 $\mathcal{M} = 0$, 所以在转动的各瞬间, 它们在各轴的分量 \mathcal{M}_x 等亦等于零。结果 $(\mathcal{M}_x)_{JJ'}$ 、 $(\mathcal{M}_y)_{JJ'}$ 及 $(\mathcal{M}_z)_{JJ'}$ 都是零值。使分子从任何转动能阶 J 改变成另一能阶 J' 的几率都是零, 亦即非极性分子没有转动光谱。对于极性分子来说, $(\mathcal{M}_x)_{JJ'}$ 等的数值则需看能阶改变前后的波函数 Ψ_J 及 $\Psi_{J'}^*$ 值的大小。对于双原子分子的转动, 其波函数 Ψ_J (或 $\Psi_{J'}^*$) 有如下的形式:

$$\Psi_J = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi} \sqrt{\frac{(2J+1)(J-|m|)!}{2(J+|m|)!}} P_{J|m|}(\cos \theta) \quad (14-144)$$

其形式与氢原子波函数中角度部分 $\Theta_{lm} \Phi_m$ 相同, 不过其中的角量

子数相当于转动量子数 J ，磁量子数 m 相当于转动量子数 J 在 Z 轴方向的分量而已。因而 $(\mathcal{M}_x)_{JJ'}$ 、 $(\mathcal{M}_y)_{JJ'}$ 、 $(\mathcal{M}_z)_{JJ'}$ 内的角度积分部分就与氢原子中的相应积分相同。所以亦就得出相同的结论：只有当 $\Delta J = \pm 1$ ， $\Delta m = 0$ ，或 $\Delta m = \pm 1$ 时 $(\mathcal{M}_z)_{JJ'}$ 等数值时才不致同时为零值。所以极性双原子分子的转动选择规律为 $\Delta J = \pm 1$ ，这对直线型的多原子分子来说亦是适用的。

(3) 振动能阶的跃迁：双原子分子的振动(假令在 x 轴方向)，若认为相当于有一折合质量 m 的质点(带电荷 e) 在平衡位置左右作简谐振动，则其瞬间偶极 $\mathcal{M}_x = ex$ ，从振动能阶 v' 跃迁到 v 的平均偶极矩 $(\mathcal{M}_x)_{vv'}$ 为：

$$(\mathcal{M}_x)_{vv'} = \int \Psi_{v'}(x) \cdot \mathcal{M}_x \Psi_v(x) dx = e \int \Psi_{v'} x \Psi_v dx \quad (14-145)$$

已知 $\Psi_v = N_n e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} H_v(x)$

[根据式(3-49)] 其中 N_n 及 α 为常数， $H_v(x)$ 为 x 的函数，大小与量子数 v 有关。并且已知振动量子数 $v, v-1, v+1$ 的三个 $H(x)$ 间有如下关系①，即

$$xH_v(x) = vH_{v-1}(x) + \frac{1}{2}H_{v+1}(x) \quad (14-146)$$

显然亦存在如下的关系：

$$x\Psi_v(x) = v\Psi_{v-1}(x) + \frac{1}{2}\Psi_{v+1}(x) \quad (14-147)$$

将此代入式(14-145)，得：

$$\begin{aligned} (\mathcal{M}_x)_{vv'} &= e \int \Psi_{v'}(x) \left\{ v\Psi_{v-1}(x) + \frac{1}{2}\Psi_{v+1}(x) \right\} dx \\ &= e v \int \Psi_{v'} \Psi_{v-1} dx + \frac{1}{2} e \int \Psi_{v'} \Psi_{v+1} dx \end{aligned} \quad (14-148)$$

因为 $\Psi_{v-1}(x)$ 、 $\Psi_v(x)$ 及 $\Psi_{v+1}(x)$ 等都是谐振子稳定态时的波函数，它们是互相正交的， $\Psi_{v'}$ 亦是它的波函数。只有当 $v' = v-1$ 时，则式(14-148)的第一项

① Eyring, Walter & Kimball, Quantum Chemistry, p. 117 (1947).

$$\int \Psi_v \Psi_{v-1} dx = \int \Psi_v \Psi_v dx = 1$$

而不会等于零。同样亦只有 $v' = v \pm 1$ ，第二项积分亦可等于 1 而不是零。除 $v' = v \pm 1$ 之外，则 $(\mathcal{M}_x)_{vv'}$ 一定等于零。所以那些有永久偶极矩 \mathcal{M}_x 的谐振子，能阶的跃迁必须符合 $\Delta v = \pm 1$ 。

对于非极性分子来说，因

$$(\mathcal{M}_x)_{vv'} = \int \Psi_{v'} \mathcal{M}_x \Psi_v dx$$

一式中的 \mathcal{M}_x 已是零，所以不论 $\Psi_{v'}$ 及 Ψ_v 是何数值， $(\mathcal{M}_x)_{vv'}$ 亦总等于零。这表示跃迁的几率为零，即没有振动光谱。这对于非谐振子来说亦是适合的。因为非谐振子的不同主要是 Ψ_v 、 $\Psi_{v'}$ 等异于谐振子的 Ψ_v 、 $\Psi_{v'}$ 等值（当然能量亦不同）。对于极性的非谐振子，当有它自己的选择规律，这里不加讨论。

(4) 对于复杂原子的能阶跃迁：在能态 a （有 Ψ_a ）及能态 b 间互相转移的几率原则上亦需看 $\int \Psi_a^* r \Psi_b d\tau$ 的数值大小（ r 可以是 x 、 y 或 z ）。而此积分又需看 Ψ_a 及 Ψ_b 的中心对称性。若 r 从正值改变为负值（如 $+x$ 到 $-x$ 等），它的函数 Ψ_a 亦会改变符号，这波函数可称为奇态函数，如 Ψ_p 、 Ψ_f 都是。若不改变符号，则可称为偶态函数，如 Ψ_s 、 Ψ_d 就是例子。若 Ψ_a 及 Ψ_b 均是奇态函数或偶态函数（即对称性相同），显然当 r 改变符号时 $\Psi_a^* r \Psi_b$ （三者乘积）一定将改变符号。考虑空间微体积时，既有正值 r 的 $d\tau_1$ ，亦有负值 r 的 $d\tau_2$ ，因而 $\Psi_a^* r \Psi_b d\tau_1$ 是正值时， $\Psi_a^* r \Psi_b d\tau_2$ 是负值。结果导致下列积分等于零。

$$\int \Psi_a^* r \Psi_b d\tau = \Psi_a^* r \Psi_b d\tau_1 + \Psi_a^* r \Psi_b d\tau_2 + \dots = 0$$

所以可知要使这项积分不等于零，即要使 a 、 b 二能态间有一定的跃迁几率，则需 ψ_a 及 ψ_b 有不同的对称性。复杂原子中电子的跃迁，通常多数包含一个电子的跃迁。为要满足上述条件，此电子跃迁前后的波函数必须 $\Delta l = \pm 1$ （如 s 轨道 $\leftrightarrow p$ 轨道或 $p \leftrightarrow d$ ，而不能 $s \leftrightarrow d$ ），若包含二个电子的跃迁，第一电子的 $\Delta l_1 = \pm 1$ ，则第二电子

的 $\Delta L_2 = 0, \pm 2$.

以上近似的讨论中均未考虑电子自旋波函数. 严格地说来, 偶极矩积分 $(\mathcal{M})_{ab}$ 中应包括自旋波函数的积分一项. 因为二自旋波函数 $S_0\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $S_0\left(-\frac{1}{2}\right)$ 的正交性, 所以一个电子跃迁前后自旋量子数 S 若发生改变 (如 $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$), 则偶极矩积分亦会等于零. 所以要有一定数值的跃迁几率, 跃迁前后的 ΔS 需满足 $\Delta S = 0$.

对于数个电子的跃迁, 则需看它们自旋量子数总和 S (即 $\sum S$) 的差值. 选择规律告诉我们, 必须 $\Delta S = 0$.

从较复杂的推导, 可求得一般的选择规律^①:

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

14-8 摄动理论的应用及进展

摄动理论原来用来处理那些未摄动体系的性质已知道, 当发生少量摄动时体系的性质将产生怎样变动的问题, 因而可用来计算在外力场的影响下, 原子或分子间远距离的作用及引起光谱细结构及超细结构的内在摄动等等. 但近年来已用来处理量子化学中基本的多粒体系问题, 如电子间的排斥, 分子中多中心库仑场问题等等. 在这些问题上, 摄动已不是小摄动了, 因而应用越来越广泛. 除能量计算外, 尚可计算偶极矩、四极矩、反磁导率及核旁电荷密度等第一级性质, 及极化度、顺磁导率、光旋常数、化学位移、核自旋耦合常数及远距离范德华作用常数等等二级性质.

上而几节所介绍的都是 Rayleigh-Schrödinger 摄动理论 (简称 RS 摄动理论). 此外尚有 Brillouin 摄动理论, 主要是摄动哈密顿 H 的型式不同, 这里不加介绍. 在 R-S 摄动理论中, 其普遍形式为:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H^{(1)} \quad (14-149)$$

① E. Kibble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics* (1937), p. 543.

$$E_n(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} \quad (14-150)$$

$$\phi_n(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \phi_n^{(k)} \quad (14-151)$$

当 k 达到较大数值时(当 $k > 2$ 时),即为高级摄动法. 近年应用高级 RS 摄动法,把电子间的斥力视作摄动,亦可非常准确地计算出 H_2 分子的能量^①. 利用摄动法以求氢键性质,亦颇满意^②. 关于摄动方程式(14-33)及(14-34)的解法及式(14-150),式(14-151)等性质的研究是非常广泛的. 有些作者对一些原子,用原子序数 Z 的倒数 $\frac{1}{Z}$ 作为自然的摄动参数 λ . Per-olv Löwdin 且把运动的常数及哈密顿 H 的对称性质引入摄动理论^③. 对于式(14-150)中级数的收敛问题及能值上下限探讨亦越来越深入了^④. 并且近年摄动法亦不再局限于未摄动体系性质为已知的情况,对于那些性质未知的一些情况,应用亦有成效.

摄动法的应用日益增长,其主要理由是从第一级波函数的知识,常可使能量及一些其他性质的计算达到足够的准确程度,如从第一级摄动波函数,能量计算就可准确到第三级. 此外摄动波函数的形式,常由摄动本身所定型,这和其他方法常用任意选择试验函数的情况非常不同. 因在本章中只限于对摄动法的一些基础作了介绍,其他较深入的内容不再讨论.

① B. Liu, W. D. Lyon, and W. Byers Brown, J. Chem. Phys. **44**, 562 (1966); J. Goodisman, J. Chem. Phys. **47**, 1256 (1967).

② F. B. van Duijneveldt and J. N. Murrell, J. Chem. Phys. **46**, 1759 (1967); S. Bratoz, "Electronic theories of Hydrogen bonding," Advan. Quantum Chemistry **3**, 209 (1967).

③ Löwdin, Int. J. Quantum Chem. 867~931 (1968).

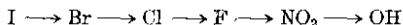
④ T. Kato, Perturbation Theory for Linear Operator (Springer-Verlag, Berlin, 1966).

第十五章

偶极矩和分子磁性

15-1 偶极矩

偶极矩的大小用来表示分子的极性程度。它与分子的构型、电荷的分布、分子间的引力密切相关,从而影响着物质的物理性质及化学反应能力。例如 CH_4 的一个 H 原子用下列基团代替时,在水中的溶解度,一般依下列次序增大,



当然影响溶解度的因素很多(如氢键等),无疑偶极矩的因素亦是重要的一个。 $\text{R}-\text{NO}_2$ 就有很大的偶极矩(约 $4D$)。Nathan 及 Watson ①等发现各种取代基乙酸的解离常数 K 与偶极矩 μ 间有如下的关系:

$$RT \ln \frac{K}{K_0} = c(\mu + b\mu^2) \quad (15-1)$$

K_0 为 CH_3COOH 的解离常数。他们对 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ 的卤化等反应亦得到一个类似的反应速度公式:

$$RT \ln \frac{k}{k_0} = c(\mu + b\mu^2) \quad (15-2)$$

其中 k 、 k_0 分别表示 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ 的比速度; c 及 b 为常数。有时从偶极矩的比较且可有助于阐明某些化学键的性质。例如羰基 >C=O 的偶极矩很大, $\mu = 2 \sim 3D$, 而 CO 分子的偶极矩很小, $\mu = 0.10D$, 可见二者有很大不同, 现在公认 CO 的结构为 $:\text{C} \equiv \text{O}:$ 。虽然氧原子的负电性比 C 原子大得多, 但由于氧原子供给 C 原子一对电子形成配键, 就使双方的电荷相近了。从这些示例可知偶极矩问题的重要。

① J. Chem. Soc. 890, 1248 (1933).

影响偶极矩的因素 研究下列一些因素对偶极矩的解释或预测当有所帮助。影响偶极矩的因素或偶极矩的来源有如下几种:

(1) 元素的负电性: 由于二原子的负电性不同, 电子云的分布将不会均等的分布在二核之间。而电子云较密集于负电性较高的原子方面。按分子轨道法来说, 分子轨道 ϕ 中负电性较高的原子轨道(如 HCl 中的 Cl 原子 $\psi_{Cl(3p)}$, 今用 ψ_B 表示之)将有较多的成分,

$$\phi = \psi_A + \lambda \psi_B \quad (15-3)$$

亦即 λ 的数值大于 1。对 HF、HCl、HBr、HI 分子来说 $\lambda = 1.88$ 、1.28、1.19 及 1.06。

上面 § 9-8 曾已说过: 若偶极矩主要是由于这个原因, 偶极矩与 λ 间应有如下的关系:

$$\mu = \frac{(\lambda^2 - 1)eR}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{AB}}$$

S_{AB} 为 A 、 B 二原子 ψ_A 及 ψ_B 的重迭积分, R 为核距。上述 HCl 的 λ 值为 1.88, 即是根据此式计算得到的。

A 、 B 二原子负电性的相差确是形成偶极矩或使 λ 偏离 1 的主要原因, 所以常称为主偶极(primary dipole)。

我们比较一下表 15-1 中所列各分子的偶极矩和 A 、 B 二原子

表 15-1 单键的偶极矩

化学键	偶极矩 (D) μ	元素负电性差值 $\chi_A - \chi_B$	化学键	偶极矩 (D) μ	负电性差值 $\chi_A - \chi_B$
HF	1.91	1.9	C-Cl	1.5	0.5
HCl	1.03	0.9	C-Br	1.4	0.3
HBr	0.78	0.8	C-I	1.2	0.0
HI	0.38	0.4	Cl-O	0.73	0.5
As-H	0.1	0.1	I-Br	0.4	0.3
H-P	0.36	0	I-Cl	0.8	0.5
H-C	(0.4)	0.4	P-I	0	0.4
H-S	0.68	0.4	P-Br	0.36	0.7
H-O	1.51	1.4	P-Cl	0.81	0.9
H-N	1.31	0.9	As-Br	1.27	0.8
C-O	0.8	1.0	As-Cl	1.64	1.0
C-F	1.4	1.5	Sb-I	0.8	0.7
As-F	2.03	2.0	Sb-Cl	2.6	1.2

负电性的差值。则可看出 HF、HCl、HBr、HI 等分子中二者的平行关系。

但发现例外的情形亦是很多，可见元素负电性的相差并不是引起偶极矩的唯一原因。

(2) 原子半径差别：即使 A、B 二原子的负电性相等，若二个原子半径不同，还可以引起一个微小的偶极，称为均极性偶极。例如由 A、B 二原子的 1s 轨道(半径有差别) ψ_A 、 ψ_B 组成分子轨道 ϕ ，而此二原子的负电性相等，则 $\lambda=1$ ，其键合的分子轨道 ϕ ，根据式(7-21)，已知为

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\psi_A + \psi_B)$$

假定 A 原子的核电荷为 e ，B 原子的有效核电荷为 Ze ，长度单位用 a_0 (即 $a_0=1$)，则

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}$$

$$\psi_B = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr_B}$$

A-B 分子的偶极矩 μ 值。亦即此分子轨道上二电子的电子云中心是否和它们的正电荷重迭在一起？

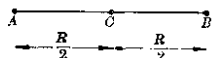


图 15-1

相对于这二键合电子，分子的剩余正电荷当然亦是 2 (亦即 A、B 各供给一个电子后都有一个剩余正电荷)。此二正电荷

的中心当然处于核距的中间位置 O (见图 15-1)。可是此分子轨道中的 2 个电子的平均位置却不一定处在这中心。今令 \bar{x} 为此电子云中心的平均位置(坐标原点定在 O 点，亦即 x 距离以相距 O 的距离来表示)，显然偶极矩 μ 为：

$$\mu = \text{电荷} \times \text{二极距离} = 2e \times \bar{x} \quad (15-4)$$

若 $\bar{x}=0$ ，则 $\mu=0$ ，若 \bar{x} 不等于零，则 A、B 分子有偶极矩，此电子云平均中心和 O 点的距离可用下式计算：

$$\bar{x} = \frac{\int x \phi^2 d\tau}{\int \phi^2 d\tau}$$

$\phi^2 d\tau$ 表示某微体积的电子几率, x 表示此微体积沿 x 方向与 C 点的距离。因为 $\int \phi^2 d\tau = 1$, 并将式(7-21)的 ϕ 值代入, 得:

$$\begin{aligned}\bar{x} \cdot \int \phi^2 d\tau &= \frac{1}{2+2S} \int (x\psi_A^2 + 2x\psi_A\psi_B + x\psi_B^2) d\tau \\ &= \frac{1}{2+2S} \left[\int x\psi_A^2 d\tau + \int x\psi_B^2 d\tau + 2 \int x\psi_A\psi_B d\tau \right] \quad (15-5)\end{aligned}$$

从物理意义来看, 有相同的理由可认为 $\int x\psi_A^2 d\tau$ 是原子轨道 ψ_A 的平均中心位置, 它在 A 点, 距中心 C 为 $-\frac{R}{2}$ 的距离。同样 $\int x\psi_B^2 d\tau$ 是原子轨道 ψ_B 的平均中心位置, 它在 B 处, 距中心为 $\frac{R}{2}$ 。故

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{1}{2+2S} \left[-\frac{R}{2} + \frac{R}{2} + 2 \int x\psi_A\psi_B d\tau \right] \\ &= \frac{1}{2+2S} \left[0 + 2 \int x\psi_A\psi_B d\tau \right] \quad (15-6)\end{aligned}$$

将此代入 $\mu = 2ex$ 公式, 得:

$$\mu = \frac{2e}{1+S} \int x\psi_A\psi_B d\tau = \frac{5 \cdot 1}{1+S} \int x\psi_A\psi_B d\tau \quad (15-7)$$

其中

$$S = \int \psi_A\psi_B d\tau = \frac{Z^{3/2}}{\pi} \int e^{-r_a-Zr_b} d\tau \quad (15-8)$$

$$\int x\psi_A\psi_B d\tau = \frac{Z^{3/2}}{\pi} \int x e^{-r_a-Zr_b} d\tau \quad (15-9)$$

从这公式可看出, 偶极矩 μ 的大小要看 $\int x\psi_A\psi_B d\tau$ 这项积分, 而它又决定于 Z 值。计算结果表明 μ 与 Z 之间有图 15-2 的关系。当 $Z=1$ 时, 即二原子轨道半径相同, 偶极矩 $\mu=0$, 若二原子轨道半径不相等(即 $Z \neq 0$), 就有一定的偶极矩。若半径相差较大, μ 可

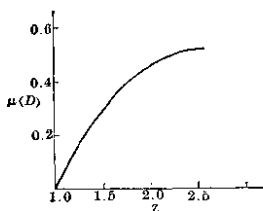


图 15-2

达 $0.5D$ 以上。在 $C-I$ 等化学键中，虽然 C 与 I 的元素负电性几乎相等，但仍有相当大的偶极矩 ($1.2D$)，其一部分原因就可能是由于二原子半径的差别。

此等均极性偶极的产生，其物理意义可约略地这样解释：由于二原子轨道半径的相差，它们的

相互重叠部分不会适处在二核的中心 O 处，亦即 $\int x\psi_A\psi_B d\tau$ 不会等于零。

(3) 原子轨道本身电子云分布的不对称性的影响：由于原子轨道本身电子云分布的不对称性，亦可引起偶极矩，这称为原子偶极，例如 s 、 p 、 d 等原子轨道虽有方向性，但电子云是中心对称的，可是杂化轨道就不再有中心对称性。在 § 8-1 中曾说过 sp^3 、 sp 等杂化轨道有如图 15-3 所示的形状，这些杂化轨道本身的电子

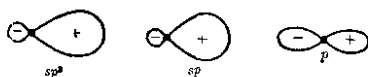


图 15-3

云平均中心就不与原子核重叠，亦就是说原子本身就已有一偶极矩。所以此原子以杂化轨道与其他原子化合时，即使二者的元素负电性相同，分子仍有一定的偶极矩。若另一原子的轨道有中心对称性(如 s 及 p 等)，电子云重叠的结果使分子轨道的电子云平均中心偏向于另一原子。

由 s 及 p 杂化所引起的原子偶极大小，亦可从杂化轨道 ψ 电子云平均中心与原子核的相偏距离 \bar{x} 加以计算：

$$\mu = e\bar{x} \quad (15-10)$$

这里是 $e\bar{x}$ 而不是 $2e\bar{x}$ ，因为此杂化轨道系指一个电子。与上节推导类似：

$$\bar{x} = \frac{\int x\psi^2 d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \int x\psi^2 d\tau \quad (15-11)$$

将杂化轨道函数 ψ 代入上式, 得:

$$\psi = \sqrt{\alpha}\psi_s + \sqrt{1-\alpha}\psi_p$$

(α 为 s 电子云所占的百分率), 代入上式, 得:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int x(\sqrt{\alpha}\psi_s + \sqrt{1-\alpha}\psi_p)^2 d\tau \\ &= \int x \cdot \alpha\psi_s^2 d\tau + (1-\alpha) \int x\psi_p^2 d\tau + 2\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \int x\psi_s\psi_p d\tau \end{aligned} \quad (15-12)$$

$$\bar{x} = 2\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \int x\psi_s\psi_p d\tau \quad (15-13)$$

($\because \int x\psi_s^2 d\tau = 0, \int x\psi_p^2 d\tau = 0$, 这由于 s 电子云或 p 电子云的平均中心均与原子核相合一处)。对于碳原子来说, $\int x\psi_s\psi_p d\tau$ 约等于 $0.89a_0$, 故 s, p 杂化轨道所引起的原子偶极矩 μ 为:

$$\mu = 2e\sqrt{\alpha(1-\alpha)} \int x\psi_s\psi_p d\tau \quad (15-14)$$

对于碳原子, 不同的 s, p 杂化轨道原子偶极有如图 15-4 所示的数值。从图中可以看出以 sp 杂化轨道所引起的原子偶极为最大, $\mu = 2.2D$ 左右。

(4) 孤对电子的影响: 事实上孤对电子的影响亦属于原子偶极, 亦常由轨道杂化所引起。不过是某些孤对电子的成分参与杂

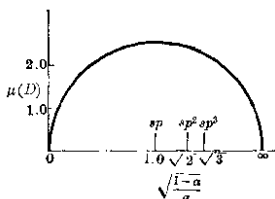


图 15-4

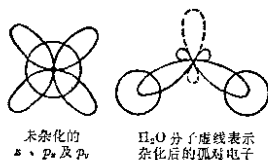


图 15-5

化,从而影响了孤对电子云分布的中心对称性。例如孤对电子原先为球形对称的 s 电子,如有一部分和 p 电子杂化亦即有 p 成分掺杂其中,即可大大改变其电子云形状,而会向某方向伸长(如图 15-5 所示)。图 15-5 中表示 H_2O 分子的结构,与氢原子化合的氧原子并非采用纯粹的 p 轨道(假如是纯粹的 p 轨道,则二 $O-H$ 键的键角应接近于 90° 。再考虑二个稍带正电的氢原子间的相斥,键角按理亦不过是 95° 左右,而 H_2O 中键角的实验值是 105°),而是有少量 s 孤对电子参与杂化的轨道在起作用,所以键角比 90° 要大得多。另一方面,因为孤对电子由于掺入 p 成分而不是纯粹 s 电子了,其形状已非球形对称,而向上方伸长,即此孤对电子云的中心已不再与氧原子核重合,而产生一相当大的原子偶极,其程度亦常超过那参与成键的杂化轨道所引起的影响(因为参与成键的原子轨道,无论杂化过或未杂化过,都要发生一定的变形,相对说来,杂化后与杂化前的改变,没有如孤对电子云的变形来得大)。 H_2O 分子有那样大的偶极矩($\mu=1.80D$)很可能有相当大的部分是由于孤对 s 电子杂化后所引起的原子偶极。 NH_3 及 NF_3 分子偶极矩的对比,若不用此来解释,几乎无法去理解。 NH_3 分子中的键角为 107° , NF_3 的键角为 103° ,键角很接近。 $N-H$ 的元素负电性差值约为 0.9, $N-F$ 的元素负电性差值约为 1.0, $N-H$ 键的极性似应与 $N-F$ 键的极性接近。但二者偶极矩相差很大, NH_3 的 $\mu=1.5D$,而 NF_3 几乎是非极性分子 $\mu=0.2D$,这决非由于键角的影响。用孤对电子杂化的影响即可解释这种现象。在 NH_3 与 NF_3 中孤对 s 电子的一部分参与杂化,所以键角都比 90° 展开了。而杂化的结果,孤对电子云的分布不是中心对称,在二者中都产生原子偶极。不过在 NH_3 中,此原子偶极的方向是 N 原子为“+”端(见图 15-6),其方向与 $N-H$ 键极性偶极相同。故二者加和而有较大的偶极矩。

而在 NF_3 分子中,孤对电子的原子偶极方向(自 N 向上)与 $N-F$ 键的偶极(自 N 到 F)相反,二者大部分抵消了,故总的偶极矩很小。

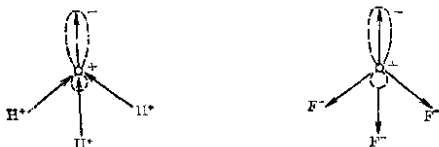


图 15-6

(5) 诱导偶极: 由于非相邻原子或基团或未作用电子对的影响或极化, 亦可改变偶极矩的大小。由于这个效应, 从氯化甲烷 CH_3Cl 的 $\mu = 1.92D$, 随着 CH_3 基的取代, 增加到 $n\text{-C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ 的 $\mu = 2.12D$, 亦由于这个原因 CHCl_3 的偶极矩 ($\mu = 1.0D$) 与 CH_3Cl 相差很大。否则三个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的偶极矩, 从矢量加和的结果应与 CH_3Cl 中一个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的 μ 相等或相近。

此外共振效应亦会对偶极矩产生很大的改变, 这在第九章中已经说过, 不再重复。

15-2 分子磁性

物质磁性的研究对于原子结构、分子结构、化学键的了解及确定有其重要的意义, 并且亦逐渐成为近代分析化学及研究催化剂结构及性能的重要工具。这方面的研究有时非常有趣而富有启发性。例如我们熟知构成物质的基本粒子之一的中子是中性的, 亦即不带电荷。但根据实验事实知道中子亦有磁矩, 其磁矩为 -1.9135 核磁子, 磁矩的产生往往是一带电的质粒作旋转运动 (轨道运动或自旋) 的结果。这个矛盾就使我们想象中子的结构并不是简单的, 亦可能和某些原子结构那样复杂。它的电中性不过是没有剩余电荷而已。中子可能看作是一个具有质子核心, 外面紧紧围着一层负 π 介子云的体系。质子和负 π 介子的电荷互相中和, 但质子在里面, 其正磁矩较小, 而介子壳在外面, 其负磁矩较大, 结果整个中心还显现出一定的负磁矩。

其实各种物质都有它的一定磁学性质, 不过表现的形式及程度有所不同。按磁性来分, 物质大致可分为三类: (1) 物质放在磁

场中,物质内部的磁场强度 B ,要比外加磁场强度 H 较大,这类物质称为顺磁性物质。这主要由于物质本身被磁化了,在内部产生一个与外磁场方向相同的附加磁场。所以内部磁场强度比原先加强了,亦可说物质内部的磁力线比外界要较多。例如 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 O_2 等都属于这一类。(2) 物质在外磁场中,由于本身被磁化所产生的磁场方向适和外加磁场相反,因而在物质内部的磁场强度 B 要比外界磁场强度为小。好象磁力线不易通过这类物质,内部磁力线的数目比外界为较小。这类物质称为反磁性物质,那些所有电子都已配对的大多数分子、离子或晶体都属于这一类。(3) 物质被外界磁场所磁化的磁场方向亦和外磁场相同(这点和顺磁性物质相同),但磁化强度 I 要比顺磁性物质大几千到几百万倍。这类物质称为铁磁性物质,如 Fe 、 Ni 、磁铁矿等都是。这一类磁性的原因比较特殊,以后再讨论。前二类磁性都主要和分子内部结构有关,而铁磁性却和分子间作用及组合有关。

无论是那一类情况,物质内部磁场强度 B 均可用如下通式来表示:

$$B = H + 4\pi I \quad (15-15)$$

其中 $4\pi I$ 即物质内部所磁化出来的磁场强度。 I 即称为磁化强度。对于顺磁性物质, $4\pi I$ 或 I 与外加磁场方向相同,故为正值。对反磁性物质,磁化产生的磁场强度 $4\pi I$ (或 I) 与 H 方向相反,故为负值。磁化产生的磁场强度或磁化强度 I 当然一方面和外加磁场强度 H 成正比,一方面又决定于物质的本性,即

$$I = KH \quad (15-16)$$

其中 K 为比例常数,称为磁化率。

对于顺磁性物质, K 是正值。其数值只决定于物质本性,与外加磁场强度 H 无关,但和温度 T 有关。

对于反磁性物质, K 是负值。大小决定于物质种类,与 H 无关,且已知与温度 T 亦无关。

对于铁磁性物质, K 是很大的正值。其数值不仅和 T 有关,且亦和 H 有关,亦可以说磁化率是 H 及 T 的函数。

我们常用各种实验方法测定各物质的磁化率 K 值, 来研究物质的本性和结构的关系。

有时亦常用其他的形式来表示磁性, 例如: 比磁化率 χ 即是磁化率 K 除以该物质的密度, 即

$$\chi = \frac{K}{d} \quad \text{或} \quad \chi = \frac{I}{d \cdot H} \quad (15-17)$$

克分子磁化率即是比磁化率乘以该物质克分子量, 即

$$\chi_M = \frac{K}{d} \cdot M \quad (15-18)$$

比磁性 σ 即磁化强度 I 除以密度 d , 即

$$\sigma = \frac{I}{d} \quad \text{或} \quad \sigma = \chi \cdot H \quad \text{或} \quad \sigma = \frac{K \cdot H}{d} \quad (15-19)$$

导磁系数 μ 即物质内部磁场强度 B 与外加磁场强度 H 之比, 即

$$\mu = \frac{B}{H} \quad \text{或} \quad \mu = 1 + 4\pi K \quad (15-20)$$

χ 、 χ_M 、 σ 及 μ 等数值均可从磁化率 K 值折算得到。 χ 、 χ_M 及 σ 的正负完全和 K 值一致。导磁系数 μ 对各种物质都是正值, 不过对反磁性物质 $\mu < 1$, 其他二类 $\mu > 1$ 。

我们在研究分子结构时, 最常用到的是克分子磁化率 χ_M , 因为它比较有直接的物理意义。

从表面来看, 分子磁性和分子电性有许多形式上的类似。我们知道物质在电场中所引起的克分子极化 P (即 $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{d}$) 由二部分构成: 一部分是分子内电子云的移动或原子核的相对移动所产生的所谓诱导极化 (或称变形极化); 另一部分是永久偶极 μ 在电场中定向排列所产生的所谓定向极化。前一部分只与极化度 α 有关, 与温度无关。而定向极化的程度却与偶极矩 μ 的平方成正比, 而与温度 T 成反比, 即

$$P = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha + \frac{4\pi}{3} N_0 \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (15-21)$$

无论是极性分子或非极性分子, 变形极化部分普遍存在。而定向

极化部分只是那些有偶极矩 μ 的极性分子才有。

物质在磁场中的磁化情形亦与此相仿，克分子磁化率亦由二部分效应合成：一部分是普遍存在的诱导磁化，任何物质内部运动的电子受外加磁场的作用将发生加速运动，亦即物质在磁场作用下产生一个感应电流，此感应电流产生一个感应磁场，其方向与外加磁场相反，这部分就是反磁磁化率 χ_0 ，其数值并不很大，约为 10^{-6} CGS 单位的数量级。另一部分就是原有永久磁矩 μ_M 的分子在外磁场作用下作着一定程度的定向排列，这样产生的附加磁场和外加磁场方向相同，所以这一部分即是顺磁磁化率 χ_M 。可以证明在一般情况下这种由于定向排列所引起的顺磁磁化率亦和分子磁矩 μ_M 的平方成正比，与温度 T 成反比，已知

$$\chi_M = \frac{N_0 \mu_M^2}{3K'T},$$

因而克分子磁化率 χ_M 即可用如下关系来表示：

$$\chi_M = \chi_0 + \chi_\mu \quad (15-22)$$

或

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{N_0 \mu_M^2}{3K'T} \quad (15-23)$$

顺磁磁化率 χ_μ 的数值远比反磁磁化率 χ_0 为大，因而对有永久磁矩的分子或物质来说，顺磁磁化率这一项占决定性的比重，因而在整个磁性中表现出顺磁性（即 χ_M 是正值）。但对于大多数没有永久分子磁矩的物质来说， χ_μ 一项是零，所以克分子磁化率 χ_M 即等于表现负值的反磁磁化率，所以呈现反磁性。对于铁磁性物质，则不仅分子有永久磁矩，并且即使在很弱磁场作用下或甚至没有外磁场存在时，由于分子间的相互作用亦能使许多分子在一定范围内作定向的结合而成微磁铁，所以呈现特大的顺磁性。下面我们将对分子磁矩、顺磁性、反磁性及铁磁性分别作较详细的讨论。

15-3 分子磁矩

电子的轨道运动、电子的自旋及核的自旋都会产生磁矩，相当于一个小磁子。现在首先所遇到的问题是怎样预测分子、原子或

离子的磁矩?

平常磁矩 P_m 的大小是用线圈电流强度 I 乘以该线圈所包含的面积 S 来衡量, 即

$$P_m = IS \quad (15-24)$$

若一电子在平面上作圆周旋转, 则相当于线圈电流 $e\omega$, ω 为旋转频率, e 为电子电量. 若此圆的半径为 r , 则线圈包含面积为 πr^2 , 故

$$\text{磁矩 } \mathcal{M}_m = \pi r^2 \times e\omega \quad (15-25)$$

式(15-25)是计算磁矩的通式, 但由于电子轨道及自旋等运动很难确定其半径. 尤其轨道运动更非在一平面上, 所以就难直接根据上式加以计算. 但我们知道角动量和磁矩紧密联系着, 有角动量即有磁矩. 角动量等于零, 磁矩亦等于零, 因而常从角动量的数值来推求磁矩.

例如上述电子的旋转运动, 角动量 $= 2\pi\omega mr^2$ (mr^2 为电子的转动惯量, $2\pi\omega$ 为角速度), 因而

$$\frac{\text{磁矩}}{\text{角动量}} = \frac{\pi r^2 e\omega}{2\pi\omega mr^2} = \frac{e}{2m} \quad (15-26)$$

亦即磁矩 \mathcal{M}_m 和角动量 M 成正比 (在这里 $e/2m$ 是常数), 或

$$\mathcal{M}_m \propto M \quad \text{或} \quad \mathcal{M}_m = \gamma M \quad (15-27)$$

比例常数则需看运动类别而定. 轨道运动和自旋运动当然有所不同. γ 称为旋磁比.

分子磁矩的单位常用玻尔磁子 \mathcal{M}_0 来表示. 玻尔磁子的磁矩 \mathcal{M}_0 为:

$$\mathcal{M}_0 = \frac{eh}{4\pi mc} = 0.9273 \times 10^{-20} \text{ 尔格/奥斯特} \quad (15-28)$$

这因为根据量子力学, 微粒运动的角动量都是 $\hbar/2\pi$ 的倍数 (如 $M_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$, $M_{Jz} = \frac{m\hbar}{2\pi}$). 所以角动量单位若用 $\frac{\hbar}{2\pi}$ 时, 在上述电子轨道运动中

$$\mathcal{M}_m = -\frac{e}{2m} \frac{h}{2\pi} \quad (15-29)$$

化为电磁单位, 需再乘以 $\frac{1}{c}$, 故此最基本的磁矩 \mathcal{M}_m 即定为磁矩的单位 \mathcal{M}_0 .

$$\mathcal{M}_0 = -\frac{eh}{4\pi mc} \quad (15-30)$$

若以上述轨道运动的旋磁比

$$\gamma = \frac{e}{2m}$$

角动量 $M = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$

及 \mathcal{M}_0 数值代入磁矩和角动量关系的通式(15-27), 得到

$$\mathcal{M}_m = \frac{e}{2m} \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{J(J+1)} \frac{eh}{4\pi m} \quad (15-31)$$

化成电磁单位, 即

$$\mathcal{M}_m = \sqrt{J(J+1)} \frac{eh}{4\pi mc} = \sqrt{J(J+1)} \mathcal{M}_0 \quad (15-32)$$

若角动量的单位取 $\frac{h}{2\pi}$, 则 $\sqrt{J(J+1)}$ 即是角动量 M , 因而上式亦即

$$\mathcal{M}_m = M \mathcal{M}_0 \quad (15-33)$$

这只是指轨道运动而言, 其中以旋磁比 $\gamma = \frac{e}{2m}$ 所代入的结果. 对于电子的自旋运动来说, 现在已知磁矩和角动量之比值, 比轨道运动大 2 倍. 亦即 $\gamma = \frac{e}{m}$, 因而对电子自旋运动来说, 磁矩和角动量的关系为:

$$\mathcal{M}_m = 2M \mathcal{M}_0 \quad (15-34)$$

把分子磁矩和角动量的关系写成通式, 即为:

$$\mathcal{M}_m = gM \mathcal{M}_0 \quad (15-35)$$

若磁矩单纯由自旋所引起, 则 $g = 2$, 若磁矩纯由轨道运动所引起,

则 $g=1$ 。对于那些自旋及轨道运动对磁矩都有贡献的情况，则 g 介于 1 和 2 之间。对于那些 LS 耦合的复杂原子，

$$g=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (15-36)$$

g 称为朗德因子。例如只考虑自旋，即 $L=0$ ， $J=S$ ，故 $g=2$ ，只考虑轨道运动， $S=0$ ， $J=L$ ，则 $g=1$ （推导见附录十）。

利用上面磁矩和角动量的关系式，即可根据角动量或量子数来计算磁矩。

对于核自旋来说，上述关系式的形式仍可适用。不过磁矩单位用核磁子 \mathcal{M}_n ，其数学形式亦和玻尔磁子一样，不过粒子的质量用质子的质量 m_p ，而不是电子的质量 m ，即

$$\mathcal{M}_n = \frac{eh}{4\pi cm_p} = 5.050 \times 10^{-24} \text{ 尔格/奥斯特} \quad (15-37)$$

因为质子质量 m_p 要比电子质量大 1836.5 倍，故核磁子单位要比玻尔磁子小 1836.5 倍。因而若核自旋量子数为 I ，则核磁矩 \mathcal{M} 为：

$$\mathcal{M} = g_I \mathcal{M}_n \quad (15-38)$$

或

$$\mathcal{M} = g_I \sqrt{I(I+1)} \mathcal{M}_n \quad (15-39)$$

其中 g_I 为核自旋的朗德因子。

以上的关系式提供了从分子磁矩的测定计算角动量或量子数及未配对电子数的方法。

对于稀土元素离子来说，未配对的电子在 $4f$ 轨道。

$$\dots (5s)^2 (5p)^6 (4f)^{0 \sim 14} (5d) (6s)^0$$

电子轨道运动及自旋对分子磁矩都有贡献。今根据它们基态的总自旋量子数 S 及总轨道角量子数 L 所耦合的 J ，算出朗德因子 g 及分子磁矩，列于表 15-2 和实验值比较，除个别的离子外，二者都很符合。所应用的公式是 $\mathcal{M}_m = g \sqrt{J(J+1)} \mathcal{M}_n$ 。

因为分子磁矩和角动量成比例。凡已充满电子的层组，角动量子数 $J=0$ ，角动量为零，它们对分子磁矩的贡献亦是零。所以

表 15-2 稀土离子的分子磁矩*

离 子	4f 电子数	正常状态	S	L	J	g	分子磁矩 μ_B	
							计算值	实验值
La^{3+}	0	1S_0	0	0	0		0	0
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	2.54	2.4
Pr^{3+}	2	3H_4	1	5	4	$\frac{4}{5}$	3.58	3.5
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	3.62	3.5
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2	7.94	8.0
Tb^{3+}	8	7F_6	3	3	6	$\frac{3}{2}$	9.72	9.5
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	10.65	10.7
Ho^{3+}	10	5I_8	2	6	8	$\frac{5}{4}$	10.61	10.3
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	9.58	9.5
Tm^{3+}	12	3H_6	1	5	6	$\frac{7}{6}$	7.56	7.3
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	4.54	4.5
Lu^{3+}	14	1S_0	0	0	0	0	0	0

* Sm^{3+} (f 电子数=5) 及 Eu^{3+} (f^6) 的磁矩各为 1.5 μ_B 及 3.4 μ_B 与平常计算值不符合。

在计算时, 只需考虑未充满层组的电子就够了。

对于 d 电子组未满的过渡元素离子来说, 不能应用

$$\mathcal{M}_m = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

公式计算, 因为过渡元素离子和稀土离子不同。稀土离子的 4f 轨道是深处离子内部, 很少受外界影响, 所以轨道运动对分子磁矩有它应有的贡献。但对于过渡元素离子, 其未充满的 d 轨道却完全暴露在外, 无论这些离子在溶液中或存在晶体中, 它们的 d 轨道都将受到周围分子或其他离子的影响而变形, 甚至参与了一部分化学键作用。因此电子的轨道运动对磁矩的贡献就被完全或大部分地消除了。而自旋运动却很少受外界电场影响, 所以过渡元素

离子的分子磁矩, 可说主要由未配对电子自旋的贡献, 因而计算时须用

$$\mathcal{M}_m = g \sqrt{S(S+1)} \mathcal{M}_0 \quad (15-40)$$

其中 $g=2$, 如果未配对电子数为 n , 则因

$$S = \frac{1}{2} \times n \quad (15-41)$$

故

$$\mathcal{M}_m = \sqrt{n(n+2)} \mathcal{M}_0 \quad (15-42)$$

应用这公式计算的理论值和实验所求得分子磁矩列于表 15-3 以供比较。除 Co^{++} 及 Ni^{++} 以外都颇符合。对于这两离子, 可能轨道运动对磁矩尚保存一部分贡献。

表 15-3 第一长周期过渡元素离子的分子磁矩

离子	3d 电子数	离子状态	\mathcal{M}_m 计算值	\mathcal{M}_m 实验值
$\text{K}^+ \dots \text{V}^{5+}$	0	$1S_0$	0	0
V^{4+}	1	$2D_{3/2}$	1.73	1.75
V^{3+}	2	$3F_2$	2.83	2.76~2.85
$\text{V}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$	3	$4F_{3/2}$	3.87	3.68~4.0
$\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$	4	$5D_4$	4.90	4.8
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	$6S_{5/2}$	5.92	5.96, 5.94
Fe^{2+}	6	$5F_4$	4.90	5.3
Co^{2+}	7	$4F_{9/2}$	3.87	4.3~5.0
Ni^{2+}	8	$3F_4$	2.83	3.25
Cu^{2+}	9	$2D_{5/2}$	1.73	1.8~2.0
$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^+$	10	$1S_0$	0	0

15-4 分子磁矩在磁场中的定向排列和顺磁性

在 § 15-2 中已说过物质的克分子磁化率 χ_M 由克分子反磁化率 χ_0 及克分子顺磁化率 χ_M 二部分构成:

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{N_0 \mathcal{M}_m^2}{3KT}$$

或

$$\chi_M = \chi_0 + \frac{N_0 g^2 J(J+1)}{3KT} \mathcal{M}_0^2 \quad (15-43)$$

只要测定不同温度 T 时的磁化率 K 或 χ_M (即 $\frac{KM}{d}$)，即可将 χ_M 对 $\frac{1}{T}$ 作图，得到一直线。它与纵坐标的截距即是 χ_0 ，直线的斜率即是 $\frac{N_0 \mathcal{M}_0^2}{3K}$ ，这样就可同时得到克分子反磁磁化率 χ_0 及克分子顺磁磁化率 χ_M 或分子磁矩 \mathcal{M}_m 。

现在就要进一步从理论上讨论 $\chi_M = \frac{N_0 g^2 J(J+1) \mathcal{M}_0^2}{3KT}$ 这一关系及适用的范围。上面已说过克分子顺磁磁化率 χ_M 是由分子磁矩在磁场中定向排列所引起，现在首先来看一看分子在磁场中的总的情况。

假若在平常温度范围的体系内，各分子均处于基态。它们都有一个相同的总角动量 $\sqrt{J(J+1)} = M_J$ (单位为 $\frac{h}{2\pi}$) 或分子磁矩 \mathcal{M}_m ，但它们沿外加磁场 H 方向的角动量 M_{Jz} 却有不同。有些分子 $M_{Jz} = \frac{Jh}{2\pi}$ ，有些分子的 $M_{Jz} = \frac{(J-1)h}{2\pi}$ ，有些分子的 $M_{Jz} = \frac{-Jh}{2\pi}$ ，亦就说它们沿磁场方向的分角动量 $M_{Jz} = \frac{m_J h}{2\pi}$ ， m_J 可自 $J, J-1$ 到 $-J$ ，共 $2J+1$ 种方式。因为角动量和磁矩大小有如下关系：

$$\mathcal{M}_m = gM \mathcal{M}_0 \quad (15-44)$$

因而这些分子沿磁场方向的磁矩分量通式为：

$$\mathcal{M}_{mz} = g m_J \mathcal{M}_0 \quad (15-45)$$

(这里的 m_J 即是代表 M_{Jz} ，角动量单位用 $\frac{h}{2\pi}$)，不过各种分子 m_J 数值可以不同。

我们知道磁矩和磁场相互作用而增益的能量 E (即磁矩在磁场中的势能) 为：

$$E = -\mathcal{M}_{mz} H \quad (15-46)$$

亦即

$$E = -gm_J \mu_0 H \quad (15-47)$$

所以有不同磁量子数 m_J (或角动量分量) 的分子中的能阶就显出不同, 这就是平常所谓的塞曼效应. m_J 越大, 能阶就越低. 究竟有多少分子分处在不同的能阶中呢? 这可从玻耳兹曼分布定律看出: 在温度 T 时, 能量为 E 的分子总数为 $Ce^{-E/KT}$, 亦就是说这需要看温度 T 及能量 E 而定. 将 $E = -gm_J \mu_0 H$ 的数值代入, 则处于各能阶的分子数 $= Ce^{gm_J \mu_0 H/KT}$. 从这公式可以看出对于一定能阶 $gm_J \mu_0 H$ 来说, 温度愈高, 处于高能阶 (即 m_J 是大的磁量子数) 的分子就愈多. 温度越低, 则处于低能阶 (即分子沿磁场方向排列的情况, 此时 m_J 为最大, 是 J 值能阶最低) 的数目就越多. 总之, 其数目要看 $gm_J \mu_0 H$ 这项能量和 KT 这项能量的比值.

在磁场方向表现出来的分子磁矩只是各分子的平均值 $\bar{\mathcal{M}}_m$, 即各分子在磁场方向分子磁矩的总和 (即每种能阶的分子数 \times 它们沿磁场方向的磁矩分量 $gm_J \mu_0$ 之总和) 除以总分子数. 故知

$$\bar{\mathcal{M}}_m = \frac{\sum_{m_J=-J}^J gm_J \mu_0 \times Ce^{gm_J \mu_0 H/KT}}{\sum_{m_J=-J}^J Ce^{gm_J \mu_0 H/KT}} \quad (15-48)$$

当磁场强度 H 不太大, 而温度不太低的情况下, $gm_J \mu_0 H$ 远较 KT 为小 (例如 $H = 1000$ 高斯时 $\mu_0 H = 9.273 \times 10^{-18}$ 尔格, 而 100°C 时的 $KT = 1.38 \times 10^{-14}$ 尔格), 因而式 (15-48) 指数项即可展开成级数而取其前二项, 即

$$e^{gm_J \mu_0 H/KT} = 1 + \frac{gm_J \mu_0 H}{KT} + \dots \quad (15-49)$$

故

$$\bar{\mathcal{M}}_m = g \mu_0 \frac{\sum m_J \left(1 + \frac{gm_J \mu_0 H}{KT}\right)}{\sum \left(1 + \frac{gm_J \mu_0 H}{KT}\right)} \quad (15-50)$$

$$\bar{\mathcal{M}}_m = g \mu_0 \frac{\sum_{m_J=-J}^J m_J + \frac{g \mu_0 H}{KT} \sum_{m_J=-J}^J m_J^2}{2J+1 + \frac{g \mu_0 H}{KT} \sum_{m_J=-J}^J m_J^2} \quad (15-51)$$

(因为 $\sum_J 1-2J+1$), 又因为:

$$\sum_J m_J = 0, \quad \sum_J m_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \quad (15-52)$$

将式(15-52)代入式(15-51)化简得到:

$$\overline{\mathcal{M}_m} = \frac{J(J+1)g^2 \mathcal{M}_0^2 H}{3KT} \quad (15-53)$$

因为克分子顺磁磁化率 χ_μ 等于单位磁场强度下 N_0 个平均磁矩之和, 即

$$\chi_\mu = \frac{N_0 \overline{\mathcal{M}_m}}{H} = \frac{N_0 J(J+1)g^2 \mathcal{M}_0^2}{3KT} \quad (15-54)$$

亦即

$$\chi_\mu = \frac{N_0 \mathcal{M}_m^2}{3KT} \quad (15-55)$$

这一关系即是上面所说从克分子顺磁磁化率推求分子磁矩的理论公式。对于同一种物质来说, $N_0 \mathcal{M}_m^2 / 3K$ 当然是常数, 因而物质的克分子顺磁磁化率与绝对温度成正比, 亦即

$$\chi_\mu = \frac{C}{T} \quad (15-56)$$

因为克分子磁化率 $\chi_M = \chi_0 + \chi_\mu$, 而对于顺磁性物质而言, 克分子反磁磁化率 χ_0 一项(约在 10^{-6} 数量级)远较 χ_μ 一项为小(χ_μ 约在 10^{-4} 数量级), 所以近似地可说

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (15-57)$$

这一关系首先为居里从实验中发现, 所以称为居里定律。

从式(15-55)关系的推导过程中可以看出, 要符合

$$\chi_\mu = \frac{N_0 \mathcal{M}_m^2}{3KT}$$

的关系, 应有几个前提: (1) 在平常温度范围内, 体系的分子均处同一个 J 能级(即这时的基态都是 J 能阶)。假如在平常的热范围内, 有好几种 J 能阶很接近, 即分子可处于这几种 J 能阶中, 那

末在磁场中能阶的分裂就更多了, 关系亦就很复杂. 所以表 15-2 中所列稀土离子 Sm^{++} 及 Eu^{++} 的分子磁矩理论值和实验值不符合, 主要是这个原因. (2) $gm_j\mu_0 H$ 一项比 KT 要少得多, 才能得到式 (15-53) 的简化式. 所以这关系在很低温度及很高磁场中是不适用的, 显然在很强磁场中会发现磁化饱和现象. 亦就是说 χ_M 或 χ 或磁化率 K 亦不再是和磁场强度 H 无关的比例常数了. (3) 在推导过程中的另一假定, 就是不考虑分子或离子间的相互作用能, 在许多顺磁性固体中这种作用足以使与居里定律 ($\chi = \frac{C}{T}$) 发生偏离.

维斯曾把居里定律加以如下修正, 以推广其应用:

$$\chi_M = \frac{C}{T + \Delta} \quad (15-58)$$

Δ 称为维斯常数.

例如 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体的克分子磁化率是符合居里定律的. 但若将结晶水除去, 离子间的互相作用增强了, 就不再符合居里定律而需应用居里-维斯公式. 对 MnSO_4 的 $\Delta = 24^\circ$, 对于 FeSO_4 , $\Delta = 31^\circ$, 对于某些化合物如 FeCl_2 及 NiCl_2 , 维斯常数亦可以是负值.

有的研究者从理论上得到维斯常数 Δ 和相邻分子间作用能的关系:

$$-\Delta = 2ZS(S+1)J/3k \quad (15-59)$$

Z 是近邻顺磁性分子或离子的数目, S 为自旋量子数, J 为相邻顺磁性分子间的交换积分, k 为玻耳兹曼常数.

克分子顺磁磁化率 χ_M 的测定或顺磁性物质磁化率 K 的测定对物质结构的研究很有用处:

(1) 了解分子、原子或离子中的电子排布: 对于稀土离子或过渡元素离子中电子的分布情况, 从磁化率的测定可得到进一步的了解, 这在上面已经说过. 同样从磁化率的测定可知道 NO_2 、 NO 、 O_2 等分子中均含有未配对的电子.

(2) 在催化剂研究上的应用: 因为居里常数 C 是 $N_0\mu_m^2/3K$,

亦即 $\mu_m = \sqrt{\frac{3K}{N_0}} \sqrt{C}$ ，将 K 及 N_0 等数值及玻尔磁子的数值代入，可得到 $\mu_m = 2.84 \sqrt{C} \mu_0$ 的关系。而根据

$$\chi_M = \frac{C}{T + \Delta} \quad \text{或} \quad K \frac{M}{d} = \frac{C}{T + \Delta}, \quad C = \frac{M}{d} K (T + \Delta)$$

结果是：

$$\mu_m = 2.84 \sqrt{\frac{M}{d} K (T + \Delta)} \mu_0 \quad (15-60)$$

M 为物质的分子量， d 为密度， K 为磁化率。测定催化剂在一系列温度 T 时的磁化率 K ，即可从式 (15-60) 同时求得分子磁矩 μ_m 及维斯常数 Δ ，这对确定催化剂的氧化态及它们在载体上的分散度很有用处。

① 确定氧化物催化剂在载体上的氧化态：因为有很大一类的催化剂常是过渡元素的氧化物或稀土氧化物分散在载体上应用。但在经过制造及活化处理后，究竟是什么氧化态很难用化学分析法确定。但经测定磁化率并知道分子磁矩后即可确定。若为过渡元素，即可从 $\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \mu_0$ 一式计算出未配对电子数及它的离子价。例如在 Al_2O_3 载体上的氧化锰，若测得 $\mu_m = 4.8 \mu_0$ ，则知道它是 Mn^{++} 的氧化物。若测得的 $\mu_m = 3.8 \mu_0$ 左右，则它是 Mn^{+4} 的氧化物。

② 确定催化剂活性组分在载体上的分散度：常可从测得的维斯常数 Δ 的大小来比较催化剂在载体上的分散度。因为根据式 (15-59)，可知 Δ 与每分子或离子周围的近邻顺磁性分子的数目 Z 有关：

$$-\Delta = \frac{2ZS(S+1)J}{3k} \quad (15-61)$$

催化剂分散度越大，亦即催化剂活性成分在载体上分散得越细，亦就是活性部分（它常是顺磁性物质）与载体分子（载体常是反磁性物质，如 Al_2O_3 、 SiO_2 等）接触的部分多，而活性部分本身间接触相邻较少。亦即顺磁性分子的近邻减少， Z 就越小，所以 Δ 值越小（因为 J 是负值）。反过来， Δ 值越大， Z 亦越大，从 Δ 的数值即可

比较分散度的大小。

例如 Cr_2O_3 在 Al_2O_3 上的分布, 当 Cr_2O_3 的浓度低时, 测得的磁化率 K 很大, 亦即 Δ 很小 (因 $\chi_M = \frac{M}{d} K = \frac{C}{T + \Delta}$), 得知这样的催化剂分散度很大。它在许多反应中有很大的催化活性。但当 Cr_2O_3 浓度大时, 测得的磁化率 K 就较小, 而 Δ 则颇大 ($\Delta = 200 \sim 300^\circ$), 这种催化剂的配位数 Z 就颇大, 亦即分散度很小。在某些反应上有较小的活性。

有时所制得的是不用载体的纯氧化物。它们的维斯常数同样亦和氧化物结构有关。例如某一种 Cr_2O_3 是晶体形态, 测得 $\Delta = 300^\circ$, 配位数 $Z = 9$, 另一种 Cr_2O_3 是凝胶形态, 测得 $\Delta = 100^\circ$, 可知它的配位数 $Z = 3$ 。

15-5 反磁性磁化率

原子中运动着的电子相当于一个微电流。置于磁场 H 中则将产生一个所谓洛伦兹力, 作用于此电子, 使其速度改变。洛伦兹力的方向既垂直于磁场强度 H , 又垂直于电子的瞬间速度 v (图 15-7)。电子速度的改变意味着电子运动频率的改变, 亦可认为除存在一个相当原先速度的微电流外, 在磁场中尚感应出一个附加的微电流。此感应电流所引起的磁矩与外磁场方向相反, 所以表现出反磁磁化率。

因为洛伦兹力始终与外加磁场方向 H 垂直。使电子附加速度的力亦即与 H 垂直。若电子轨道运动平面与 H 方向不垂直。

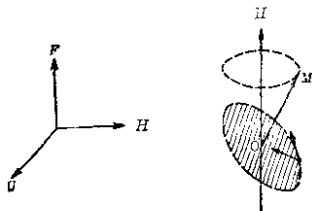


图 15-7

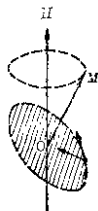


图 15-8

亦若电子的角动量方向(或磁矩方向)与 H 方向不相一致时, 则电子轨道的中心轴 OM (或角动量方向轴)必将同时围绕 H 旋转. 这就是拉莫尔进动(图 15-7). 拉莫尔进动频率(或角速度)亦即此电子在磁场中所引起的附加运动的频率(或角速度). 求出前者即可知道后者.

若角动量 M 方向与 H 方向的夹角为 θ , 若拉莫尔进动角速度为 ω , 则可说此角动量的垂直分量 ($M \cos \theta$) 始终保持不变, 而水平分量 $M \sin \theta$ 以角速度 ω 改变着方位, 使它发生改变的扭力是 $H \mu \sin \theta$, μ 是电子运动产生的磁矩, 因

$$H \mu \sin \theta = M \sin \theta \times \omega \quad (15-62)$$

故角速度

$$\omega = \frac{H \mu}{M} \quad (15-63)$$

对于轨道运动来说磁矩 μ 与角动量的比 $\frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc}$ [参见式 (15-26), 化为电磁单位后, 故除以 c], 因而拉莫尔进动角速度 ω 或附加旋转的角速度为:

$$\omega = \frac{e}{2mc} H \quad (15-64)$$

亦即在磁场中产生的感应电流 i 为:

$$i = \frac{e\omega}{2\pi} = -\frac{e^2}{4\pi mc} H \quad (15-65)$$

因这电流的方向是这样: 它产生的磁矩适与外加 H 相反, 故加负号.

根据经典电动力学, 闭合电流 i 的磁矩 μ 即是

$$\mu = \frac{iS}{c} = \frac{i\pi\rho^2}{c} = -\frac{e^2\rho^2}{4mc^2} H \quad (15-66)$$

其中 S 为圆形电流轨道的面积; ρ^2 为进动轨道半径 ρ 平方的平均值. 式(15-66)的 μ 即在磁场中诱导而成的磁矩. 这只是对 1 个原子中的某个电子的效应. 对于 1 个克原子或 1 个克分子中所有的电子的感应磁矩 $\mu_{(\text{克分子})}$ 应是:

$$\mu_{(i\text{电子})} = \left[-\frac{N_0 e^2}{4mc^2} \sum_i \rho_i^2 \right] H \quad (15-67)$$

其中 ρ_i 是 i 个电子的进动轨道半径; N_0 是阿佛伽德罗常数。因为根据克分子磁化率 χ_M 的定义是:

$$\mu_{(i\text{分子})} = \chi_M H \quad (15-68)$$

(在这里克分子磁化率 χ_M 就指克分子反磁磁化率, 因未考虑分子或原子中的永久磁矩), 故

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_i \overline{\rho_i^2} \quad (15-69)$$

进动轨道在 XY 平面上(假定外加磁场 H 是 Z 轴向), 进动轨道半径 ρ_i 和坐标 x_i, y_i 的关系为 $\rho_i^2 = x_i^2 + y_i^2$, 进动轨道半径并非电子的原子轨道半径 r_i , 而后者 r_i 与电子坐标的关系为: $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ 。若研究的是球形对称的原子, 即 $x_i = y_i = z_i$, 因而 $\rho_i^2 = 2x_i^2$, $r_i^2 = 3x_i^2$, 故 $\rho_i^2 = \frac{2}{3} r_i^2$, 因而上式可以写成:

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (15-70)$$

若 r_i 采用原子单位, 则

$$\chi_M = -0.792 \times 10^{-6} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (15-71)$$

i 原子轨道半径平方的平均值 $\overline{r_i^2}$ 可根据量子力学计算平均值的方法(参见 § 3-3a)计算之。

$$\overline{r_i^2} = \int \psi_i^* r^2 \psi_i d\tau \quad (15-72)$$

ψ_i 是 i 个电子的波函数。我国荀清泉等^①采用了 Morse, Young, Haurwitz 的变分波函数, 如

$$1S: \psi_1 = \left(\frac{\mu^3 a^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\mu a r} \quad (15-73)$$

等等计算了 22 种原子和离子的反磁磁化率, 计算结果比其他作者的计算值更接近于实验值。例如 Ho、Ne 的 χ_M 计算值各为 1.66×10^{-6} 及 6.13×10^{-6} , 实验值各为 1.88×10^{-6} 及 6.66×10^{-6} 。

① 荀清泉、张开义: 物理学报 9, 93 (1953)。

从式(15-71)可以看出反磁磁化率的测定提供了一种估计原子中电子平均轨道半径大小的方法。此外,从类氢原子轨道计算 r^2 的平均值代入后可得①:

$$\chi_M = -\frac{e^2 N a_0^2}{6 m c^2} \left[\frac{5n^4 - 3n^2 l(l+1) + n^2}{2Z^2} \right] \quad (15-74)$$

其中 n, l 为主量子数及角量子数; a_0 为玻尔原子半径。对实际原子,核电荷 Z 当然应用有效核电荷 Z^* (即 $Z - \sigma$) 来代替。这式表示最外层电子在反磁磁化率中作着最主要的贡献。

15-6 磁共振吸收

以上所讨论的顺磁磁化率及反磁磁化率等现象一般均指物质在一个固定磁场下的作用,并处在相对稳定的状态。若研究的物质分子有一磁矩(不论是由轨道运动或电子及核自旋那种原因产生),与固定磁场 H 有一夹角 θ ,此磁矩沿 H 方向(假定为 Z 轴)的分量若为 μ_z ,则此磁矩与外磁场 H 的作用能 E 是:

$$E = -\mu_z H$$

这亦就是分子在磁场中增加的势能。其大小当与分子磁矩的大小及空间取向有关。

分子磁矩沿 Z 轴分量 μ_z 按式(15-35)及(15-38)为:

$$\mu_z = g M_z \mu_0 \quad (\text{对电子运动}) \quad (15-75a)$$

$$\mu_z = g_I M_z / \mu_n \quad (\text{对核自旋}) \quad (15-75b)$$

其中 M_z 为角动量沿 Z 轴分量(角动量单位用 $\frac{h}{2\pi}$); g 及 g_I 为电子运动及核自旋的朗德因子; μ_0 为玻尔磁子; μ_n 为核磁子。既然角动量用 $\frac{h}{2\pi}$ 为单位来表示,则上面的 M_z 亦即是 Z 轴向的磁量子数 m ,这与磁矩的取向有关。若分子的磁矩(虽绝对值保持不变)取向不同,磁量子数 m 亦即改变,因而 Z 轴向(即 H 方向)的磁矩分量 μ_z 及势能 E 均将发生改变。

① Pitzer, Quantum Chemistry, p. 381 (1954)。

根据选择规则,磁量子数 m 的改变可允许 $\Delta m = \pm 1$. 假如我们有方法使分子磁矩的取向发生改变,例如使 $\Delta m = 1$, 则 Z 轴向磁矩分量之改变 $\Delta\mu_z$ 为:

$$\Delta\mu_z = g\mu_0 \quad (\text{对电子运动}) \quad (15-76)$$

$$\Delta\mu_z = g_I\mu_n \quad (\text{对核自旋}) \quad (15-77)$$

(亦即使 M_z 的数值改变 1 个单位). 相应的能量改变

$$\Delta E = g\mu_0 H \quad (\text{对电子运动}) \quad (15-78)$$

$$\Delta E = g_I\mu_n H \quad (\text{对核自旋}) \quad (15-79)$$

这亦是分子磁矩在磁场中发生能阶跃迁时所需吸收的能量. 若我们供给此跃迁的能源是频率 ν 的电磁波, 则电磁波的频率 ν 符合如下关系时

$$h\nu = g\mu_0 H \quad \text{或} \quad \nu = \frac{g\mu_0 H}{h} \quad (15-80)$$

$$h\nu = g_I\mu_n H \quad \text{或} \quad \nu = \frac{g_I\mu_n H}{h} \quad (15-81)$$

则适足被分子吸收而发生能阶跃迁, 或分子磁矩取向的变动. 这称为磁共振吸收. 其相应的频率 ν 即为共振频率.

我们可证明此共振频率即是拉莫尔进动频率. 在 § 15-5 中所说的拉莫尔进动角速度 ω [见式(15-63)], 不仅可适用于电子轨道运动, 亦适用于电子自旋及核自旋, 或这些运动的组合. 对于有永久磁矩的情况亦同样适用. 其中 μ 及 M 均指分子磁矩及角动量的总量.

根据式(15-35)及(15-38) (其中 M 的单位是 $\frac{h}{2\pi}$),

$$\mu = gM\mu_0 \times \frac{2\pi}{h} \quad (\text{对电子运动}) \quad (15-82)$$

$$\mu = g_I M\mu_n \times \frac{2\pi}{h} \quad (\text{对核自旋}) \quad (15-83)$$

[因所用单位需和式(15-63)的 M 取得一致, 故乘以 $\frac{2\pi}{h}$] 则拉莫尔进动角速度 ω 为:

$$\omega = g\mu_0 \times H \times \frac{2\pi}{h} \quad (15-84)$$

$$\omega = g_I\mu_n \times H \times \frac{2\pi}{h} \quad (15-85)$$

拉莫尔进动频率 ν 为 $\omega/2\pi$, 将此代入式(15-84)及(15-85)得:

$$\nu = \frac{g_I\mu_0 H}{2\pi} \times \frac{2\pi}{h} = \frac{g_I\mu_0 H}{h} \quad (15-86)$$

$$\nu = \frac{g_I\mu_n H}{2\pi} \times \frac{2\pi}{h} = \frac{g_I\mu_n H}{h} \quad (15-87)$$

与式(15-80)和(15-81)比较, 二者完全相同. 故可知磁共振频率即是拉莫尔进动频率.

又因为角动量 M 若用 $h/2\pi$ 单位, 故 μ 沿磁场的最大分量 μ^* 与角动量间有如下关系:

$$\mu^* = gM_J\mu_0 = J(g\mu_0) \quad (\text{对电子运动}) \quad (15-88)$$

或

$$\mu^* = g_I M_I \mu_n = I(g_I\mu_n) \quad (\text{对核自旋}) \quad (15-89)$$

其中 J 及 I 是电子运动及核自旋的角量子数^①. 故拉莫尔进动频率或磁共振频率 ν 亦可写成:

$$\nu = \frac{g\mu_0 H}{h} = \frac{\mu^* H}{Jh} \quad (15-90)$$

或

$$\nu = \frac{g_I\mu_n H}{h} = \frac{\mu^* H}{Ih} \quad (15-91)$$

这表示它们既与外磁场强度 H 有关, 亦决定于物质的本性(即亦决定于分子的磁矩 μ 及角量子数 J 或 I). 测定磁共振频率及共振吸收光谱的强度亦是研究物质结构的重要工具. 因为分子的总磁矩 μ 或角量子数 J 及 I 的数值当与组成分子的原子的种类(不同的原子当有不同的电子运动或核自旋情况), 数目及相互组合的情形有关. 亦可以说这些都会影响朗德因子 g 及 g_I 的大小. 测定 ν 或 g 后即可分析其结构情况.

① 这里 M_J 及 M_I 表示角动量在磁场方向的最大分量.

要产生磁共振吸收波谱，必须要有使分子磁矩空间取向发生改变的能源。要使磁矩 μ 与固定磁场 H (假定为垂直方向) 的夹角发生改变，需对分子再加一个水平方向的(与原来 H 垂直)交变磁场 H'

$$H' = H_0 \cos 2\pi \nu t \quad (15-92)$$

此交变磁场在 XY 平面上(与 H 垂直)，但方向不断改变。当其交变频率符合拉莫尔进动频率时，则为合拍而发生作用。此交变磁场的磁波即被共振吸收，而在波谱中发生最高吸收峰。

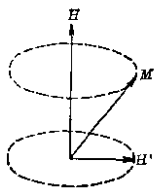


图 15-9

15-7 铁磁性

金属元素中的 Fe、Co、Ni 及 Gd (在很低温度)，Hausler 合金(组成相当于 Cu_2AlMn)，某些铬与碲或铂的合金，某些铁磁性金属的氧化物(如 Fe_3O_4)都是铁磁性物质。它们的磁化率 χ 不仅与温度 T 有关，亦和磁场强度 H 有关。即使在固定的 H 下，磁化率亦不与 $\frac{1}{T}$ 成正比而与 $1/T - T_0$ 成正比，即

$$\chi = \frac{A}{T - T_0} \quad (15-93)$$

这些与顺磁性不同。 T_0 称为居里温度。在居里温度以上，它们就变为顺磁性物质。在居里温度时，磁化率可说是无穷大。在居里温度以下，则有自动磁化。铁磁性不仅在生产实践中有着巨大的意义，且亦是物质结构和性能关系上的重要理论问题。例如几十种金属元素中为什么只有少数几种呈现铁磁性呢？弄清此性能与结构的关系，即有利于找寻或创制新的铁磁性物质。

铁磁性物质可认为包含无数微小区域，每一小区域(大约 0.01 毫米直径大小)都自动磁化成一块微磁铁。不过指向可能不同。在外磁场下，它们的指向，一定程度上获得一致而呈现出磁性。每一小区域当然由无数原子构成，而它们均含有未配对的电子。问题是它们怎样组成这小区域而需保持未配对的一些电子自旋平行，

而表现出小磁铁的性质？从铁磁性金属所呈现的旋磁比 τ 或朗德因子 g 来看，它们的 $g=2$ ，所以磁性是全由电子自旋所贡献（参见 § 15-3）。这点是无疑的。

在金属晶体体系中，对于电子必须考虑它的动能及位能。对于自由电子来说，动能主要表现在费密能。若二个电子自旋相反，处于同一轨道，则费密能较低。但由于电子间的排斥，位能势将增高。若二个电子自旋平行，互相规避，则这种排斥能势将减小，但因第二个电子需处在较高的能阶，因而费密能亦就相应的升高。金属中的电子自旋平行及自旋相反的分布情况究应如何？就需看费密能及电子相互作用能的总效果，以何者有利而决定。电子相互作用能一般可从波函数的交换积分加以估计，通常称为交换能。

Bloch 最初用金属的自由电子理论来解释铁磁性。若金属体积 V 内含有 N 个电子，则电子的费密能与 $\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ 成正比（参见 § 13-2a）^①。在自由电子理论中，假定原子核的正电荷是均匀的分布在空间。若电子的负电荷分布亦是如此，则空间的总电荷密度等于零。结果就没有静电作用能。亦即同性电荷的排斥能适足被异性电荷间的吸引能所平衡。实际上，由于二个自旋平行电子的互相规避，某一电子在 x, y, z 处，另外那些与它自旋方向平行的电子将躲开它。亦可说在 x, y, z 点的周围将有一空穴范围内不跑进其他自旋相同的电子。因而这里就有正电荷剩余，而有剩余的吸引能表现出来。粗糙地说，此规避出来的空洞大小约可容纳另一电子的运动范围。若此空洞的半径为 r ，体积当为 $\frac{4}{3}\pi r^3$ 。一个电子的运动范围为 V/N ，即 $\frac{4}{3}\pi r^3 \simeq \frac{V}{N}$ ，亦即 $\frac{1}{r} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$ 。在 x, y, z 处的电子与剩余正电荷的作用能与 $\frac{1}{r}$ 成正比（好像一个负电荷处于一个半径为 r 的正电荷球中）亦即 $\frac{1}{r} \propto \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$ 成正比。这项就是交换能是负值。自旋相反的二电子间的交换能很小，可略

① 根据式 (13-41)。

去不计，每一个电子的总能量是费密能加交换能，前者是 $A\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ ，后者是 $-B\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$ ， A 、 B 均是比例常数，故

$$\text{每一电子的能量} = A\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} - B\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (15-94)$$

$$\begin{aligned} \text{单位体积的能量} &= \frac{N}{V} \left[A\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} - B\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \right] \\ &= A\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} - B\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3} \end{aligned} \quad (15-95)$$

其中 N/V 是单位体积内的电子数。

以上只是一般的讨论，只考虑体系只有一种自旋（如自旋量子数都是 $+\frac{1}{2}$ ，或都是 $-\frac{1}{2}$ ）的情况。若体系内 N 个电子中有 N_1 个电子自旋是 $+\frac{1}{2}$ ， N_2 个电子自旋是 $-\frac{1}{2}$ ，则单位体积的总能量 E 为：

$$E = \left[A\left(\frac{N_1}{V}\right)^{5/3} - B\left(\frac{N_1}{V}\right)^{4/3} \right] + \left[A\left(\frac{N_2}{V}\right)^{5/3} - B\left(\frac{N_2}{V}\right)^{4/3} \right] \quad (15-96)$$

若 N_1 与 N_2 的数目相差 n 个，即

$$N_1 - N_2 = n$$

而
故

$$N_1 + N_2 = N$$

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{N+n}{2} \\ N_2 &= \frac{N-n}{2} \end{aligned} \right\} \quad (15-97)$$

$$\begin{aligned} E &= \left[A\left(\frac{N+n}{2V}\right)^{5/3} - B\left(\frac{N+n}{2V}\right)^{4/3} \right] \\ &\quad + \left[A\left(\frac{N-n}{2V}\right)^{5/3} - B\left(\frac{N-n}{2V}\right)^{4/3} \right] \end{aligned} \quad (15-98)$$

将此展开成级数，得：

$$E = 2A \left(\frac{N}{2V} \right)^{5/3} \left[1 + \frac{10}{9} \left(\frac{n}{N} \right)^2 + \dots \right] \\ - 2B \left(\frac{N}{2V} \right)^{4/3} \left[1 + \frac{1}{9} \left(\frac{n}{N} \right)^2 + \dots \right] \quad (15-99)$$

若我们以 $N_1 = N_2$ 的情形 (即 $+\frac{1}{2}$ 自旋的电子数等于 $-\frac{1}{2}$ 自旋电子数, 即不磁化的情形) 作为能量的比较标准, 令这种情形的能量为 E_0 (当 $n=0$), 则

$$E_0 = 2A \left(\frac{N}{2V} \right)^{5/3} - 2B \left(\frac{N}{2V} \right)^{4/3} \quad (15-100)$$

因而 E 亦可写成:

$$E = E_0 + \left(\frac{n}{N} \right)^2 \left[\frac{20}{9} A \left(\frac{N}{2V} \right)^{5/3} - \frac{8}{9} B \left(\frac{N}{2V} \right)^{4/3} \right] + \dots \quad (15-101)$$

这为二种自旋电子数不等时的能量。若 $E > E_0$, 则磁化需加外能, 不能自动磁化, 亦即自旋平行的组合是不利的。若 $E < E_0$, 则自旋平行组合比自旋完全抵消的情况为较有利, 即会表现出铁磁性。若略去级数的以后几项不计, 则呈现铁磁性的条件为:

$$\frac{8}{9} B \left(\frac{N}{2V} \right)^{4/3} > \frac{20}{9} A \left(\frac{N}{2V} \right)^{5/3} \quad (15-102)$$

或

$$\frac{2B}{5A} > \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (15-103)$$

这就表示单位体积的电子数必须相当少才行。若 N 指每克原子金属的导带电子数, 则 V 为每克原子的体积。若 N 为恒定, 则 V 必须很大。一般说来 Fe、Co、Ni 的克原子体积特大, 是符合这关系的。但若根据量子力学实际计算的 B 及 A 的常数值代入, 则所需的 V 值是太大了。连 Fe、Co、Ni 亦不符合铁磁性条件。自由电子理论对铁磁性的预测虽不正确, 但对铁磁性机理的定性描述大致上是对的。若上述讨论只指 d 电子而言, 亦即 N/V 若指 d 电子在原子间区域的分布密度, 则就接近事实。

对于铁磁性的较准确解释是能带理论。这亦从费密能的变化及电子交换能的影响二方面来考虑。我们来看看从那 $+\frac{1}{2}$ 自旋和 $-\frac{1}{2}$ 自旋电子数相等的情形转变到二者不等(即铁磁性)情态时能量的改变。

若二种自旋的电子数相等, 它们将逐次填满能带的较低能阶部分。若二者数目不等, 例如 $+\frac{1}{2}$ 自旋的数目比 $-\frac{1}{2}$ 自旋的数目大 n 个, 则有 $\frac{n}{2}$ 个电子的能阶要比原先的能阶升高(参见图 15-10), 这因为同一能阶不能容许二个情态完全相同的电子(自旋平行的电子情态完全相同)。此能阶的升高, 亦可设想是将 $\frac{n}{2}$ 的电子由原先的 $-\frac{1}{2}$ 自旋, 激发到较高的能阶(自旋改变为 $+\frac{1}{2}$)。这样 $+\frac{1}{2}$ 自旋的数目就比 $-\frac{1}{2}$ 自旋的数目超过 n 个。费密能阶比原先升高多少, 一方面要看 n 的数目, 另方面需看能阶密度 dN/dE 。若在该能带中, 能量每升高 dE , 能阶数目增加 dN 个, 则升高单位能量时能阶增加 dN/dE 个(这称为能阶密度)。反过来说, 能

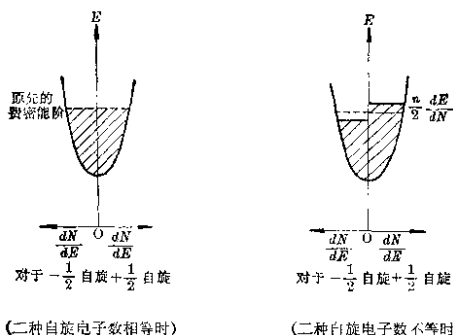


图 15-10

阶升高 dN 个能量就增加 dE , 现在能阶升高了 $\frac{n}{2}$ 个 (每一能阶置一个 $+\frac{1}{2}$ 自旋电子), 故费密能阶升高了 $\frac{n}{2} \times \frac{dE}{dN}$, 但这 $\frac{n}{2}$ 个电子是比原先费密能阶更低 $\frac{n}{2} \cdot \frac{dE}{dN}$ (指平均值) 处激发而来, 故每电子平均升高能量 $n \cdot \frac{dE}{dN}$. $\frac{n}{2}$ 个电子共升高能量 $\frac{n^2}{2} \cdot \frac{dE}{dN}$. 从此可看出二种自旋电子数目相差值 n 越大, 费密能量增加越多, 能阶密度 dN/dE 越小, 费密能阶升高亦越大。

从二种自旋数相等改变为不等时的另一项能量改变是交换能。约略地说, 在任何一对自旋平行的电子间有一交换积分, 它们代表了由于电子本身间作用而需考虑的静电势能之校正项, 此项交换能为负值。自旋相反的电子间的交换积分项很小, 可以略去不计。极约略的近似处理, 可认为任何一对自旋平行电子的交换积分相等, 用 I 表示之。现在体系内有 $\frac{N+n}{2}$ 个正自旋电子及 $\frac{N-n}{2}$ 个负自旋电子, 则

$$\left. \begin{aligned} \text{正自旋的电子对} &= \frac{1}{2} \left(\frac{N+n}{2} \right)^2 \\ \text{负自旋的电子对} &= \frac{1}{2} \left(\frac{N-n}{2} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (15-104)$$

(从电子数的平方计算电子对时, 已把每电子重复算了一次故需除以 2), 故交换能总值为:

$$\frac{I}{2} \left[\left(\frac{N+n}{2} \right)^2 - \left(\frac{N-n}{2} \right)^2 \right] = \frac{I}{4} (N^2 + n^2) \quad (15-105)$$

若二种自旋电子数目相等时, $n=0$, 交换能为 $\frac{I}{4} N^2$, 故从二种自旋数相等, 转变为一种自旋占优势时的交换能改变值是 $\frac{In^2}{4}$, 因而把费密能改变一起考虑在内则总能量改变 ΔE 为:

$$\Delta E = \frac{n^2}{2} \cdot \frac{dE}{dN} + \frac{In^2}{4} \quad (15-106)$$

这二项能量改变都与未被平衡掉的自旋电子数 n^2 成正比，亦即与磁化程度成比例。前一项是正值，后一项是负值。若后一项超过前一项，则这种自旋平行的组合会自动发生而产生铁磁性。

这项交换积分 I 的形式

$$I = \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{2}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (15-107)$$

与多电子原子中的交换积分很相似，它表示一个电子与另一电荷分布（可代表一交换空洞）间的静电作用能。这种交换积分的影响在原子中就表现在电子排布的洪特原理上，在等价轨道上尽量分布较多的自旋平行电子，可有较多的这类交换积分，从而使势能降低一些。而不愿以自旋配对的方式集中在某几个轨道上。这个原因就确定了许多离子或原子中电子的配布，使它们保留若干未配对电子而呈现顺磁性。现在看来亦就是这同一原因要使这些原子间仍保持自旋平行的组合而提供铁磁性的一个条件，所以顺磁性 with 铁磁性有着内在联系。更具体一些说，根据能带理论，电子有一定的自由度可以从这原子迁移到邻近原子。但若相邻原子的电子自旋与它平行，则这种迁移（或交换）要较易进行得多，一个进来，另一个避开，能量要比自旋相反时较低。这种迁动就好像电子在一个原子中进行那样顺利。

那末，为什么呈现铁磁性的金属为数不多呢？这不能忘记尚需考虑第一项能量（费密能）的影响。交换能与原子间的距离是无关的，对于不同原子变化不大。约略可认为一个常数。但第一项能量改变 $\frac{n^2}{2} \frac{dE}{dN}$ 对不同的金属却可相差很大。因未配对电子常由于 d 轨道中电子供给，故一般只需考虑 d 能带的费密能阶密度。某些金属的 dE/dN 值很大或所谓能阶密度 dN/dE 很小。因而在这些金属中由各原子的电子配对组合改变为若干程度的自旋平行组合，费密能的升高值 $\frac{n^2}{2} \frac{dE}{dN}$ 大大超过了交换能所得的益处。因而自旋平行的组合就不可能发生而不呈现铁磁性，要呈现铁磁性需要 d 能带较狭或能阶密度 dN/dE 较大，自旋平行电子

的填入要不容易升高费密能阶。我们又知金属能带是由相邻各原子轨道(或波函数)的相互作用或相互重迭而形成的。若相邻原子的 d 轨道伸展较远, 相互重迭就较大, 形成的 d 能带就较阔。因而可知要呈现铁磁性, d 能带较狭, 则需相邻原子 d 轨道的重迭较小。这就需要二个条件即相邻原子间的距离比相邻原子二个 d 轨道半径之和要大若干程度(d 轨道半径平常指核到径向分布电荷密度最大处的距离)。从表 15-4 中就可看出 Fe、Co、Ni 正符合这个要求。原子间距离和 d 轨道半径和之比值对它们为最大。这种比值过大依理亦不适宜。若 d 轨道太小, 很小重迭或甚至不重迭, 则显然就得不到交换积分这项能量的利益。根据对 Ni 的理论计算, 正确地可预测 Fe、Co、Ni 有铁磁性, 而 Mn 就没有。

表 15-4

金 属	原子间距离(\AA)	d 轨道半径之和(\AA)	$\frac{\text{原子间距离}}{d \text{ 轨道半径之和}}$
Ti	2.93	1.10	2.65
V	2.63	0.98	2.69
Cr	2.51	0.90	2.79
Mn	2.52	0.84	3.00
Fe	2.50	0.78	3.20
Co	2.51	0.72	3.50
Ni	2.50	0.68	3.69

总结起来说, 铁磁性的条件需 ① 原子要有内层未填满的电子壳; ② 这些未填满的电子层轨道需伸展到适当程度, 如 d 轨道及 f 轨道; ③ 原子间距离与这些轨道半径和之比在合适的范围内。这几个简单的规则对寻找新的铁磁性材料很有用处。例如 Mn 由于原子间距离相对地太小一些, 相邻原子 d 轨道间的相互作用太大一些, 故不呈现铁磁性。但某些锰的化合物, 却有铁磁性, 锰的氮化物就是这样。N 原子与 Mn 形成插入式固溶体, N 原子的插入使 Mn 原子间的距离增大一些。又如 Heusler 合金 (Cu_2AlMn), Cu 的 d 轨道半径较小但适足弥补 Mn 原子 d 轨道半径的过大。

在催化剂研究上的应用：许多重要的催化剂常是铁磁性物质，如 Fe、Co、Ni 或它们的某些合金。上面曾说过，铁磁性物质加热到居里温度以后，由于原子的热运动足以破坏这些原子未配对电子自旋平行的组合，因而就转变为顺磁性。所需的温度当随物质而不同，亦即各铁磁性物质有它们自己一定的居里温度（见表 15-5），正和各晶体有它们一定的熔点相似。这样就可以根据热磁分析所测定的居里温度来定性地鉴别某些催化剂的组分。二种铁磁性物质的机械混合物，不影响各组分的居里点。但若某种杂质以固溶体形式存在其中，即使少量亦会改变其居里点。例如在 Ni 中加入百分之几的 Cu，则 Ni 的居里点就被降低许多度。

表 15-5 一些物质的居里温度及比磁性

物 质	比磁性 $\sigma = \chi H$	居里温度 $T_c (^{\circ}\text{C})$
Fe	2.8	770
Co	163	1180
Ni	55.5	355
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	95	675
Fe_3O_4	95	572
Fe_2C (六方紧密结构)	135	380
Fe_3C	135	210

居里温度既与相对原子间的交换能及原子磁矩的组合成小区域磁矩有关，因而金属若分细到某个程度或其原子配位数显著降低时，就会显著改变居里温度。例如颗粒状的 Ni 居里温度 $T_c \approx 355^{\circ}\text{C}$ ，但极细分散状态就不表现居里点。各种物质可以呈现铁磁性的必须最低大小大约在 $10 \sim 40 \text{ \AA}$ 。

铁磁性物质的磁性常用比磁性 σ 表示， $\sigma = \chi H$ （或 $\frac{K}{d} H$ 或 I/d ）对于某固定物质来说， σ 几乎是常数。 σ 与 χ 一样，通常指 1 克物质而言。对一样品从实验测得的表现比磁性与理论值加以比较，即可知道该铁磁性物质在该样品中的含量。在机械混合物（例如 Fe_2C 及 Fe_3O_4 ）中，比磁性有加和性。其大小决定于每种物质的含量。

第十六章

分子结构与某些性质

16-1 分子内旋转

现在越来越清楚物质的许多性质与分子的立体结构密切相关。要知道后者，除需知道各键键长、键角之外，尚须明确分子内旋转情形，才能确定各基团或原子在空间的相对方位，及它们间的距离。要从各结构基元的性质来预测整个分子的性能时，许多地方亦都需明确分子内旋情形，例如由键的偶极矩预测分子偶极矩，从分子的链段长度及数目预测线型高分子的末端距离（与高分子的性能很有关系）。此外，分子内旋状况直接有关于旋转异构物的存在及分子旋光性问题。分子内旋转运动当然亦表现在分子光谱中，这运动亦影响着比热、嫡值及其他热力学性质，从而亦影响着反应的趋势。不同的分子内旋或立体结构当然亦会显著影响与另一分子的作用及反应速度，后者对空间因素往往是很敏感的。此外，分子内旋运动往往对温度和周围的环境（如其他溶媒分子）影响很敏感，研究溶液的性质及溶媒对反应速度等影响时均需充分对它加以考虑。

另一方面分子内旋转是分子内部运动的一种重要形式，研究这种运动的内在规律，对于阐明某些化学键的性质及不结合一起的相邻原子或基团的影响亦很重要，对于发展分子结构理论和合成具有特殊性能的化合物方面都具有重要意义。

经典立体化学认为分子中的基团可以围绕着单键自由旋转，其根据是无法用化学或物理方法从 $\text{CH}_3\text{---CH}_3$ 或 $\text{CClH}_2\text{---CH}_2\text{Cl}$ 等物质中分离出异构体。这种看法亦并没有肯定地说分子中的基团继续不断地在旋转或分子中的二个基团可处于任何相对方位，它只能表示基团可围绕单键旋转而阻力很小。近年来根据物质的物理化学性质的详细研究，已确定 1, 2-二氯乙烷($\text{CH}_2\text{Cl---CH}_2\text{Cl}$)

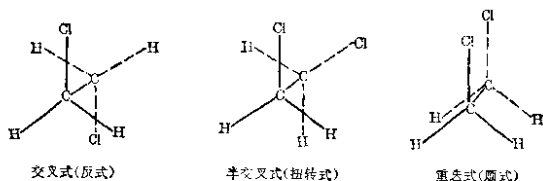


图 16-1

等分子旋转异构体的存在：有交叉式(反式)、半交叉式及重迭式(顺式)等等，如图 16-1 所示。

不同构象的旋转异构体亦有不同的能量。一般说来，重迭式的能量最高(除非有氢键等参与作用)，且最不稳定。反式能量最低，且最为稳定。对于 1, 2-二氯乙烷，反式的能量比扭转式低 1.4 千卡左右，而扭转式又较顺式较低 3 千卡左右。所以平常在固态时，1, 2-二氯乙烷几乎全部以反式形态存在，而在液态及气态时，则既有反式分子，亦有扭转式分子(因为在温度较高时，稳定度不仅决定于能量，亦与热运动相关的熵值有关)，顺式中的二个 Cl 原子是平行的，若以此为参考起点，则扭转式是 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团扭转了 60° 的结果，反式是扭转了 180° 的形式，扭转式的能量虽然比反式(180°)稍高了一些，但处在这角度时能量比起附近其他角度位置还是较低一些。所以亦还是一种比较稳定的形态。1, 2-二氯乙烷各种旋转角构象的能量与扭转角的关系约有如图 16-2 所示的形状。反式异构体及扭转式异构体都居于

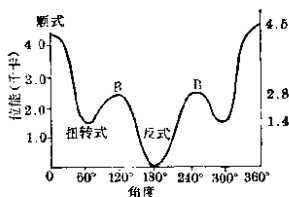


图 16-2

位能曲线的几个最低点(不过二个最低点的能量相差 1.4 千卡)。这二种异构体的分子，一般情况都在它们自己的平衡位置左右作扭转振动。它们不能自由内旋，亦即在一定程度上内旋转是有阻碍的，不能任意地从一种形态转变为另一种形态。要使一种形态

(如扭转式)转变为另一种形态(如反式), 必须克服势垒 B 。分子中那些能量较大的或在分子碰撞过程中就可能发生这种转变, 这势垒的高低主要决定着这两异构体转变时的活化能及转变速度, 势垒越大, 内旋转阻碍越大。现将一些分子的势垒(或能障)列于表 16-1, 以供比较。

表 16-1 阻碍内旋的势垒(或能障)(千卡/克分子)

化 合 物	势 垒	化 合 物	势 垒
CF_3-CF_3	3.4	$\text{CH}_3-\text{SiH}_2\text{F}$	1.56
CH_3-CH_3	2.7	CH_3-NH_2	3.0
CH_3-OCl_3	2.7	$\text{CH}_3-\text{NH}(\text{CH}_3)$	3.5
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	2.8	CH_3-OH	1.07
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	3.56	CH_3-OCF_3	3.1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$	3.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$	1.0
$\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$	3.6	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	3.0
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4.8	CH_3-SH	1.5
$\text{OCl}_2-\text{OCl}_2$	12.0	CH_3-SCH_3	2.0
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$	0	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	2.2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	0	$\text{H}-\text{O}-\text{OH}$	4.0
$\text{CH}_3-\text{ZnCH}_3$	0	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	3.3
$\text{CH}_3-\text{MgCH}_3$	0	CH_3-CHF_3	3.18
$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.3	$\text{CH}_3-\text{SiH}_2\text{F}_2$	1.32
CH_3-SiH_3	1.76	CH_3-GeH_3	1.2
$\text{CH}_3-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$	1.66		

从表 16-1 中的数据可以看出, 内旋阻碍势垒一般都很小, 不过数千卡/克分子, 稍受热运动的激发, 即可越过此势垒, 旋转异构体的相互转化速度一般很大, 约在 10^{10} 秒⁻¹ 数量级, 因此不可能应用化学方法分离出它们, 许多物质就是旋转异构体的平衡混合物, 但它们的存在及浓度比例可用物理化学的方法鉴定及确定之。

要判断那一种构象较为稳定, 或互相转化的难易, 或要改变条件使某种异构体的比重增加, 均需首先预测各构象的能量及内旋势垒的大小, 这就需阐明产生内旋阻碍的原因本质, 同时确定那没有价键直接连结的原子间相互影响的规律, 根据现有的实验数

据及理论解释,阻碍内旋或影响势能的因素大约有几项。兹分述如下:

(1) 原子或基团间的范德华斥力: 亦即原子或基团电子云间的斥力。许多作者认为这是最主要的因素,从表 16-1 中所列数据亦可以看出这一点。 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ 的势垒大至 12.0, 而 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$ 、 CH_3ZnCH_3 等的势垒为零(这些分子可以自由内旋), CH_3-OCH_3 的势垒大于 CH_3-SCH_3 的势垒。我们知道范德华斥力是随着原子或基团中电子数的增多而增大,且随着距离之增大而迅速降低,约与距离的 9~12 次方成反比。例如 Moririo 及 Miyagawa 曾建议用如下的关系来表示二个不直接连结的 Cl 原子间的作用能:

$$V = -\frac{1.515 \times 10^{-10}}{r^6} + \frac{1.620 \times 10^{-7}}{r^{12}} \text{ 尔格/每分子 } (r \text{ 单位为 } \text{\AA}) \quad (16-1)$$

第一项为范德华吸引能,第二项为范德华排斥能。在距离 r 很小时,第二项就占主要,这是一种近距离作用能,距离稍大,就迅速降低。在顺式构象时 $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ 中二端 Cl 原子间距离约为 2.72\AA , $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$ 中二端 Cl 原子间距离为 3.20\AA , 故前者势垒大,而后者小。同样理由,由于 S 原子半径大于 O 原子,故 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ 中二个 CH_3 的基团相距较 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 为远,所以前者内旋阻碍较后者为小。在 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 中则相距更远,故势垒就减小到零。一般说来,当二个原子或基团的距离接近到范氏半径之和左右时,范氏斥力就很显著了(范氏半径值 $\text{H}=1.2\text{\AA}$, $\text{CH}_3=2.0\text{\AA}$, $\text{N}=1.5\text{\AA}$, $\text{O}=1.4\text{\AA}$, $\text{F}=1.35\text{\AA}$, $\text{S}=1.85\text{\AA}$, $\text{Cl}=1.8\text{\AA}$, $\text{Br}=1.95\text{\AA}$)。在乙烷中不相连接的邻近 H 原子中心的距离在顺式为 2.26\AA , 在反式为 2.37\AA , 所以不仅反式较顺式为较稳定。就是在反式中这种排斥能亦是显著的。对于 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中二个 Cl 原子来说,若根据 Cl 的范氏半径来看,当分子扭转 50° 时,二个 Cl 原子就将碰到,初看起来就不可能发生异构体的互相转化。不过须注意 Cl-C-C 的键角并非固定不动,键角的扭变所需能量不

大。键角的少许伸展就会使范氏斥力很快降低。

(2) 影响内旋的另一因素键偶极的静电斥力： $\text{ClCH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{Cl}$ 的势垒估计约为 0.75 千卡，由于二端基团的距离较远，范氏斥力应该很小。这势垒主要由静电斥力所贡献。此外，在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 中，反式和扭转式的能量相差为 0.8 千卡，而在 $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$ 中则相差为 1.4 千卡，而 Br 与 CH_3 的范氏半径相同。有些研究者认为二者的差别就在于键极矩的不同。虽然亦有作者强调键极矩对内旋转的重要性，但从许多数据看起来，这项因素似乎不及范氏斥力这项因素的重要。比较表 16-1 中所列一些势垒， $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ 这些分子的极性各有不同而势垒却很相仿，不过极性对内旋的影响亦不能忽视。例如在液体中 $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ 的扭转式(有较大偶极)比例要比气相中为较多，这无疑亦与极性的影响有关。此外，分析极性影响时不仅需考虑偶极矩，有时亦需考虑四极矩的相互作用。

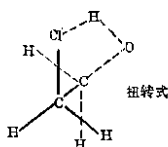


图 16-3

(3) 氢键的影响：一般分子反式构象常较扭转式为较稳定。但 $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{OH}$ 分子则不是这样(见图 16-3)，扭转式的能量比反式较低 0.95 千卡。这主要由于前一种构象可以形成氢键而后一种却不能。形成氢键的形式比不形成氢键的形式(反式)应有较

低的焓值，根据实验，二者焓值相差 3.7 ± 0.4 。

(4) 键的性质：内旋轴键的性质，及旋转基团中各键的性质，对内旋势垒的影响可能很大。我们熟知对于双键，其势垒一般很大，以致可以完全阻碍内旋。而有圆柱形对称电子云分布的单键 σ 键，则不致因基团的旋转而影响键轴上电子云分布，故内旋势垒一般较小。若轴键的电子云或多或少缺乏圆柱形对称性时，就会相应地增高内旋势垒。

此外，孤对电子轨道间的影响亦很重要，例如 H_2O_2 分子的结构初看亦颇特异，它不以反式(图 16-5b)存在而以扭转 90° 的形式(图 16-5a)为较稳定。每一 OH 基中氧原子有二组孤对电子，

基本上是一对 s 电子及一对 p 电子。若假定它们以 sp 形式杂化, 成 180° 夹角的二个杂化轨道, 且与 $O-O$ 及 $O-H$ 键都是垂直, 如图 16-5 中 aa' 及 bb' 所示。此等孤对电子杂化轨道的相互作用显然以扭转式(即二个 OH 键相互垂直)中为最小, 同样理由亦可解释 $Cl-S-S-Cl$ 的稳定结构形式正和 H_2O_2 中一样。

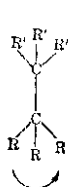


图 16-4

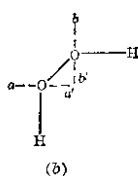
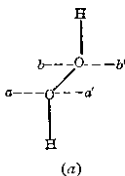


图 16-5

对于分子内旋的量子力学研究亦需首先表达出它的薛定谔方程, 求其可允许的 ψ 及相应的能量 E 。例如对 CR_3-CR_3 的内旋, 较简近的处理方法即把 $-CR_3$ 基团的内旋折合成单粒子的旋转。因折合微粒与旋转轴距离 r 不变, 即 ψ 与 r 无关。故薛定谔方程为:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 I_r}{h^2} (E - V(\phi)) \psi = 0$$

今且把旋转轴作为 Z 轴, 亦即折合微粒在 XY 平面上旋转, 故 $\theta = 90^\circ$, 为一常数, ψ 与 θ 无关, 而 $\sin^2 \theta = 1$ 。因而薛定谔方程可简化为:

$$\frac{d^2 \psi}{d\phi^2} + \frac{8\pi^2 I_r}{h^2} (E - V(\phi)) \psi = 0 \quad (16-2)$$

势能 V 当然和 $-CR_3$ 二基团的相对位置或旋转了的角度 ϕ 有关, 故是 ϕ 的函数, 现用 $V(\phi)$ 表示之。 I_r 是折合的转动惯量。若二个基团的转动惯量各为 I_1 及 I_2 , 则折合转动惯量

$$I_r = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

分子内旋转的主要问题, 在于根据分子的具体结构, 找出阻碍

旋转的势函数,从而推测分子因内旋转而产生的一些重要性质,这些性质且须和实验结果相符合。唐敖庆、薛志元在分子内旋转方面做了下列几方面重要工作:①找出内旋转势函数的一般形式和它们相互间的关系;②找出内旋转势函数的理论推导方法;③用 Slater 型波函数计算了乙烷和丙烷分子的内旋转势函数。作为分子内旋的具体应用,唐敖庆、刘若庄推导了由相同键或近似相同键所组成的线型高分子,以及由三个不同键所组成的线型高分子的末端距离和平均半径,并具体计算了橡胶类分子的末端距离。孙家钟、何福成及李涵等又在这个基础上把理论推进一步,获得了任何类型线型高分子的末端距离和平均半径的一般表示公式,并具体计算了聚乙烯、聚氯乙烯和橡胶类分子的末端距离和平均半径,得到一些有意义的结果。

16-2 旋转运动的对称数

无论分子的内旋或整个分子的转动,常需涉及对称数问题。欲求可允许的转动能量及转动配分函数,即需知道对称数。它亦与转动跃迁选择规律有关。对称数与分子立体构型的对称性有关,现以刚性分子的转动为例来说明。

若分子在 x 、 y 、 z 三轴方向,各有转动惯量 I_x 、 I_y 及 I_z ,而它在此三方向的角动量分量为 M_x 、 M_y 及 M_z ,则分子的转动能量 E 为各方向动能 $M_x^2/2I_x$ 、 $M_y^2/2I_y$ 及 $M_z^2/2I_z$ 之和,即

$$E = \frac{M_x^2}{2I_x} + \frac{M_y^2}{2I_y} + \frac{M_z^2}{2I_z} \quad (16-3)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) \\ I_y &= \sum m_i (x_i^2 + z_i^2) \\ I_z &= \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \right\} \quad (16-4)$$

分子的质量中心作为原点, x_i 、 y_i 、 z_i 为 i 原子的坐标,总角动量 M 为:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (16-5)$$

或

$$M_x^2 + M_y^2 = M^2 - M_z^2 \quad (16-6)$$

我们总可以选择适当轴向, 令 $M_x = M_y$, 则

$$M_x^2 = M_y^2 = \frac{M^2 - M_z^2}{2}$$

代入式(16-3), 得:

$$E = \frac{1}{4I_x} (M^2 - M_z^2) + \frac{1}{4I_y} (M^2 - M_z^2) + \frac{M_z^2}{2I_z} \quad (16-7)$$

根据 § 5-1 所述, 已知总角动量 M 及 Z 方向角动量的分量 M_z 为:

$$M = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$M_z = m \frac{h}{2\pi}$$

代入式(16-7), 得到

$$E = \frac{h^2}{16\pi^2} \left[J(J+1) \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) + m^2 \left(\frac{2}{I_x} - \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \right] \quad (16-8)$$

一般分子可分为三类, 若 $I_x = I_y = I_z$, 称为球形对称分子, 如 CH_4 、 SF_6 等; 若 $I_x \neq I_y \neq I_z$, 称为不对称陀螺分子; 若 $I_x = I_y \neq I_z$, 称为对称陀螺分子, 如 CH_3Cl 、 SO_3 等。现以 SO_3 为例来说明对称数的关系。因 $I_x = I_y$, 故式(16-8)即为:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[-\frac{J(J+1)}{I_x} + m^2 \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z} \right) \right] \quad (16-9)$$

不过要注意, 要使 SO_3 分子的 $I_x = I_y$, 我们必须选择 SO_3 分子的三重对称轴(即垂直分子平面, 并穿过中心的轴)为 Z 轴。原来 Z 轴在空间是可以任意选的, Z 轴分量量子数用 m 表示。没有其他条件(如分子构型的对称性条件)限制, m 量子数可以是 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ 值。但现在选择了特定对称轴为 Z 轴, 显然就可看出并不是所有这些 m 值都适用, 而只有 m 在 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ 中某一些是符合要求而为状态所允许。由于 SO_3 分子的对称构型, 将分子旋转 120° , 分子所处的情况与原先完全相同, 亦就是说分子转动



的波函数 ψ_r , 当空间坐标 $\phi = 120^\circ$ 时应和 $\phi = 0^\circ$ 时完全相同, 这条件就限制了 m 值。

假定 $\psi_r(r, \theta, \phi) = f(r, \theta) \times \Phi_r(\phi)$

可用 § 3-1a 所述同样的方法, 得到与式(2-47)同样的公式:

$$\Phi_r = A e^{im\phi} \quad (16-10)$$

或

$$\Phi_r = A \cos m\phi + iA \sin m\phi \quad (16-11)$$

要使 $\phi = 0^\circ$ 及 $\phi = 120^\circ$, Φ_r 的值相同, 即要求 $\cos m\phi$ 或 $\sin m\phi$ 有相同的数值, m 只能是 0、 ± 3 、 ± 6 、 ± 9 等数值(即 $m \times \frac{2\pi}{3} = 2\pi$ 的整数倍)。所以我们以三重对称轴为 Z 轴时, 可允许的 m 必须是 3 的整数倍, 亦即原先 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 这些量子数中只有 $1/3$ 的数目可以适用。为与后者区别, 现用符号 K 来表示角动量分量子数, 式(16-9)改写为:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{J(J+1)}{I_x} + K^2 \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_z} \right) \right] \quad (16-12)$$

若没有其他条件限制, J 可以是 0、1、2、 \dots 等整数, 否则亦只有其中一部分的数字可适用。氧原子的核自旋为零。SO₃ 中任何二氧原子互换位置时应不改变分子总函数 ψ 及分子转动波函数 ψ_r 的符号, 亦即要求 ψ 及 ψ_r 都是对称函数(参见 § 6-5)。分子转动波函数 ψ_r 决定于量子数 J 及 K , 这正如电子绕核运动波函数决定于量子数 l 及 m 一样。在 § 2-5 中曾说过电子轨道运动波函数的对称性决定于 l 值。量子数 l 为偶数的 s 电子云($l=0$)及 d 电子云($l=2$)其 ψ 为中心对称的(中心一边的 ψ 为正值, 另一边 ψ 亦是正值)。量子数 l 为奇数的 p 电子云($l=1$)及 f 电子云($l=3$)其 ψ 为中心反对称(中心一边的 ψ 为正, 另一边的 ψ 为负)。分子转动的波函数 ψ_r 的情况亦与此类似。角量子数 J 是偶数时, ψ_r 为对称, J 为奇数时, ψ_r 为反对称。对于 SO₃ 分子, 转动波函数 ψ_r 既需对称, 故只能允许偶数的 J 值。亦就是说分子转动状态只能处于 $J=0, 2, 4, 6, 8$ 等能级, 而不能处于 $J=1, 3, 5, \dots$ 的运动状态。

所以只有一半数目的 J 值适用。再加上面所说同一种 J 值中只有三分之一数目的 K 值适用。总起来说, 对 SO_3 分子, 可允许的转动情态或能阶数目和那没有对称条件限制的理论数目 (即 J 可以是 $0, 1, 2, 3, \dots$, $K=0, \pm 1, \dots, \pm J$) 比较, 只有后者的六分之一的数目。因而我们常称 SO_3 分子的对称数为 6。

分子的转动能量对于转动光谱的研究很重要。转动光谱即是分子转动能阶的改变所引起。研究转动光谱线, 即可知转动能量的相差, 从这数值即可推求转动惯量 I_x, I_y 及 I_z , 再从转动惯量即可求得键长及键角。知道对称数, 对于转动光谱的分析是必须的。

分子的对称数在计算配分函数时亦很重要。要从分子的基本性质, 计算热力学性质, 如热容、熵、自由能及平衡常数等时候, 常需知道分子的转动、振动及平动等的配分函数。

转动配分函数 Q_r 的定义是:

$$Q_r = \sum_{J,K} (\text{简并态数目}) \times e^{-\frac{E_r}{kT}} \quad (16-13)$$

E_r 为转动能量。因为转动能阶非常靠近, 而 J 数目又可以很大。故可用积分来代替 Σ , 因而可把式(16-13)写成:

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \iint (2J+1) e^{-\frac{E_r}{kT}} \cdot dJ dK \quad (16-14)$$

其中 σ 即是对称数。对 SO_3 分子来说 $\sigma=6$ 。这因为不考虑对称数时, 对于 J 能阶时的能态数 (或简并态数目) 才是 $2J+1$ 。

对于对称陀螺分子 E_r 为:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{J(J+1)}{I_x} + K^2 \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) \right] \quad (16-15)$$

故

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{K^2 h^2}{8\pi^2 kT} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right)} dK \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 kT I_x}} dJ \quad (16-16)$$

近似地结果为:

$$Q_r = \frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I_x I_z^{\frac{1}{2}} \quad (16-17)$$

对于直线型分子

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-E_r/KT} dJ \quad (16-18)$$

因

$$E_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

故

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I K T'}{\sigma h^2} \quad (16-19)$$

对于不对称陀螺分子, $I_x \neq I_y \neq I_z$, 亦可用近似方法求得:

$$Q_r = \frac{\pi^2}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 K T'}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} \quad (16-20)$$

从上面所述可知对称数 σ 的量子力学根据及与配分函数的关系。我们认为对称数的数值就是专靠转动操作就可达到相当位置核交换的方法数目。如果把其他因素略去, 粗略地说, 则对非对称分子, $\sigma=1$, 对于直线型分子如 $\text{CH}\equiv\text{CH}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 及三角型对称分子, 如 H_2O , SO_2 等, 对称数 $\sigma=2$, 有三重对称性分子, 如 BF_3 , NO_3 , NH_3 等通常 $\sigma=3$, 而 CH_4 及 CCl_4 等分子 $\sigma=12$ 。因为在 CH_4 中任何一个 H 原子可作为顶端, 旋转 $1/3$ 周, 可以得到相同位置的排列。

16-3 有机化合物的颜色

物质的结构与颜色关系的研究, 不仅在染料合成上有很大的实践意义。并且对激发态分子能阶的阐明及许多和激发态相关的物性及反应活性亦有很大关系。当光子能量 $h\nu$ 相当于从基态转变为某一激发态所需之能量 $E - E_0$ (E 为某激发态分子能量, E_0 为分子基态时能量) 时, 即被吸收 (这称选择吸收)。一般物质所呈现的颜色即是白光经过选择吸收后的补色。各色吸收光带及补色的波长 (用毫微米表示) 如表 16-2 所示。

从基态跃迁到激发态平常指电子能阶的改变。在这转变中常附带引起振动能阶的改变, 因而吸收的频率就不是单纯的而呈现一个吸收光带。不过以某波长时的吸收为最强, 亦即我们若以波长

表 16-2 吸收光带颜色及补色

波长(毫微米)	光 谱 色	补 色	波长(毫微米)	光 谱 色	补 色
400~425	紫	黄 绿	550~580	黄 绿	紫
425~455	蓝	黄	580~595	黄	蓝 青
455~490	青	橙	595~647	橙	青
490~500	蓝 绿	红	647~760	红	蓝 绿
500~560	绿	紫 红			

λ 为横坐标, 吸收系数 k 为纵坐标作图时, 吸收曲线(图 16-6)有一最高峰, 相当于最大吸收的波长用 $\lambda_{\text{最大}}$ 来表示, 它基本上决定着该物质的颜色。例如 $\lambda_{\text{最大}}$ 是 500 毫微米时, 即呈红色。若小于 400 毫微米, 即落入紫外线范围而为无色。不过物质常有数个光带相当于跃迁到不同的激发态。因而按波长的降低顺序, 有第一最大吸收 $\lambda_{\text{最大}}$, 第二最大吸收 $\lambda'_{\text{最大}}$ 等等。若 $\lambda_{\text{最大}}$ 、 $\lambda'_{\text{最大}}$ 都处在可见光范围内, 则物质的颜色是它们混合光带的补色。一般情况(并非一定) $\lambda_{\text{最大}}$ 最有关系, 它相当于从基态到第一激发态的转变。

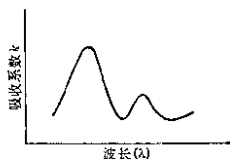


图 16-6

从上所述可知物质的颜色决定于基态能阶与激发态能阶的相差。而颜色的强度则决定于能阶跃迁的几率及能阶退化性的数目(有时同一能阶有数个能量相同的轨道)。现在先来看能阶的高低。

对于饱和碳氢化合物, 只含有 C—C 及 C—H σ 键。第一激发态能阶很高, 吸收光波小于 150 毫微米, 故不论分子大小都是无色。

含有孤对电子的 N、O、F 所组成的饱和化合物, 由于孤对 p 电子的结合较 σ 键中的电子为弱, 故较易激发。吸收波长比 C—C, C—H σ 键较大, 但还少于 200 毫微米。

相对于 σ 键来说, π 电子较易激发。 π 电子从 π 轨道激发到反键 π^* 轨道上的能量要较少一些, 最强的 $\lambda_{\text{最大}}$ 约在 190 毫微米左右。但在 C=O, C=N, N=N 等键, 由于 O、N 等原子上的孤对

表 16-3

化 合 物	λ_{max} (毫微米)	化 合 物	λ_{max} (毫微米)
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \end{array}$	150	$(\text{Clf}_2)_2\text{C}=\text{O}$	188(强)279(弱)
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$	150	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}^+\text{N}^-$	190(强)
H_2O	186	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NClf}_2$	347(弱)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	190	CH_3Cl	2000
NE_3	190	$\text{R}-\text{Br}$	210
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	193	$\text{R}-\text{I}$	260
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	180(弱)	CH_2I_2	300
$\text{CH}=\text{CH}$	175	CHI_3	349
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	195

电子亦有若干几率(几率虽不大)激发到反键 π^* 轨道上去(这种跃迁称为 $n\rightarrow\pi^*$ 转移,或 $N\rightarrow A$ 转移),而这转移所需的能量更低,对于 HCHO , $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 来说此较弱的 λ_{max} 约在 280 毫微米,对 $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$, 则为 347 毫微米。

Witt 等很早(1876 年)就认为有机化合物的颜色是与 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 等基团的存在有关,并称它们为发色团。

要使吸收波长增长到可见光范围以内,必须使这些 π 键间发生显著作用,构成 $\pi-\pi$ 共轭体系。由于共轭效应(参见 § 9-1)或 π 电子云的重迭与共有化,可以使体系的基态及激发态能阶都显然降低。除少数例外,一般激发态能阶的降低要比基态能阶降低大一些(这可能与激发态轨道往往较基态轨道伸展得较远并有较多的节面有关)。因而激发态和基态能阶间的相差就缩小了,使最大吸收波长增加。

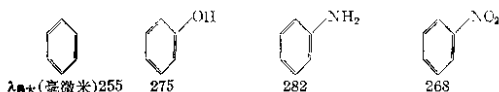
除了 $\pi-\pi$ 的共轭作用外, $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 等基团中的孤对 p 电子亦能与相邻的 π 键或共轭体系发生 $p-\pi$ 共轭作用。因而更可使基态与激发态的能阶靠近,使吸收波长增加并强度增大,可使适于充作染料。故 Witt 称这些基团为助色团。

在 § 9-1 中已说过: (1) 共轭体系的增长; (2) 含有吸电子

或给电子的基团；(3) 分子内过剩正电荷或过剩负电荷的存在等，凡是可增加或促进 π 电子云重迭或 π 电子流动性的因素，都会增高共轭效应。因而它们就会使最大吸收移向长波。相反地若空间阻碍分子采取平面结构及凡是减少其电子流动性的因素均会减弱共轭效应，从而使最大吸收移向短波。用这些理论基本上都可解释从实践上归纳得到的使染料增色及减色的如下规律。

(1) 在有机化合物的分子内，共轭双键系统中必须有足够的长度，方能呈现可见颜色。共轭链增加，最大吸收移向长波，使颜色加深(意即由黄 \rightarrow 绿方向改变)。这可从表 16-4 中看出。

(2) 在共轭有机化合物分子中有吸电子取代基，如 $-\text{N}^+\text{R}_3$ 、 >C=O 、 >C=NH 等及给电子基，如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等存在时，最高吸收移向长波，使色加深。同时也显著地增加吸收强度使颜色加强。例如






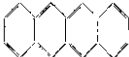
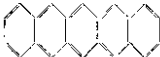
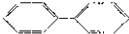



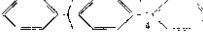
如果共轭体系中一端含有吸电子基团，另一端同时具有给电子基团时，其作用更加显著。例如酚比苯的吸收波长增加 20 毫微米，硝基苯比苯增加 13 毫微米，但对硝基苯酚的 $\lambda_{\text{最大}} = 315$ 毫微米，比苯增加 60 毫微米，超过了 $-\text{OH}$ 及 $-\text{NO}_2$ 二基团单独影响之和 ($20 + 13 = 33$ 毫微米)。同样情况亦可从对硝基苯胺中看出



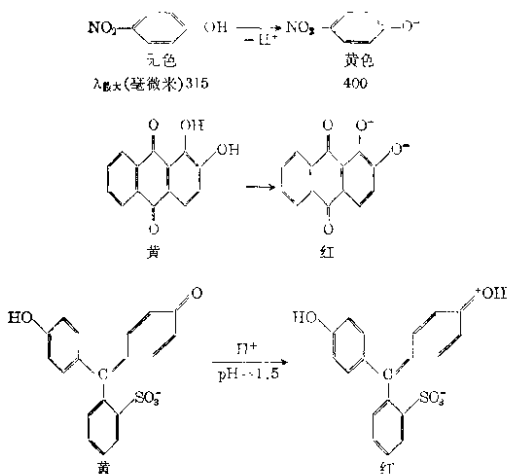
给电子基团 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 供给孤对 p 电子，另一方面由于吸电子基团的吸引，更有效地使分子内的 π 电子重迭成一片。

(3) 有机化合物分子的离子化，如果能使取代基的给电子性加强(如 $-\text{OH}$ 变作为 $-\text{O}^-$)或使吸电子性基团的吸电子性加强(如 $\text{>C=O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{>C}-\text{OH}^+$ 或 $\text{>C=NH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{>C}=\text{NH}_2^+$)，

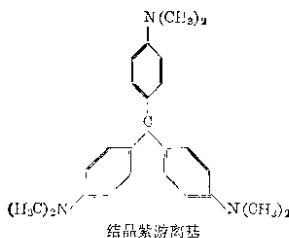
表 16-4

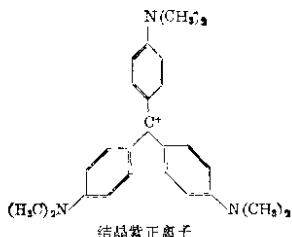
化 合 物	颜 色	激 化 能 (千卡/克分子)	λ _{最大} (毫微米)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	无 色	150	190
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	无 色	133	210
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	无 色	105	260
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	无 色	135	208
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	无 色	107	261
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH}$	无 色	93	308
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{COOH}$	无 色	85	332
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	无 色		319
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$	无 色		352
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$	浅黄色		377
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_4\text{C}_6\text{H}_5$	浅黄色		404
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_5\text{C}_6\text{H}_5$	黄 色		424
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_6\text{C}_6\text{H}_5$	金黄色		445
苯 			255
萘 			275
蒽 			370
并四苯 	橙 色		450
并五苯 	紫 色		580
联苯 			252
对三联苯 			280
对四联苯 			300
对五联苯 			310
对六联苯 			318

则最高吸收向较长波方向移动，吸收强度一般也有增加。例如

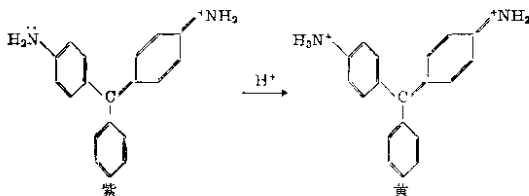


此外，分子的离子化，不论正电荷或负电荷较均匀地分布在分子中，而有利于 π 电子云的重迭与融合，则会增加共轭作用使颜色加深。例如结晶紫的正离子 $\lambda_{\text{最大}} = 400 \sim 450$ 毫微米，其负离子的 $\lambda_{\text{最大}} = 490$ 毫微米，均比结晶紫的游离基 ($\lambda_{\text{最大}} = 330$ 毫微米) 为较长。

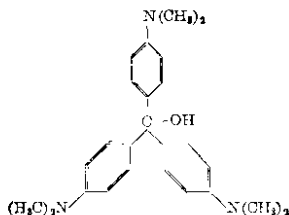


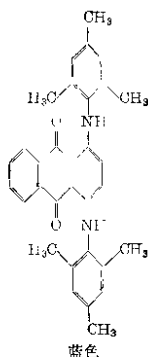
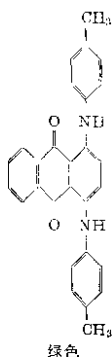


如果分子离子化后,使给电子取代基的给电子性降低,或正电荷的分布不当,降低了体系中一部分 π 电子云的重迭,即会有相反的作用,使波长移向较短方向,例如:



(4) 若共轭分子的平面结构由于空间阻碍或其他因素而被破坏,使共轭双键的各个部分形成局部或全部的分隔,最高吸收移向短波,即使颜色变浅,例如结晶紫的醇元由于中心碳原子要维持4个 σ 键的四面体结构就不可能维持三个苯环于同一平面,共轭效应被大大地破坏,故仅在紫外区具有吸收带。



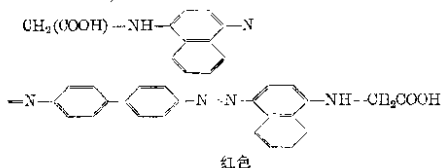


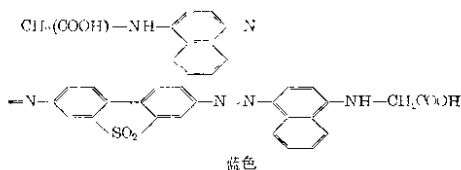
考虑分子空间结构时，必须注意分子的内旋影响。虽然大多数分子由于内旋势垒的存在，不能作自由内旋转（参见 § 16-1），但一般可以在平衡位置左右作扭转振动。这就或多或少地破坏了一部分的平面结构，使共轭作用有若干程度的减弱。例如：



(252 毫微米) 却比后者稍短(275 毫微米)，这主要由于联苯中环绕 σ 键的二个苯环尚有若干扭转振动所致。若从联苯转变为菲

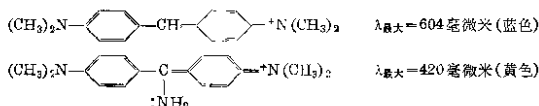
时， λ_{max} 就达到了 375 毫微米(当然共轭双键的增多亦有关系)，这当然和内旋或振动的阻碍有关。下面亦是一个同样的例子。





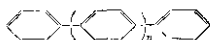
此外,以偶氮基 $-N=N-$ 联系二芳香环时,染料颜色较深亦和此基团上孤对电子与芳香核上 π 电子相互作用,使分子的内旋更较困难有关。

(5) 在共轭分子中,结构方面凡足以缩小 π 电子移动的范围的任何改变,都会使最高吸收向波长较短的方向移动,例如在共轭 π 键二端上原来给电子和吸电子取代基之间,结合另一个给电子取代基,这就缩短了 π 电子的移动范围,这可从下例看出:

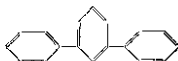


如果将所引入的氨基进行酰化,消除了它的给电子性,几乎又完全恢复原来的蓝色。

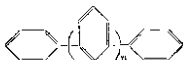
又如从表 16-4 中可看出对位多联苯



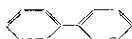
的最高吸收随着共轭链的增长而移向长波。但间位三联苯



及间位多联苯



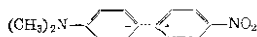
的最高吸收 $\lambda_{\text{最大}}$ (253 毫微米) 几乎与联苯



的 $\lambda_{\text{最大}}$ (252 毫微米) 完全相同。这因为共轭效应在间位很弱。亦

即间位取代基上 π 电子间的作用很小，因而 π 电子的移动就局限在相邻二个苯环上。

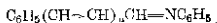
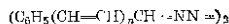
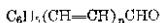
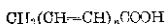
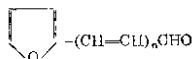
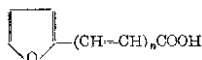
(6) 动态共轭作用的影响：共轭效应可以发生于二个分子接近的过程中，这称为动态共轭。这为大家所熟知，这里不作详细讨论。从此点出发我们亦可理解当二个共轭分子接近到一定距离，在一定的条件下，亦可能使整个体系的共轭作用加强，而使光带最高吸收移向长波。例如具有吸电子基的 $C_6H_5NO_2$ ，及含有给电子基的二甲基苯胺，虽然都是无色，但共同溶解时，却呈现橙红色。



16-3a 最高吸收波长的定量关系

影响颜色或吸收光带的最高峰波长 $\lambda_{\text{最大}}$ 的因素很多，定量关系当然很复杂，但对于一些含 $-(CH=CH)_n-$ 的共轭分子，共轭链的长度与 $\lambda_{\text{最大}}$ 的关系已被确定。

(1) 对于

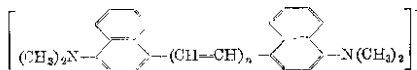


$\lambda_{\text{最大}}$ 与 $-(CH=CH)-$ 的数目 n 有如下的关系：

$$\lambda_{\text{最大}}^2 = K_1 n + K_2 \quad (16-21)$$

K_1 及 K_2 为常数， K_1 对各种共轭分子几乎相同。

(2) 对于



$$\lambda_{\text{E.K.}} = Kn \quad (16-22)$$

Maccoll 认为 ① 类各分子激态及基态能阶均随共轭链长而降低(如图 16-7a), 不过激态降低得多一些; ② 类分子激态能阶 E_1 随 n 增大而下降, 但基态能阶 E_0 却随 n 的增大而升高(可能由于正电荷随着共轭链的增长, 分散在更大的范围内, 每处的势场强度比短链较弱, 因而升高了基态能阶)。所以 $E_1 - E_0$ 或 $\lambda_{\text{E.K.}}$ 随 n 的增加而较剧骤地改变。

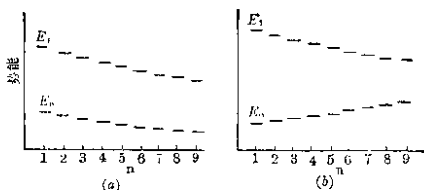


图 16-7

理论的处理: 从理论上来推求 $\lambda_{\text{E.K.}}$ 或第一激态与基态能阶相差 $E_1 - E_0$ 常用的有分子轨道法及自由电子模型法。

① 分子轨道法: 在 § 9-1 中曾说过用零级近似法计算苯分子六个 π 轨道的能量为:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_0 + 2\beta & E_4 &= E_0 - \beta \\ E_2 &= E_0 + \beta & E_5 &= E_0 - \beta \\ E_3 &= E_0 + \beta & E_6 &= E_0 - 2\beta \end{aligned} \right\} \quad (16-23)$$

其中 β 积分约为 -20 千卡/克分子。基态分子的六个 π 电子即充满 E_1 、 E_2 及 E_3 三能阶。第一激态可说是 E_3 能阶的一个电子激发到 E_4 能阶(激发一个电子后而转变为三重态), 因而每电子的激发能为 $(E_0 - \beta) - (E_0 + \beta) = -2\beta$, 或 40 千卡, 相当于 $\lambda_{\text{E.K.}} = 700$ 毫微米左右。与实验值 260 毫微米相差很大。但这只是零级近似的计算, 在处理长期方程中既略去重迭积分 S (参见 § 9-1), 又略去苯环中不相邻二 C 原子间的作用。

若不把重迭积分 S 略去, 得到苯分子六个 π 轨道的能阶为:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.333\gamma & E_2 &= \alpha + 0.800\gamma \\ E_3 &= \alpha + 0.800\gamma & E_4 &= \alpha - 1.333\gamma \\ E_5 &= \alpha - 1.333\gamma & E_6 &= \alpha - 4.000\gamma \end{aligned} \right\} \quad (16-24)$$

其中 $\gamma = \beta - S\alpha$, 亦即经重迭积分 S 因素校正后的交换积分 (有些文献用 β' 表示) 数值约为 -37 千卡/克分子。

一个 π 电子从最高已充满能阶 E_3 , 激发到最低的空能阶 E_4 所需激发能 ΔE 为:

$$\begin{aligned} \Delta E &= (\alpha - 1.333\gamma) - (\alpha + 0.800\gamma) \\ &= -2.13\gamma \simeq 72 \text{ 千卡/克分子} \end{aligned}$$

相当于 $\lambda_{\text{max}} = 390$ 毫微米, 这与实验值已比较接近。

若再考虑非相邻原子间的交换积分而不略去, 进行二级近似处理, 则 $\gamma = -47.3$ 千卡, $\Delta E = -2.13 \times (-47.3) = 101$ 千卡, 相当于 $\lambda_{\text{max}} = 279$ 毫微米, 与实验值 260 毫微米已很接近。

用电子配对法亦可计算激发能 ΔE 及 λ_{max} , 但比较麻烦一些。

② 自由电子模型法: 共轭分子中 π 电子云融合成一片, π 电子可在整个体系中自由移动。这与金属中的电子性质相仿。在金属中各原子的外层轨道间由于互相作用而形成能带, 而共轭体系亦可认为是由许多共轭的 π 轨道互相作用而形成相当于金属能带的大 π 轨道。因而我们亦可用金属电子模型来处理共轭分子。把一个共轭的长链分子看作一条金属导体, π 电子可在其长链方向较自由地移动。在光的激发下尤其这样, 此等 π 电子正和金属中电子一样, 严格说来应在各原子的周期性势场中运动而非完全自由。但初步近似处理时, 可作为自由电子来看待。即把势场 V 看作为一不变的常数, 甚至假定为零。

根据自由电子模型(参见 § 13-2), 此等电子沿单方向(例如 x 轴作为共轭链的方向)在长度 a 的导体中运动的能阶 ε_x 为:

$$\varepsilon_x = \frac{k_x^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

这就是 § 13-2 所说的式(13-16)。 k_x 为量子数, \hbar 为普朗克常数, m 为电子质量。若把势能 V_0 考虑在内, 总能量 E 为:

$$E = V_0 + \frac{k_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (16-25)$$

若共轭分子中有 N 个 π 电子，每二电子充填一个能阶，则可充填到第 $N/2$ 能阶，亦即量子数 $k_x = \frac{N}{2}$ 的能阶，因此而填满的最高能阶的能量 E 为：

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2 \quad (16-26)$$

比它稍高的能阶（如量子数 $k_x = \frac{N}{2} + 1$ ）即未充填，故未充填的最低能阶 E' 为：

$$E' = V_0 + \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 \quad (16-27)$$

故最低激发能 ΔE 为：

$$\Delta E = E' - E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (N + 1) \quad (16-28)$$

因 $\Delta E = hc/\lambda_{\text{最大}}$ ，故

$$\lambda_{\text{最大}} = \frac{8ma^2c}{h} \frac{1}{N + 1} \quad (16-29)$$

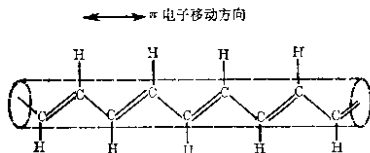


图 16-8

如果多烯烃链由 n 个环节组成，每环节平均长度为 l ，则分子总长度 $a = nl$ ，每环节供给 2 个 π 电子，故 $N = 2n$ ，以此 a 及 N 值代入式(16-29)，则得：

$$\lambda_{\text{最大}} = \frac{8mcl^2}{h} \frac{n^2}{2n + 1} \quad (16-30)$$

若环节数 n 很大，右边分母中 1 略去不计，则得：

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{4\pi c l^2}{h} n \quad (16-31)$$

亦即 λ_{max} 与 $-(\text{C}=\text{C})_n$ 中的 n 数成比例, 用此可解释一些多烯烃中所观察到的实验规律。

16-3b 颜色的强度(吸收光带的强度)

同样是一种绿色, 其强弱也有不同。用作染料, 其颜色应有相当的强度。物质对光选择吸收的波长固然与物质结构有关, 其吸收的强弱亦与物质结构密切相关。选择吸收的波长决定于激发态和基态能量的差值。光吸收的强弱则决定于从基态能阶跃迁到某激发态几率的大小。如能阶间转移的几率很大, 则光的吸收强; 能阶间转移的几率很小, 则光的吸收弱。这不仅对紫外光及可见光谱(电子光谱)是这样, 对于红外光谱及微波光谱的吸收亦是这样。因而下面的讨论不仅适用于颜色强度的问题, 亦适用于红外光谱等的探讨。吸收强度或能阶转移的几率研究, 对于染料的合成、分子结构的确定、光反应及其他激发态分子的性能和动力学上的探讨都有益处。

吸收强度常用朗伯-比耳定律的吸收系数(亦称消光系数) k 来表示。光强为 I_0 的入射光通过 l 长度厚的吸收光的介质(欲研究的物质, 其浓度为 c) 后, 被选择吸收一部分。透过的光强 I 根据朗伯-比耳定律为:

$$\log \frac{I_0}{I} = kcl \quad (16-32)$$

消光系数 k 即与该物质的吸收能力有关。实验测得的数量 $\log \frac{I_0}{I}$ 称为消光或光密度。

$$k = \log \frac{I_0}{I} / cl$$

k 的数值随 c 、 l 所用的单位而不同。若浓度 c 用每升克分子数表示, l 以厘米表示, 这样的 k 值称为克分子消光系数, 常用符号 ϵ 表示之。若 c 用 100 毫升中的克数表示, l 以厘米表示, 这样的 k 值称为每厘米 1% 消光。常用 $\epsilon_{1\%}^{1\text{cm}}$ 表示之。而用 k 表示的系数

常指分子数/毫升的浓度。

消光系数 k 或克分子消光系数 ϵ 与能阶的跃迁几率 P 成正比, 即

$$\epsilon \propto P \quad (16-33)$$

这可从如下的推导看出:

若每分子的平均有效截面为 a , 接受光子后的能阶转移几率为 P . 浓度 c 为克分子/升, 放在单位截面 dI 长的吸收池中受光, 则光强的减弱数 $-dI$ 为:

$$-dI = \frac{1}{3} P \left(\frac{cN_0}{1000} \times dI \times 1 \right) a \times I \quad (16-34)$$

N_0 为阿佛伽德罗常数, 因分子取向可能不同, 而吸收在一定入射角方向最强, 故引入一统计因子 $1/3$. 把式 (16-34) 移项积分之

$$\int_{I_0}^I -\frac{dI}{I} = \frac{1}{3} P c N_0 a \times \frac{1}{1000} \int_0^l dl \quad (16-35)$$

得

$$\epsilon = \log \frac{I_0}{I} / cl = \frac{N_0 P a}{3 \times 1000 \times 2.303} = 0.87 \times 10^{20} P a \quad (16-36)$$

所以克分子消光系数 ϵ 与转移几率 P 成正比。

靶截面 a 可从 X 射线及电子绕射数据估计, 对平常有机分子约在 $10\text{\AA}^2 (10^{-16} \text{厘米}^2)$ 数量级. 所以当转移几率 $P=1$ 时, $\epsilon \simeq 10^5$. 一般说来, 当

$$P = 0.1 \sim 1 \quad \epsilon \simeq 10^4 \sim 10^5 \quad \text{即称为强吸收(高几率)}$$

$$P = 0.01 \sim 0.1 \quad \epsilon = 10^3 \sim 10^4 \quad \text{即称为中强度吸收}$$

$$P < 0.01 \quad \epsilon < 10^3 \quad \text{即称为低强度吸收}$$

这常指 λ_{max} 的波长而言。

消光系数 ϵ 或吸收强度当然亦和入射光的波长有关. 不同的吸收光带有不同的吸收强度, 就是在同一吸收光带, 亦不是只有一个频率, 而包含一段频率范围. 相当于每频率都有它的消光系数 ϵ . 因而整个光带的吸收强度可用

$$\int \epsilon(\nu) d\nu \quad \text{或} \quad \int k(\nu) d\nu$$

表示。显然它们亦决定于能阶转移几率。

不过，光带的吸收强度，有时常用所谓“振子强度” f 来表示。若把原子或分子中电子的运动看作是理想的三维谐振子，吸收强度 $\int \epsilon(\nu) d\nu$ 完全可以从理论上计算得到。而有如下的数值：

$$\text{谐振子的} \int \epsilon(\nu) d\nu = 2.31 \times 10^8 \quad (16-37)$$

其中 ν 以波数表示。各种分子实际上的 $\int \epsilon(\nu) d\nu$ 与此理想值 (2.31×10^8) 的比值称为振子强度 f ，亦即

$$f = \frac{\int \epsilon(\nu) d\nu}{2.31 \times 10^8} = 4.33 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (16-38)$$

因而若能知道振子强度 f ，亦即知道了吸收光带的强度。振子强度 f 亦即是分子中能阶转移几率与理想谐振子能阶转移几率的比值。

根据§14-6所讨论的摄动理论，能阶转移几率 P 与爱因斯坦吸收系数 B 成正比，因而转移几率亦可用后者来表示。应用量子力学的摄动理论[参见式(14-136)]已知爱因斯坦的吸收系数 B 为：

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2} [(\mu_x)_{nm}^2 + (\mu_y)_{nm}^2 + (\mu_z)_{nm}^2]$$

此即 m 能阶跃迁到 n 能阶的几率。其中

$$(\mu_x)_{nm} = \int \psi_n^* \mu_x \psi_m d\tau \quad \text{或} \quad \int \psi_n^* (\sum_i e x_i) \psi_m d\tau$$

是 x 轴向的转移偶极。亦即由 i 个电子组成的体系在能阶转移过程中 x 轴向偶极矩改变的平均值。 $(\mu_y)_{nm}$ 、 $(\mu_z)_{nm}$ 的意义相同，不过分别指 y 轴向及 z 轴向。

例如三维谐振子(一个电子) n 及 m 能阶的 ψ_n 及 ψ_m 已知为(参见§3-1b)：

$$\psi_m = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad (\text{假设 } m \text{ 能阶为基态})$$

$$\psi_n = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad (n \text{ 能阶比 } m \text{ 高一个能阶})$$

则

$$\mu_x = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \cdot (ex) x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} dx = \frac{e}{\sqrt{2\alpha}} \quad (16-39)$$

其中 $\alpha = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h}$, ν_0 为谐振子频率; m 为电子质量。这里用来作为对比标准的谐振子, 其 ν_0 可采用 ν_{nm} , 故

$$\mu_x = e \left(\frac{h}{8\pi^2 m \nu_{nm}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16-40)$$

μ_y 及 μ_z 的数值和 μ_x 相同, 因而理想三维谐振子的爱因斯坦系数 $B_{\#}$ 为:

$$B_{\#} = \frac{8\pi^3}{3h^2} (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left[3e^2 \frac{h}{8\pi^2 m \nu_{nm}} \right] = \frac{\pi e^2}{h m \nu_{nm}} \quad (16-41)$$

对于实际的各种分子(当然是非谐振子), 要知道它们的 B , 必须从 ψ_n 、 ψ_m 求出 $(\mu_x)_{nm}^2$ 等值, 然后再算出 B 。上面说过, 实际分子的 B 值与理想谐振子的 $B_{\#}$ 之比值 f 称为振子强度。

$$f = B/B_{\#} = \frac{8\pi^3}{3h^2} [(\mu_x)_{nm}^2 + (\mu_y)_{nm}^2 + (\mu_z)_{nm}^2] \bigg/ \frac{\pi e^2}{h m \nu_{nm}} \quad (16-42a)$$

即

$$f = \frac{8\pi^2 m \nu_{nm}}{3h e^2} [(\mu_x)_{nm}^2 + (\mu_y)_{nm}^2 + (\mu_z)_{nm}^2] \quad (16-42b)$$

又因为振子强度与吸收光带吸收强度 $\int \epsilon(\nu) d\nu$ 有关系式 (16-38) 的正比关系, 故

$$\begin{aligned} \int \epsilon(\nu) d\nu &= 2.31 \times 10^8 f \\ &= \frac{8\pi^2 m \nu_{nm}}{3h e^2} [(\mu_x)_{nm}^2 + (\mu_y)_{nm}^2 + (\mu_z)_{nm}^2] \times 2.31 \times 10^8 \end{aligned} \quad (16-43)$$


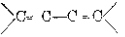
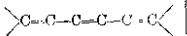
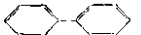
总结起来说是: 光带的吸收强度 $\int \epsilon(\nu) d\nu$ 决定于转移偶极 μ_x, μ_y 及 μ_z 等的大小。而转移偶极 $(\mu_z)_{nm}$ 等的大小又需看 $\int \psi_n \sum_i e x_i \psi_m dx$ 等的数值。而它又与 ψ_n, ψ_m 等函数的对称性, 及这二函数轨道的重迭程度有关。

若 $(\mu_x)_{nm}, (\mu_y)_{nm}$ 及 $(\mu_z)_{nm}$ 都是零, 则能阶跃迁不允许发生。要它们不等于零, ψ_n 和 ψ_m 的乘积 $\psi_n \psi_m$ 必须和坐标有相同的对称性, 这将在第十八章中讨论。此外, 当 ψ_n 及 ψ_m 二轨道的重迭很小时, 转移的几率亦就很小。在空间区域, 重迭的程度越大, 转移的几率越大。

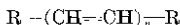
几个 π 键组成共轭大 π 键后, 激发态和基态的能阶靠近了。较高能阶的空轨道与较低能阶的轨道分布区域亦靠近了, 因而有较大的重迭, 故能阶转移的几率亦就增加, 克分子消光系数及吸收强度亦都变大。这可从表 16-5 中所列的数据看出。共轭效应的增大, 亦往往增大了消光系数。所以研究染料时得到一个规律, 即在共轭分子中引入吸电子基或给电子基时, 不仅加深颜色, 同时亦增加了颜色的强度。如某些原子的半径增大, 则转移轨道间的重迭亦可能增加, 尤其对那些孤对电子的激发过程更是这样。比之那些含 N、O 的分子, 含 S 及 P 等化合物常有较大的颜色强度。不过转移轨道间的较大程度重迭, 并不一定就是这二轨道能阶的较为接近。

多烯烃共轭分子的光带强度, 常随共轭链数 n 而变大, 应用白

表 16-5 克分子消光系数

体 系	$\lambda_{\text{最大}}$	ϵ	体 系	$\lambda_{\text{最大}}$	ϵ
	185	8000	C_6H_6	255	230
	217	21000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	252	19000
	253	35000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$	319	29000
	252	17000	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}-\text{PC}_6\text{H}_5$	245	25000

由电子模型的计算(参见第十三章)亦能说明这点。根据 § 13-2 所述, 自由电子在长度为 a 的势箱(共轭长链分子



就好象一个势箱)中运动, 其波函数 ψ 为:

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{k_x \pi x}{a} \quad (16-44a)$$

其中 k_x 为量子数, 亦即能阶数。故 n 及 m 能阶的 ψ 各为:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (16-44b)$$

$$\psi_m = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{m\pi x}{a} \quad (16-44c)$$

故

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{nm} &= \int \psi_n^* e x \psi_m dx \\ &= \frac{2e}{a} \int \sin \frac{n\pi x}{a} \cdot x \cdot \sin \frac{m\pi x}{a} dx \end{aligned} \quad (16-45)$$

令 $g = \frac{\pi x}{a}$, 则

$$(\mu_x)_{nm} = \frac{2ae}{\pi^2} \int_0^\pi \sin ng \cdot g \cdot \sin mg \cdot dg \quad (16-46)$$

现在 $\text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{R}$ 中有 $2n$ 个 π 电子适足填满 n 个能阶, 故最高的填满能阶是第 n 能阶。激发到第一激发态时, 亦即激发到第 $n+1$ 能阶, 故此处的 $n+1$ 能阶亦即相当于 m 能阶。故

$$\begin{aligned} (\mu_x) &= \frac{2ae}{\pi^2} \int_0^\pi \sin ng \cdot g \cdot \sin (n+1)g \cdot dg \\ &= \frac{2ae}{\pi^2} \left[-\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (16-47)$$

因共轭链长 $a = nl$, l 是每环节的平均长度, 故

$$\mu_x = \frac{2nle}{\pi^2} \left[\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right] \quad (16-48)$$

以此代入式(16-42a), 得振子强度 f 为:

$$f \propto \nu_{nm} n^2 \left[\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right]^2 \quad (16-49)$$

再根据式(16-30)

$$\lambda_{nm} = \frac{8\pi c l^2}{h} \frac{n^2}{2n+1}$$

或

$$\nu_{nm} \propto \frac{2n+1}{n^3}$$

故知

$$f \propto (2n+1) \left[\frac{1}{(2n+1)^2} - 1 \right]^2 \simeq 2n \quad (16-50)$$

亦就是说振子强度 f 或吸收强度约与共轭链的环节数 n 成正比。这个结果颇与实验符合。

16-4 无机化合物及络合物的颜色

当分子或离子的激发态和基态的能量相差 1.75~3.0 电子伏特范围, 则可吸收可见光谱而呈现颜色。有色的无机化合物大致可分如下几类:

(1) d 电子未充满的离子和它们的盐类或络合物, f 电子未充满的离子和它们的盐类。这些离子中的 d 轨道或 f 轨道在外电场(如负离子或水分子)的存在下, 能阶往往发生分裂。电子在这些未充满的 d 轨道或 f 轨道间的激发是比较容易的, 故常呈现颜色。此外, 在络合物中配位体的成键电子或孤对电子有时亦可能激发到空轨道中去而影响颜色。 d 轨道半充满的离子如 Mn^{2+} (淡红)、 Fe^{3+} (淡黄) 及 f 轨道半充满的稀土离子如 Gd^{3+} (无色) 由于基态较为稳定, 所以颜色深度(使波长变短)较浅。 d 轨道很易受外界因素的影响, 故络离子的颜色亦常随配位体的不同而发生改变。例如 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (绿色)、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (蓝色)、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (微黄)、 CuCl_4^{2-} (绿色)、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (蓝色)、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (深蓝色)。无水化合物的颜色亦可随负离子的不同而改变, 如 CoF_2 (粉红)、 CoCl_2 (淡蓝)、 CoBr_2 (亮绿)、 CoI_2 (黑色)。一般说来, 离子键随着负离子极化度的增大, 吸收光带移向较长的波长, 而强度亦加大。

Fe^{3+} 的盐溶液有时颜色可从黄到棕色, 可能是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 等的存在, 在加入 HNO_3 后, 则颜色可以变得很淡。稀土盐类, 由于 $4f$ 电子深处内层, 不易受外界影响, 故它们的颜色并不因配位体的不同而显著改变。

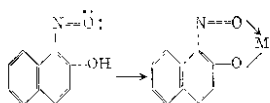
(2) 含有未配对电子的许多分子, 如 NO_2 、 ClO_2 及 O_2 等, 正如某些有机游离基一样, 常为有色物质。

(3) 包含二种氧化态或原子价的化合物常呈现深色。例如普鲁士蓝 $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, 就是典型例子。又如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (白色)、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (棕色), 但当 Fe^{2+} 盐用 NaOH 沉淀产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的同时, 一部分迅速被 O_2 所氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 这时的颜色可以从深绿色到黑色。 Cu^+ 在浓盐酸中的溶液为无色, Cu^{2+} 在浓盐酸中为绿色。但当二者混合时, 溶液则呈棕黑色。这是由于产生包括 Cu^+ 及 Cu^{2+} 的络合物所致。又如 SbCl_3 及 SbCl_5 都是无色, 但二者的混合物却是深棕色。 $\text{CsAu}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ 亦是深黑色。钼蓝及钨蓝亦都是含有不同价态的氧化物。黑色的 Fe_3O_4 、 U_3O_8 及 Pr_4O_{11} 等亦都是这类物质。可能在大多数情形, 电子从低氧化态的离子转移到高氧化态的离子, 所需的激发能很小。在这些物质中不同氧化态的离子或原子轨道当有一部分的重迭。

(4) 许多含有极化度很大的原子或离子(非过渡元素)的单质及化合物, 如 Br_2 、 I_2 、 S_8 、 Se 、 ICl 、 SeCl_4 、 SbI_3 、 HgI_2 、 CdS 、 Ag_3PO_4 、 Li_3N 等等。其中有许多是孤对电子, 较易激发到原子的空 d 轨道中去。有许多是一部分成键电子或孤对电子较易激发到反键的 σ 轨道中去。高能阶轨道与低能阶轨道的较大的重迭常可使吸收强度增加。

(5) 金属离子与许多有机试剂结合常呈现颜色反应。这与内络合物的形成有关。内络合物的形成往往是金属离子或原子一方面取代了试剂(往往为共轭体系)中的氢离子或氢原子形成共价键。另一方面又和具有孤对电子的原子相联结, 形成配价键。这些新键一般常有若干 π 键的性格。这样不仅可扩大原来的共轭体系, 且亦改变了原来所含基团的吸电子性及给电子性(有些金属原

子亦可供给一些 d 电子)。如:



所以随着内络合物的形成,一般加深了颜色。内络合物的闭合环及平面结构常是加深颜色所需的条件。

分子结构与各种性质之间的关系,一直为量子化学所研究的重点,近年这方面的研究越来越深入,范围越来越广泛,计算技术亦越来越准确与快速。例如通常去求体系从一个状态转变为另一状态所吸收或放出的能量时常需分别用变分法求得二状态的相应能量,然后相减而求得之。但常因所计算的能量误差级数相同,以致误差极大。Parr 等^① 提出直接计算二不同哈密顿状态的能量差法,都是近年饶有趣味的发展。又如上面章节所介绍的自由电子模型方法近年亦有许多改进,对于苯分子,可认为自由电子在近似的圆上运动,这样可相当准确地计算出苯的极化度^②。用自由电子模型法且可计算出苯三重态的寿命为 36 秒,等等^③。

量子化学对有机染料及无机物质颜色的研究提供了有力的工具,成效亦很显著。例如稀土元素电子结构理论上的研究,使人们找到了产生细线状光束的高效率激光物质。有机染料激光器,因它制备简单,波长多样化,可做水下远距离通讯之用,又可做波长连续可调光谱的光源,近年发展十分迅速,这亦是由于对染料分子的能级结构有了较深入了解的结果。现在且有人根据发光材料的结构和分子性质的知识,发展出一个较完善的量子力学模型,用来处理激光态粒子以及它们和电场、磁场的相互作用。且可根据这一模型设计和合成有预定的光学、磁学性质的材料,合成出的发光材料不仅提高了量子效率及使用寿命且可使频率成为可加调谐。

① R. G. Parr, J. Chem. Phys. **40**, 3726 (1964); M. T. Marron and J. H. Weare, Int. J. Quantum. Chem. Vol II, 729 (1968).

② Purnendranath Sen and Sudhan Busu, *ibid.*, Vol III, 1~2 (1969).

③ *ibid* Vol II, 183 (1968).

第十七章

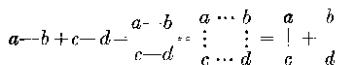
量子化学在化学动力学上的应用

在一定的浓度条件下, 反应速度的大小决定于比速度 k_r , 而 k_r 值又与温度 T 及物质的结构有关, 它们之间的关系可用阿累尼乌斯公式

$$k_r = Ze^{\frac{E}{RT}} \quad (17-1)$$

表示, 其中常数 Z 称为频率因数; E 是反应所需的活化能. 因为 E 处在指数项上, E 值的稍稍变化即可使比速度改变很大. 所以要预测反应速度, 或改变反应速度时, 必须能够计算或设法改变活化能的大小.

例如, 某分子 ab 与另一分子 cd 发生交换反应产生 ac 及 bd 二个新分子: $ab + cd = ac + bd$. 其过程必须是 ab 分子首先和 cd 分子接近, 然后是分子中原有的化学键 $a-b$ 和 $c-d$ 都发生松弛, 亦即要把化学键中配对的电子拆开, 与此同时二分子间又局部形成新键, 最后才过渡变成为产物分子.



当二个分子互相靠近到将发生作用的近距离时, 二分子间的电子云有着很大的排斥作用, 亦即体系的势能剧烈上升. 要使旧键 $a-b$ 及 $c-d$ 松弛, 亦需加入能量. 亦就是说要使旧键松弛, 使原分子中 ab 或 cd 等原子的距离拉长, 因而体系的势能提高. 当然在新键局部的形成过程中, 亦有使势能降低一些的趋势, 但其影响往往不及电子云排斥及旧键松弛二因素的影响那样大. 总的说来当二分子逐渐接近时, 体系的势能逐渐增加. 当接近到某个距离时, 亦即 a, b, c, d 四原子相对间有一定距离时, 势能达到最高值. 继续接近则新键局部形成的影响增长, 势能就逐渐降低, 最后

一直到新键的完全形成为止, 能量又达到定值。所以当二个分子接近形成新的分子时, 必须加入足够使体系升高到最大势能所需的能量。通俗来说, 即须使体系爬过这个能峰, 所需加入的能量或这能峰的高度即是活化能。其情况约略可用图 17-1 来示意。

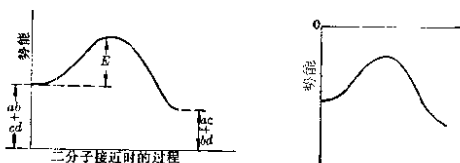


图 17-1

从上所述可知活化能的大小, 是与四个核的相互位置及电子间的影响密切相关。

17-1 活化能的计算

上已述及, 当二个分子接近时, 整个体系的势能升高到一个最大值(即能峰), 然后下降, 这只是大致情况。当二个分子接近时, 旧键就要松弛拉长(即 ab 、 cd 的距离要改变), 各种不同的 ab 核距和各种不同的 cd 核距配合, 就有各种不同的势能。虽然二者的势能都比分子未接近时升高, 但升高的数值却不相同。它们能峰的高低亦会不同。各种核距 ab (或 cd) 互相配合时, 所得的能峰有高低。问题是分子 ab 及 cd 接近时, 它们的核距 ab 、 cd (或键长)要发生改变, 但不知道它们究竟要改变到多大, 或在接近过程中如何改变。因此我们只好预先假定它们在接近过程中可能有的各种核距情况下, 分别一一计算出体系的势能。同时计算或找出不同核距情况下, 分子接近过程中的不同能峰, 作出能面图, 亦即势能图(如图 17-2 所示)。显然, 二分子的接近一定尽可能使体系的势能升高得最小, 不要升得太高。所以它们的核距一定只按体系势能最低的情况而作适应的改变。总之当二分子接近时, 它们原子

的排布只沿体系势能最低的途径改变。在接近过程中势能虽然不免要升高,亦不可避免要爬过能峰。但这势能的升高,比之其他方式改变核距时,还是最低的。分子这样改变或作用时所遇到的能峰比之其他情形还是最低的能峰。这个最低的能峰就是反应过程中的活化能。相对于其他情况,这种有最低势能及最低能峰的核距改变情况(或图上的位置)称为能谷,二个分子的接近和反应就是沿着这能谷,朝着这最低能峰而前进。图 17-2 是一张单原子分子 G 和分子 AB 作直线靠近时的能面图。横坐标 R_{AB} 表示 AB 的核距,纵坐标 R_{BG} 表示 G 分子和分子中 B 的距离。图中每一曲线表示势能相同的区域,各线上的数字表示各等高线的势能高低,数字愈大,势能愈高。

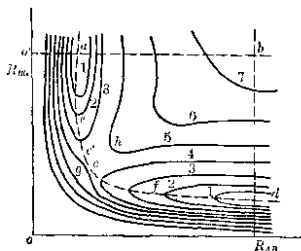


图 17-2

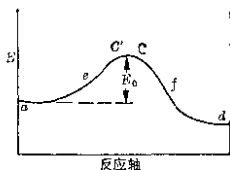


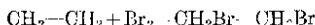
图 17-3

图 17-2 是 $G+BA=BG+A$ 反应中,当 G 接近 BA 分子的能面图。图中虚线 $aec'cfd$ 为能谷, cc' 为最低能峰处。所以 G 分子和 AB 分子的接近以及 AB 分子间核距的改变,在反应过程中必沿此 $aec'cfd$ 线前进(此虚线常被称为反应轴)。最低能峰 cc' 处的势能与原来反应物的势能(即 a 处的势能)之差值就是所需求的活化能。

17-1a 势能图的作法

从上述要知活化能大小,须先全面地作出各种核距分布的势能图,然后再找出能谷及最低的能峰。今以乙烯加 Br_2 反应为

示例来说明。



$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的二个 C 原子分别以 C 及 C' 表示。Br₂ 分子中的二个 Br 原子分别用 Br 及 Br' 表示。双键中 C—C' 键长为 1.38 Å, 反应后单键的 C—C' 的键长为 1.54 Å。在反应过程中, C—C' 的键长是从 1.38 Å, 最后变到 1.54 Å, 为处理及计算的方便起见, 我们近似地假定 C—C' 的距离没有改变而取它们变化前后的平均值 1.46 Å, 作为 C—C' 之间的核距。而只考虑 Br—Br 核距的变化及 Br—Br' 和 C—Br 或 C'—Br 之间的靠近。

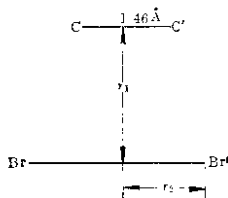


图 17-4

若反应中的某时, Br—Br' 间的核距用 $2r_2$ 表示。C—C' 键与 Br—Br' 键间的距离(即分子间的距离)用 r_1 表示(见图 17-4), 则 C—Br 或 C'—Br 之间的距离即可按下式算出。

$$\begin{aligned} r_{\text{C-Br}} &= \sqrt{r_1^2 + \left(\frac{1}{2} r_{\text{Br-Br}} - \frac{1}{2} r_{\text{C-C'}} \right)^2} \\ &= \sqrt{r_1^2 + (r_2 - 0.73)^2} \end{aligned} \quad (17-2a)$$

$$r_{\text{C'-Br}} = r_{\text{C-Br}} = \sqrt{r_1^2 + (r_2 + 0.73)^2} \quad (17-2b)$$

上面说过体系有不同的 r_1 (即二个分子接近的距离)值及不同的 r_2 值时(即 Br—Br' 核距的改变), 体系的总势能(今用 W 来表示)亦就不同。我们需要分别求出各种 r_1 及 r_2 时的势能 W 。以 r_2 为横坐标, r_1 为纵坐标作图, 在图上标出各点(即不同 r_1 及 r_2 值的位置)的 W 就可以了。

不过要注意的是这里的势能 W 是相对于孤立的原子(如二个孤立的 C 原子及二个孤立的 Br 原子, 它们完全独立时体系势能为零)而说。若相对于原来的分子(这里指 C—C' 及 Br—Br')来说, 则势能(今用 E 来表示) E 是欲打断的 C—C' 键键能(这里指 π

表 17-1 $\text{C}=\text{C} + \text{Br}-\text{Br} = \text{CBr}-\text{CBr}$ 体系中各核距时的能量

r_1 (Å)	r_2 (Å)	Z (千卡)	W (千卡)	$r_{\text{Br}-\text{Br}}$ (Å)	$r_{\text{C}-\text{Br}}$ (Å)	$W_{\text{C}-\text{Br}}$	$W_{\text{Br}-\text{Br}}$	$W_{\text{C}-\text{Br}}$	J	Q
3.0	1.04	28.3	77.9	2.08	3.02	3.49	33.8	11.2	55.4	22.5
2.8	1.04	31.6	74.6	2.08	2.82	3.31	33.8	14.2	49.3	25.3
2.6	1.04	34.0	72.2	2.08	2.62	3.14	33.8	18.4	43.6	28.6
2.4	1.04	33.5	72.7	2.08	2.42	2.97	33.8	23.2	40.2	32.5
3.0	1.14	15.1	91.1	2.28	3.03	3.54	45.7	10.5	67.2	23.9
2.8	1.14	19.3	86.9	2.28	2.83	3.37	45.7	13.3	60.3	26.6
2.6	1.14	22.3	83.9	2.28	2.63	3.20	45.7	17.0	54.2	29.7
2.4	1.14	23.2	83.0	2.28	2.44	3.04	45.7	21.1	49.7	33.3
2.2	1.14	21.6	84.6	2.28	2.24	2.89	45.7	25.8	47.5	37.1
3.0	1.25	20.8	85.4	2.50	3.05	3.59	39.8	9.6	62.8	22.6
2.8	1.25	23.6	82.6	2.50	2.85	3.43	39.8	12.2	57.5	25.1
2.6	1.25	25.5	80.7	2.50	2.65	3.27	39.8	15.3	52.5	28.2
2.4	1.25	25.5	80.7	2.50	2.46	3.11	39.8	19.2	49.9	31.7
2.2	1.25	22.5	83.7	2.50	2.26	2.96	39.8	23.2	48.5	35.2
2.0	1.25	22.3	83.9	2.50	2.06	2.81	39.8	28.7	45.5	38.4
3.0	1.35	23.1	78.1	2.70	3.06	3.65	31.3	8.8	57.0	21.1
2.8	1.35	30.4	75.8	2.70	2.87	3.49	31.3	11.2	52.3	23.5
2.6	1.35	31.6	74.6	2.70	2.68	3.33	31.3	14.0	48.9	26.3
2.4	1.35	30.0	76.2	2.70	2.48	3.17	31.3	17.7	46.5	29.9

注: $W_{\text{C}-\text{C}}=61$ 千卡, $r_{\text{C}-\text{C}}=1.46$ Å; 表中各项能量数值都是绝对值。

键能约为 61 千卡, 因在反应过程中 σ 键未断) 和 $\text{Br}-\text{Br}'$ 键能 (45.2 千卡) 之和减去 W 值 (指绝对值而言), 亦即

$$E = (61 + 45.2) - W = 106.2 - W \quad (17-3)$$

这关系可从图 17-5 中看出, 这 E 亦就是要打断 $\text{Br}'-\text{Br}$ 及 $\text{C}-\text{O}'$ π 键形成原子新组合时所需加入的能量, 或这种新组合和原来分子能量的相差. 在最低能峰时的 E 就是活化能.

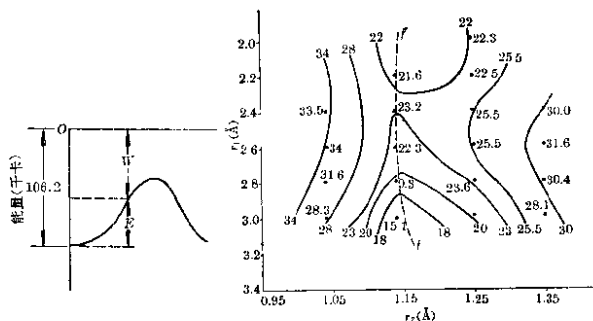


图 17-5

图 17-6

所以我们亦可用 E 值对不同 r_1 及 r_2 的数值作出能量图. 把不同的 r_1 及 r_2 的 E 表示在图上后, 然后把等能量 E 的各点连成一曲线, 即为能量等高线 (如 20 千卡的等高线; 21 千卡的等高线等等), 再由此求出能谷及最低能峰.

今将 $\text{C} \equiv \text{C} + \text{Br}_2$ 反应中, 各种 r_1 及 r_2 值时的已经算出的 E 及 W 值 (计算方法在下面再讨论) 列于表 17-1 中的第三及第四栏. 并把由 r_1 、 r_2 和 E 所作的能面图绘在图 17-6 上.

从图 17-6 中的能量等高线 (如图中表明 34 字样的曲线即表示在线上 r_1 、 r_2 位置时 E 都是 34 千卡) 的分布, 可以看出虚线 ff' 处即是能量最低的区域, 即能谷所在. 反应分子在反应过程中, 它们的核距必沿 ff' 的方向而改变. 沿 ff' 线上各处的能量 E

亦是不同的，此能谷上的相对能峰是在 $r_1=2.4 \text{ \AA}$ 及 $r_2=1.14 \text{ \AA}$ 处，它的 E 有 23.2 千卡的数值。这就是我们所要找寻的最低能峰（比它周围的高峰都较低），所以我们就从此知道这反应的活化能是 23.2 千卡/克分子。

17-1b 势能 W 的计算

现在来看如何计算 E 或 W 。用海特勒-伦敦法处理 H_2 时，电子结合能 $W=2E_H+Q+J$ 。若以 H 原子的能量作为零，则电子结合能（若不考虑零点能）即是势能，它只包括库伦积分 Q 及交换积分 J 。对于任何其他分子亦是这样，其势能（相对于原子来说） W 亦可用下式表示：

$$W=Q-J \quad (17-4)$$

只要知道 Q 及 J ，就可求得 W 。因为多电子体系的复杂性，计算 Q 及 J 是非常困难的，故常用半经验的近似法求之。从 H_2 分子及某些其他简单分子的计算，发现 Q 项能量约占 W 的 14% 左右， J 项占 86% 左右。因而我们就近似地假定任何二个原子（如 i 原子及 j 原子）互相作用时

$$Q_{ij}=0.14W_{ij} \quad (17-5)$$

W_{ij} 是 i, j 二原子的结合能。因为库伦积分 Q 主要是原子间的静电作用能，各原子间静电作用能的总和即是整个分子的库伦积分 Q 。所以

$$Q=\sum Q_{ij}=0.14\sum W_{ij} \quad (17-6)$$

对于我们所研究的体系具体地说，整个体系包括 C, C', Br 及 Br' 四个原子间的相互作用： $C-C', Br-Br', C-Br, C'-Br'$ （其作用与 $C-Br$ 一样）， $C'-Br$ 和 $C-Br'$ （其作用与 $C'-Br$ 一样）。若这些原子互相结合时的结合能各用 $W_{C-C'}, W_{Br-Br'}, W_{C-Br}, W_{C'-Br'}$ （大小等于 W_{C-Br} ）、 $W_{C'-Br}$ 及 $W_{C-Br'}$ （它等于 $W_{C'-Br}$ ）表示之，则整个体系的库伦积分 Q 为：

$$Q=0.14[W_{C-C'}+W_{Br-Br'}+2W_{C-Br}+2W_{C'-Br'}] \quad (17-7)$$

若能知道括弧内各项数值即可求得 Q 。现在把括弧内各项之和用

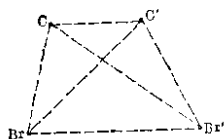


图 17-7

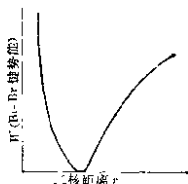


图 17-8

ΣW_{ij} 表示之。则 $Q = 0.14 \Sigma W_{ij}$ ，将此代入式(17-4)，整个体系的势能或结合能 W 则为：

$$W = 0.14 \Sigma W_{ij} + J \quad (17-8)$$

J 项能量的求法以后再说，现在先来讨论怎样求得各原子间的 W_{ij} 。

二个原子间的作用能 W_{ij} 当然随着核距而改变。在不同的 r_2 (即 $\frac{1}{2} r_{\text{Br}-\text{Br}'}$) 及不同的 r_1 (C—C' 键与 Br—Br' 键之距离) 下，各种核距如 $r_{\text{C}-\text{Br}}$ 、 $r_{\text{C}-\text{Br}'}$ ，都可根据(17-2)等式算出。相当于这些核距时二原子间的势能 $W_{\text{Br}-\text{Br}'}$ 、 $W_{\text{C}-\text{Br}}$ 、 \dots 等数值可近似地从 Br—Br' 键(或 Br—Br' 分子)，C—Br 键的摩斯势能曲线(见图 17-8)中读出。

我们熟知双原子分子或化学键中的势能相当满意地可用摩斯所提出的势能函数 $W(r)$

$$W(r) = D_e \{1 - e^{-\beta(r-r_e)}\}^2 \quad (17-9)$$

或根据式(17-9)绘出的势能曲线来表示。

其中 D_e 为平衡时的解离能(可说是键能)； r_e 为平衡时的核距(即是键长)。常数 β 是 $\pi \nu_0 \sqrt{\frac{2m_0}{D_e}}$ (ν_0 是机械振动频率， m_0 是折合质量)。所以 D_e 、 r_e 、 \dots 等都是可知的。现在对于 Br—Br' 等只要从它们的势能曲线上直接就可读出不同 r_2 时的势能 $W_{\text{Br}-\text{Br}'}$ 等。这样就可根据式(17-7)求得整个体系之库伦一项能量 Q 。

现在再来求整个体系的交换积分项能量 J 。要注意的是库伦

积分这项能量可以加和,从而求得整个体系的 Q 。但切不能从许多个双原子作用的势能加和起来来求整个体系的 W 。所以不能认为

$$J = 0.86 \sum W_{ij}$$

而 J 项能量近似地可用下式计算:

$$J = 0.86 \sqrt{\frac{1}{2} \{ (W_{Br-C} + W_{Br'-C'} - W_{C-C'} - W_{Br-Br'})^2 + (W_{Br-C} + W_{Br'-C'} - W_{Br-C'} - W_{Br'-C})^2 (W_{C-C'} + W_{Br-Br'} - W_{C-Br'} - W_{C'-Br})^2 \}} \quad (17-10)$$

对于其他四原子作用的反应,均可用如下通式来表示:

$$J = \sqrt{\frac{1}{2} \{ (\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - r_1 - r_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - r_1 - r_2)^2 \}} \quad (17-11)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \dots$ 等为双原子作用时的交换积分一项能量 J_{ij} 。近似地 $\alpha_1 = 0.86W$, \dots (在这里相当于 W_{Br-C}), 以此类推。以上公式是根据量子力学极粗糙的近似方法得到, 实际上是半经验的方程。它的理论根据下面再叙述, 首先说明这公式的应用。

有二对原子(如 $C-C'$ 、 $Br-Br'$)起先是化合的, 又有二对原子(如 $C-Br$ 、 $C'-Br'$) 在反应后是要化合的, 可说这四个键在反应过程中都存在。但又有二对原子(如 $C \sim Br'$ 、 $C' \sim Br$)却始终不化合(见图 17-9), 所以运算时在式(17-11)中的 α, β, γ 前面冠以“+”或“-”符号和它们相呼应, 如图 17-9 所示。

只要化合的交换积分减去不化合的交换积分加以平方, 然后把几种可能的组合加和后除以 2, 再开方, 即得到总的交换积分 J 。双原子的交换积分 $\alpha_1 \dots \beta_1 \dots \gamma_1$ 等可认作是 $0.86W_{ij} \dots$, 而双原子作用的势能 W_{ij} 又可从摩斯势能曲线求出。故知道 W_{ij} , 即可求得 J 及 Q , 再根据式(17-8)求得体系势能 W 。

今对于 $\text{C} \sim \text{C}' + \text{Br}_2$ 反应所求得的 W_{C-Br} 、 $W_{Br-Br'}$ 及 $W_{C-Br'}$ 的数值列于表 17-1 中 8、9、10 栏, 再把它们代入式(17-10)

α_1	α_2	$-\beta_1$	$-\beta_2$
W_{Br-C}	$W_{Br'-C'}$	$-W_{O-O'}$	$-W_{Br-Br'}$
化合	化合	不化合	不化合

α_1	α_2	$-\gamma_1$	$-\gamma_2$
W_{Br-C}	$W_{Br'-O'}$	$-W_{Br-O'}$	$-W_{Br'-C}$
化合	化合	不化合	不化合

β_1	β_2	γ_1	$-\gamma_2$
$W_{O-O'}$	$W_{Br-Br'}$	$-W_{O-Br'}$	$-W_{O'-Br}$
化合	化合	不化合	不化合

$\bullet C \quad C'$
 $Br \quad Br'$

图 17-9

求得 J 值列在 11 栏。根据式(17-7)求得的 Q 值列于最末一栏。

有了 Q 及 J 就可算出总势能 W (表中第 4 栏) 或能量 E' 值 ($E=106.2-W$)。再根据 E 和 r_1 及 r_2 的关系作图, 求出能谷 ff' 线及最低能峰, 即活化能为 23.2 千卡, 这些前面都已说过, 不再重复。

17-2 四电子问题

现再来讨论上述求体系总 J 积分一项能量公式(17-11)的理论根据。 >C=C< 加 Br_2 的反应, 根据电子配对法来说, 是一个四电子的问题。反应前二个 C 原子上的二个电子互相配对(π 键),

二个 Br 原子上的电子亦配对(成 Br_2 分子)。反应后,二个 C 原子上的二个电子与二个 Br 原子上的二个电子分别配对而成二个 C—Br 键。在过渡状态则这二种配对方式都有可能。现以 a 、 b 、 c 、 d 分别表示 Br、Br'、C'、C 或其他任何四个原子。例如反应前的组合(即二个键)是 $a-b$ 、 $c-d$ 。这样组合的体系的波函数用 ψ_A (或 $\psi_{ab,cd}$)表示之。反应后的组合(即化学键)是 $a-d$ 及 $b-c$, 这样组合时整个体系的波函数用 ψ_B (或 $\psi_{ad,bc}$)表示之。在反应过程中,二种成分都有。亦即当 a 、 b 、 c 、 d 四原子互相靠近时,整个体系的状态 ψ 可用 ψ_A 及 ψ_B 的线性组合而成,即

$$\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B \quad \text{或} \quad \psi = C_1\psi_{ab,cd} + C_2\psi_{ad,bc} \quad (17-12)$$

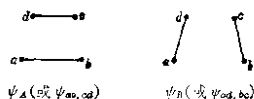


图 17-10

以此作为变分函数,代入能量公式(17-13)

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (17-13)$$

利用变分法求体系的 E 及参数 C_1 及 C_2 。就可得到如下的长期方程[与 § 6-2 中的式(6-25)及(6-26)完全相同]

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}E & H_{AB} - S_{AB}E \\ H_{AB} - S_{AB}E & H_{BB} - S_{BB}E \end{vmatrix} = 0 \quad (17-14)$$

$$\text{或} \quad (H_{AA} - S_{AA}E)(H_{BB} - S_{BB}E) - (H_{AB} - S_{AB}E)^2 = 0 \quad (17-15)$$

$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau$, 根据计算已知

$$\begin{aligned} H_{AA} &= 4Q + 4[(ab) + (cd)] - 2[(ad) + (bc) + (ac) + (bd)] \\ &= 4Q + 4[\alpha_1 + \alpha_2] - 2[\beta_1 + \beta_2 + r_1 + r_2] \end{aligned} \quad (17-16)$$

Q 为体系的库伦积分。 (ab) 表示 a 和 b 原子间作用的交换积分 J_{ab} , 用 α_1 表示之, (cd) 表示 c 和 d 原子间的交换积分 J_{cd} , 用 α_2

表示之。(ad)是a、d原子间的交换积分,用 β_1 表示之,……类推.

长期方程中的 $H_{BB} = \int \psi_B H \psi_B d\tau$, 根据计算已知

$$\begin{aligned} H_{BB} &= 4Q + 4[(ad) + (bc)] - 2[(ab) + (cd) + (ac) + (bd)] \\ &= 4Q + 4[\beta_1 + \beta_2] - 2[\alpha_1 + \alpha_2 + r_1 + r_2] \end{aligned} \quad (17-17)$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \psi_A H \psi_B d\tau = -2Q + 4[(ac) + (bd)] \\ &\quad - 2[(ab) + (ad) + (bc) + (cd)] \\ &= -2Q + 4[r_1 + r_2] - 2[\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2] \end{aligned} \quad (17-18)$$

已知

$$\left. \begin{aligned} S_{AA} &= \int \psi_A \psi_A d\tau = 4 \\ S_{BB} &= \int \psi_B \psi_B d\tau = 4 \\ S_{AB} &= \int \psi_A \psi_B d\tau = 2 \end{aligned} \right\} \quad (17-19)$$

将这些数值代入长期方程式(17-15), 得到:

$$F^2 - (\alpha + \beta + \gamma)F - \frac{3}{4}(\alpha + \beta - \gamma)^2 + 3\alpha\beta = 0 \quad (17-20)$$

其中 F 为: $F = E - Q + \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2 + \gamma_1 + \gamma_2)$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 + \alpha_2 \\ \beta &= \beta_1 + \beta_2 \\ \gamma &= \gamma_1 + \gamma_2 \end{aligned} \right\} \quad (17-21)$$

解出此方程, 得:

$$F = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha + \beta + \gamma)^2 + 3(\alpha + \beta - \gamma)^2 - 12\alpha\beta} \quad (17-22)$$

或

$$E = Q \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \alpha\gamma - \beta\gamma} \quad (17-23)$$

这二个答案中以下面一个为较稳定的状态.

$$E = Q - \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \alpha\gamma - \beta\gamma} \quad (17-24)$$

把它转化一下, 得到:

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2} \{(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2\}} \quad (17-25)$$

或

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2} \{(\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\gamma_1 + \gamma_2 - \alpha_1 - \alpha_2)^2\}}$$

或

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2} \{(\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2\}} \quad (17-26)$$

因为总能量 E 为库伦积分 Q 及交换积分 J 之和, 即

$$E \textcircled{1} = Q + J \quad (17-27)$$

故体系中总的交换积分绝对值为:

$$J = \sqrt{\frac{1}{2} \{(\alpha_1 + \alpha_2 - \beta_1 - \beta_2)^2 + (\alpha_1 + \alpha_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2 - \gamma_1 - \gamma_2)^2\}}$$

这就是上面用来计算活化能的式(17-11)。

为什么上面所说的 H_{AA} 、 H_{BB} 、 H_{AB} 、…等积分会有那样的数值(即它们与 α_1 或 (ab) …等的关系)? 这主要根据伦敦等对四电子的 H_4 体系的研究结果。要知道 H_{AB} (即 $\int \psi_A H \psi_B d\tau$) 的数值当先知道 ψ_A (即 $\psi_{ab, ca}$) 及 ψ_B (即 $\psi_{ab, ba}$) 这二种二个键组合的状态函数。

对这种很多种可能的电子配对问题, 不仅要写出每一电子的轨道函数, 尚须写出每电子的自旋函数。总之需写出它们的完全函数。例如 a 、 b 、 c 、 d 为四个氢原子, 原子 a 有电子(1), 其轨道函数为 a , 电子自旋函数为 α (代表自旋量子数 $m_s = +\frac{1}{2}$, 注意这里

① 在这里亦以原子的能量作为零, 用作参考标准, 故这里的 E 即是式(18-4)中的 W 。

的 α 不是上面所说的 α , 上面的 α 表示交换积分, 从这里起, 交换积分都用 $(a\bar{b})$ 、 $(b\bar{c})$... 等来表示). 则电子(1)的完全波函数为 $a\alpha(1)$. 若 b 原子有电子(2), 轨道函数为 b , 自旋函数为 $\beta(m_s = -\frac{1}{2})$, 则完全波函数为 $b\beta(2)$, 余类推.

显然在整个体系的波函数中可包括 $a\alpha(1)b\beta(2)c\alpha(3)d\beta(4)$, $a\alpha(2)b\beta(1)c\alpha(3)d\beta(4)$, $a\alpha(1)b\beta(2)c\alpha(4)d\beta(3)$, ..., 在这些项中没有未配对电子(二个 $m_s = \frac{1}{2}$, 其余二个为 $m_s = -\frac{1}{2}$). 只是电子交换一下. 由这些项可组成一个四个 H 原子在一起的波函数 ϕ_1 , 即

$$\begin{aligned} \phi_1 = & a\alpha(1)b\beta(2)c\alpha(3)d\beta(4) - a\alpha(2)b\beta(1)c\alpha(3)d\beta(4) \\ & - a\alpha(1)b\beta(2)c\alpha(4)d\beta(3) + \dots \end{aligned} \quad (17-28) \textcircled{1}$$

其中各项的通式是 $a\alpha$ 、 $b\beta$ 、 $c\alpha$ 、 $d\beta$, 只是电子交换而已. ϕ_1 的各项可用如下行列式来表示:

$$\phi_1 = \left(\frac{1}{4!}\right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} a\alpha(1) & b\beta(1) & c\alpha(1) & d\beta(1) \\ a\alpha(2) & b\beta(2) & c\alpha(2) & d\beta(2) \\ a\alpha(3) & b\beta(3) & c\alpha(3) & d\beta(3) \\ a\alpha(4) & b\beta(4) & c\alpha(4) & d\beta(4) \end{vmatrix} \quad (17-29a)$$

或用

$$\phi_1 = (a\alpha, b\beta, c\alpha, d\beta) \left(\left(\frac{1}{4!}\right)^{\frac{1}{2}} \text{省去不写} \right) \quad (17-29b)$$

表示这行列式.

当然亦可由 $a\beta$ 、 $b\alpha$ 、 $c\alpha$ 、 $d\beta$ 这样次序(与上面 $a\alpha$ 、 $b\beta$ 、 $c\alpha$ 、 $d\beta$ 次序只 a 、 b 原子上的电子自旋改变一下)的各项如 $a\beta(1)b\alpha(2)c\alpha(3)d\beta(4)$, $a\beta(2)b\alpha(1)c\alpha(3)d\beta(4)$... 构成波函数 ϕ_2 :

$$\phi_2 = (a\beta, b\alpha, c\alpha, d\beta) \quad (17-30)$$

ϕ_2 亦是和 ϕ_1 类似的行列式.

① 各项 + 或 - 号的选择就是要满足泡利原理(参见 § 6-5 节), 即当电子交换一次后可使 ϕ_1 改变符号.

此外, 还可由 $a\beta$ 、 $b\alpha$ 、 $c\beta$ 、 $d\alpha$ 这样次序的各项如 $a\beta(1)b\alpha(2)c\beta(3)d\alpha(4)\cdots$ 构成波函数 ϕ_3 及由 $a\alpha$ 、 $b\beta$ 、 $c\beta$ 、 $d\alpha$ 这样次序构成的波函数 ϕ_4 , 即

$$\phi_3 = (a\beta, b\alpha, c\beta, d\alpha) \quad (17-31)$$

$$\phi_4 = (a\alpha, b\beta, c\beta, d\alpha) \quad (17-32)$$

此外, 还有二种可能: 即由 $a\alpha$ 、 $b\alpha$ 、 $c\beta$ 、 $d\beta$ 这样次序构成的波函数 ϕ_5 及由 $a\beta$ 、 $b\beta$ 、 $c\alpha$ 、 $d\alpha$ 这样次序构成的波函数 ϕ_6 , 即

$$\phi_5 = (a\alpha, b\alpha, c\beta, d\beta) \quad (17-33)$$

$$\phi_6 = (a\beta, b\beta, c\alpha, d\alpha) \quad (17-34)$$

ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 ϕ_4 四函数有一共同点是 a 、 b 二原子的电子自旋相反(其中一个为 α , 一个为 β); 并且 c 、 d 二原子的电子自旋亦相反. 这样都可符合同时形成 $a-b$ 键 (a 、 b 上二电子配对) 及 $c-d$ 键 (c 、 d 上二电子配对) 的条件. 所以可由 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 及 ϕ_4 四函数构成 $\psi_{ab,cd}$ (或 ψ_A), 亦即代表 $a-b$ 、 $c-d$ 这样二键组合形式时整个体系(包括四个 H 原子)的波函数可用它们的线性组合来表示, 即

$$\psi_A \text{ (或 } \psi_{ab,cd}) = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 \quad (17-35)$$

此外, ϕ_5 、 ϕ_6 、 ϕ_1 、 ϕ_3 四函数亦有一共同点是 a 、 d 二原子的电子自旋相反(如 $a\alpha$ 、 $d\beta$ 或 $a\beta$ 、 $d\alpha$), 同时 b 、 c 二原子的电子自旋亦相反. 因而它们亦符合 a 、 d 上电子配对及 b 、 c 上电子配对的条件, 代表同时有 $a-d$ 及 $b-c$ 二键的整个体系的波函数 $\psi_{ad,bc}$ (或 ψ_B) 亦可由它们线性组合而成, 即

$$\psi_B \text{ (或 } \psi_{ad,bc}) = C_1\phi_1 + C_3\phi_3 + C_5\phi_5 + C_6\phi_6 \quad (17-36)$$

现在只要求出 C_1 、 C_2 、 \cdots 等系数即可知道 ψ_A 及 ψ_B .

根据泡利原理, 整个体系的完全波函数必须是反对称的(参见 § 6-5). 亦即其中二个电子互相对调时, ψ 便要改变符号, 即 $\psi(\text{对调后}) = -\psi(\text{对调前})$.

我们将 a 、 b 上的二个电子对调一下, 即将 a 上的 $\alpha(1)$ 换以 $\beta(2)$, b 上的 $\beta(2)$ 换以 $\alpha(1)$. 这样的结果一方面是 ϕ_1 变作 ϕ_2 ,

ϕ_2 变作 ϕ_1 , 同时 ϕ_3 变作 ϕ_4 , ϕ_4 变作 ϕ_3 [这些可从 $\phi_1\phi_2\phi_3\phi_4$ 的行列式(17-29)看出]. 另一方面, 根据泡利原理, ψ_A 应改变符号, 即由原来的式(17-35)改变为:

$$\psi_A = -C_1\phi_2 - C_2\phi_1 - C_3\phi_4 - C_4\phi_3 \quad (17-37)$$

同样地我们若将 c, d 上的二电子对调一下, 这时 ϕ_1 变作 ϕ_4 , ϕ_4 变成 ϕ_1 , ϕ_2 变成 ϕ_3 , ϕ_3 变成 ϕ_2 , 亦即 ψ_A 中的 ϕ_1, ϕ_4 的位置发生对调, ϕ_2, ϕ_3 的位置发生对调. 同时 ψ_A 改变为负号, 即

$$\psi_A = -C_1\phi_4 - C_2\phi_3 - C_3\phi_2 - C_4\phi_1 \quad (17-38)$$

把这三个 ψ_A 式比较一下, 立刻可以看出同时要使这三式都成立的条件只有

$$C_1 = -C_2 - C_4 = C_3 \quad (17-39)$$

因而原来的 ψ_A 式就可写成:

$$\psi_A = C_1(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \quad (17-40)$$

再从归一化条件 $\int \psi_A^2 d\tau = 1$, 把此式代入, 求得 $C_1 = \frac{1}{2}$, 故

$$\psi_A (\text{或 } \psi_{ab, cd}) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \quad (17-41)$$

用同样的方法亦可求式(17-36)中的系数:

$$C_1 = C_3 = -C_5 = -C_6 = \frac{1}{2}$$

即

$$\psi_B (\text{或 } \psi_{ad, bc}) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_5 + \phi_3 - \phi_6) \quad (17-42)$$

有了 ψ_A 及 ψ_B , 整个体系的波函数 ψ 就以它们的线性组合来构成. 这在上面已经说过, 不再重复. 以上一段只是说明 ψ_A 及 ψ_B 是如何组成的.

H_{AA} 、 H_{BB} 及 H_{AB} 的计算: 在上面说过要解决四原子体系的问题, 必须解决上述长期方程式(17-15)并需用已知的 H_{AA} 、 H_{BB} 及 H_{AB} 等代入. 由已知的式(17-41)和(17-42)则可求出 H_{AA} 、 H_{BB} 及 H_{AB} .

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \int \psi_A H \psi_A d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) H (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) d\tau \\
&= H_{11} + H_{22} + H_{33} + H_{44} - 2H_{12} + 2H_{13} \\
&\quad - 2H_{14} - 2H_{23} + 2H_{24} - 2H_{34} \quad (17-43)
\end{aligned}$$

(为简单起见, 不把常数 $\frac{1}{4}$ 写入.) 同样方法可知:

$$\begin{aligned}
H_{BB} &= \int \psi_B H \psi_B d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_1 - \phi_5 + \phi_3 - \phi_6) H (\phi_1 - \phi_5 + \phi_3 - \phi_6) d\tau \\
&= H_{11} + H_{33} + H_{55} + H_{66} - 2H_{15} + 2H_{13} - 2H_{16} \\
&\quad - 2H_{35} + 2H_{56} - 2H_{36} \quad (17-44)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \int \psi_A H \psi_B d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) H (\phi_1 - \phi_5 + \phi_3 - \phi_6) d\tau \\
&= H_{11} - H_{15} + H_{13} + \dots \quad (17-45)
\end{aligned}$$

余下的问题就是计算 H_{11} 、 H_{22} 、 H_{12} 、 \dots 等.

计算 H_{11} 、 H_{12} 、 \dots 等的方法与 § 10-10 中所述的方法完全类似, 例如 H_{11}

$$H_{11} = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau$$

其中 ϕ_1 及 ϕ_2 都可用如下行列式表示, 如:

$$\phi_1 = \{a\alpha, b\beta, c\alpha, d\beta\} = \{(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4\}$$

$$\phi_2 = \{a\alpha, b\alpha, c\beta, d\beta\} = \{(a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\beta)_3(d\beta)_4\}$$

实际上每行列展开即包括 24 项, ϕ_1 中就有 $(a\alpha)_1(b\beta)_2(c\alpha)_3(d\beta)_4$, $(a\alpha)_2(b\beta)_1(c\alpha)_3(d\beta)_4$, $(a\alpha)_1(b\beta)_2(d\beta)_3(c\alpha)_4 \dots$ 各项, 例如

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \frac{1}{4!} \{ (a\alpha)_1(b\alpha)_2(c\beta)_3(d\beta)_4 - (b\alpha)_1(a\alpha)_2(c\beta)_3(d\beta)_4 \\
&\quad + \dots + (b\alpha)_1(c\beta)_2(a\alpha)_3(d\beta)_4 + \dots \}
\end{aligned}$$

第二项起各项都可由第一项转换而成, 将电子 (1) 与 (2) 位置交换

一下 (1、2、3、4 位脚即表示电子所在) 即成第二项, 将电子 (1)、(2) 交换后又将电子 (2)、(3) 交换即成第三项。电子交换一次, 这项加一负号, 故第二项是负。电子交换二次, 这项加一个正号。总之凡电子交换一次, 改变一次符号, 这是符合行列式规则的。亦是泡利原理所要求的 (参见 § 6-5)。

$$\begin{aligned}
 H_{51} &= \int \phi_1 H \phi_1 d\tau \\
 &= \int \{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \} H \{ (a\alpha)_1 (b\beta)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 \} d\tau
 \end{aligned}
 \tag{17-46}$$

将这公式展开就有 24×24 项。不过多数项次为零, 凡是 H 前后的自旋函数不完全相同的项次必等于零。例如:

$$\begin{aligned}
 &\int (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 H (b\beta)_1 (a\alpha)_2 (c\alpha)_3 (d\beta)_4 d\tau \\
 &= \int a_1 b_2 c_3 d_4 H b_1 a_2 c_3 d_4 d\tau \int (\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \beta_4) (\beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_4) d\omega \\
 &= \int a b c d H b a c d d\tau \int \alpha_1 \beta_1 d\omega_1 \int \alpha_2^2 d\omega_2 \int \beta_3 \alpha_3 d\omega_3 \int \beta_4^2 d\omega_4
 \end{aligned}
 \tag{17-47}$$

因为自旋函数是归一化而又正交的, $\int \alpha_1 \beta_1 d\omega_1 = 0$, $\int \beta_3 \alpha_3 d\omega_3 = 0$, 故这一项就是零。所以 H 前后自旋函数的次序稍有不同, 这项就是零。若完全相同, 则自旋部分积分等于 1 (归一化条件)。所以从自旋来看, H_{51} 只能包括如下几项 (交换后自旋部分不变, 亦就是必须使 H 后的自旋部分与 H 前的相同):

$$\begin{aligned}
 H_{51} &= - \int (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 H (a\alpha)_1 (c\alpha)_2 (b\beta)_3 (d\beta)_4 d\tau \\
 &\quad + \int (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 H (a\alpha)_1 (c\alpha)_2 (d\beta)_3 (b\beta)_4 d\tau \\
 &\quad - \int (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 H (c\alpha)_1 (a\alpha)_2 (d\beta)_3 (b\beta)_4 d\tau
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 H (a\alpha)_1 (a\alpha)_2 (b\beta)_3 (d\beta)_4 d\tau \\
& + \dots\dots\dots \\
H_{51} = & - (abcd | H | acbd) + (abcd | H | acdb) \\
& - (abcd | H | cadb) + (abcd | H | cabd) + \dots
\end{aligned}$$

其中

$$(abcd | H | acbd) = \int a_1 b_2 c_3 d_4 H a_1 c_2 b_3 d_4 d\tau$$

以上只是考虑了自旋函数，其实上面 H_{51} 中所剩留的一些项次大多数仍是零。式(17-46b)的各项均可认为由电子交换而成。把 H 前的 $abcd$ 中的 b, c 互易一次，则成为 $acbd$ ，这就是第一项 $(abcd | H | acbd)$ 。若 b, c 交换后，再交换 b, d 一次则成为 $acdb$ ，这就是第二项 $(abcd | H | acdb)$ 。从第十章 § 10-1e 所述可知，凡交换二次及二次以上的各项都是零。这样一来，第三项、第四项等等都是零。 H_{51} 中只剩了第一项不是零。计算结果且知 $(abcd | H | acbd)$ 就是 b, c 二原子间的交换积分 J_{bc} ，故

$$H_{51} = -J_{bc} \quad (17-48)$$

同样的方法可计算

$$\begin{aligned}
H_{35} &= \int \phi_3 H \phi_5 d\tau \\
&= \int \{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \} H \{ (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \} d\tau \\
&= (abcd | H | abcd) - (abcd | H | bacd) \\
&\quad - (abcd | H | abdc) + \dots = Q - J_{ab} - J_{ad} \quad (17-49)
\end{aligned}$$

参见第十章 § 10-1e，可知 $(abcd | H | abcd) = 4E_0 + Q$ ， Q 为库仑积分， $4E_0$ 为 4 个孤立原子的能量。今假定以原先四原子的能量为参考标准来计算体系的能量，即 $4E_0 = 0$ ，故

$$(abcd | H | abcd) = Q$$

利用同样方法可一一计算出 H_{11}, H_{12}, \dots 等而有如下的结果：

$$\left. \begin{array}{lll} H_{11} = Q - J_{aa} - J_{dd} & H_{12} = -J_{ab} & H_{21} = -J_{ba} \\ H_{22} = Q - J_{ad} - J_{bc} & H_{13} = 0 & H_{34} = -J_{ab} \\ H_{33} = Q - J_{ac} - J_{bd} & H_{14} = -J_{cd} & H_{35} = -J_{ac} \\ H_{44} = H_{22} & H_{15} = -J_{bc} & H_{36} = -J_{bc} \\ H_{55} = Q - J_{ab} - J_{cd} & H_{16} = -J_{ad} & H_{45} = -J_{bd} \\ H_{66} = H_{55} & H_{23} = -J_{cd} & H_{46} = -J_{ac} \\ & H_{24} = 0 & H_{54} = 0 \\ & H_{25} = -J_{ac} & \end{array} \right\} \quad (17-50)$$

将式(17-50)代入式(17-43)、(17-44)及(17-45), 得到

$$H_{AA} = 4Q + 4\{J_{ab} + J_{cd}\} - 2\{J_{ac} + J_{ad} + J_{bc} + J_{bd}\} \quad (17-51)$$

或简写为:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= 4Q + 4\{(ab) + (cd)\} - 2\{(ac) + (ad) + (bc) + (bd)\} \\ H_{BB} &= 4Q + 4\{(ad) + (bc)\} \\ &\quad - 2\{(ab) + (ac) + (cd) + (bd)\} \end{aligned} \quad (17-52)$$

$$\begin{aligned} H_{AB} &= -2Q + 4\{(ac) + (bd)\} \\ &\quad - 2\{(ab) + (ad) + (bc) + (cd)\} \end{aligned} \quad (17-53)$$

这些就是上述计算活化能所用到的式(17-16)、(17-17)及(17-18). 在计算 H_{AA} 等时我们已把 ψ_A 等的归一化因子略去. 若同样略去 ψ_A 、 ψ_B 等这些函数的归一化因子, 则

$$S_{AA} = \int \psi_A \psi_A d\tau = \int (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)^2 d\tau = 4$$

$$S_{BB} = \int \psi_B \psi_B d\tau = \int (\phi_1 - \phi_3 + \phi_2 - \phi_4)^2 d\tau = 4$$

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau = \int (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)(\phi_1 - \phi_3 + \phi_2 - \phi_4) d\tau = 2$$

将式(17-19)代入长期方程式(17-15), 函数是否已归一化并不影响能量的计算结果.

17-3 传递系数

从绝对反应速度理论(即过渡状态理论)可以知道反应的比速度 k_r 为:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{Q_+^0}{Q_A^0 \cdot Q_B^0} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (17-54)$$

Q_A^0 及 Q_B^0 为反应物 A 及 B 的配分函数; Q_+^0 为活化络合物的配分函数 (参见化学动力学); E_0 为活化能. 亦可把它写成热力学形式:

$$k_r = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^{++}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{++}}{RT}} \quad (17-55)$$

ΔH^{++} 及 ΔS^{++} 为标准活化焓及标准活化熵的改变, 前者亦相当于过渡状态的势垒或活化能 (图 17-11).

若比速度 k_r 用式 (17-54) 及 (17-55) 表示时, 都有一假定, 即反应分子获得足够的活化能, 而达到过渡状态 C 时, 都能全部地通过过渡区域而转变为生成物分子. 根据经典力学来说这是完全对的. 凡能量超过势垒分子都能穿过势垒而达到终态. 即有百分之百的几率越过势垒. 凡反应分子能量少于势垒, 则完全不能穿过势垒而到达终态. 但根据量子力学来说, 由于微粒的波动性质 (参见第一章), 就是能量比势垒较低的分子或其他微粒亦有一定的几率穿过势垒而到达终态. 而能量即使比势垒 (例如活化能) 较大的分子亦不一定完全越过势垒而到达终态. 亦就是说, 已具备活化能的分子, 或达到过渡状态的分子, 亦有一定数值的几率重新返回初态, 而不能百分之百的越过势垒而转变为生成物. 这种越过过渡状态转变为产物的几率或百分数称为传递系数 K . 因而 k_r 若为平常所表示的比速度, 则真正的比速度 k' 应该是:

$$k' = K k_r \quad (17-56)$$

不过根据 Hirschfelder 及 Wigner 的研究^① 平常大多数反应, 传递系数一般大于 90%, 所以比速度中不考虑 K 值亦无多大误差,

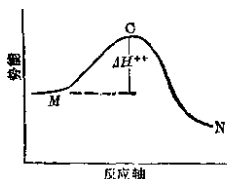


图 17-11

① J. O. Hirschfelder and E. Wigner, J. Chem. Phys. 7, 616 (1939).

但对于某些反应来说,就不能忽视 K 值, K 值甚至可少到 10^{-8} 以上. 这对反应机理的研究及预测阿累尼乌斯频率因素 $Z(k_r = Ze^{-E/RT}$ 中的 Z) 的大小很属重要. 今将一些有关穿过势垒的几率或传递系数的反应分别讨论如下:

17-3a 势垒的穿过

放射性同位素的蜕变, 如钍²³⁸放射 α 而转变成 Th²³⁴, 镭放射 α 而转变为 Rn. 我们熟知这类蜕变为一级反应

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (17-57)$$

比速度 k 实际上与势垒穿过的几率密切联系着. 对于这类放射性同位素来说, α 质粒在原子核内能量 E 可说大于核外. 所以该核有自动蜕变的趋势. 但由于在核内有巨大核力的吸引, 所以有一较大的势垒 V_0 (可说是 α 在核内的位能所构成), 阻止 α 质粒自核内逸出 (参见图 17-12). α 质粒在核内以极大的速度 (约为 10^9

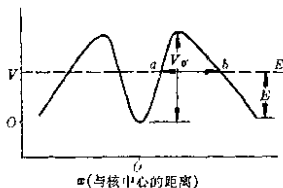


图 17-12

厘米/秒) 运动或振动着. 原子核的半径如钍一般为 10^{-12} 厘米. 因而亦可以说核内 α 质粒对势垒的冲击达每秒 10^{21} 次左右. 虽然核内 α 的能量 E 少于势垒 V_0 , 但根据量子力学仍有一定的几率 P , 逸出核外. 若令 ν 为每秒钟核内 α 质粒冲击势垒的次数, 则单位时间 (秒) 内逸出 α 的总几率为 $P\nu$. 这亦是单位时间内原子核蜕变的百分率数目. 在一级反应中, 比速度 k 的物理意义亦即是单位时间内反应掉分子的百分率 ($k = -\frac{dc}{dt} \times \frac{1}{c} = -\left(\frac{dc}{c}\right) \times \frac{1}{dt}$), 故比速度 k 即是 $P\nu$:

$$k = P\nu \quad (17-58)$$

所以知道了穿过势垒的几率 P , 即可计算蜕变比速度 k 或蜕变半

$$\text{衰期 } t_{\frac{1}{2}} \left(t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.6932}{\lambda} \right).$$

几率 P 的大小,一方面要看 α 质粒的能量 E 及势垒的高度 V_0 (即最大的位能); 另一方面还需看要穿过的势垒厚度 d (即图 17-12 中的 ab 长) 及势垒的形状, 或位能的分布曲线。

为简单起见, 今讨论限于一维空间, α 质粒的薛定谔方程为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} [E - V(x)]\psi = 0 \quad (17-59)$$

此薛定谔方程之是否容易解决, 需看位能 $V(x)$ 是怎样, 最容易解

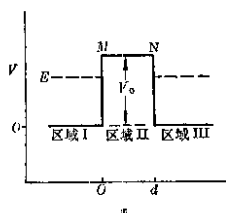


图 17-13

的是假定位能 $V(x)$ 与 x 的关系, 如图 17-13 中所示的形状。约略来说, 当 $x < 0$ 的范围相当于核内, $x > d$ 的区域相当于核外, x 在 $0d$ 之间为核内外交界处, 亦可说分属于二方, α 粒子的总能量用 E 表示。

假定在 $x < 0$ 的区域, $V(x) = 0$, 薛定谔方程的解 ψ 为:

$$\psi = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x} \quad (\text{区域 I}) \quad (17-60)$$

其中

$$\alpha = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} \quad (17-61)$$

第一项的动量 $p_x > 0$ ①, 代表质粒向势垒 MN 前进的波, 第二项代表质粒从势垒反射回来或反射波。

在 $x = 0$ 到 $x = d$ 间的区域, 即在势垒 MN 中的区域 (区域 II), $V(x) = V_0$ (常数), 则上面薛定谔方程的解 ψ 为:

$$\psi = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad (\text{区域 II}) \quad (17-62)$$

其中

$$\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)} \quad (17-63) \textcircled{2}$$

① $\sqrt{2mE} = p_x$.

② 这里 V_0, E 都指绝对值, 否则应该是 $\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E - V_0)}$.

β 可以是实数, 亦可以是虚数.

在 $x > d$ 的区域 (相当于核外), $V(x) = 0$, 故薛定谔方程的解 ψ 为:

$$\psi = A'e^{i\alpha x} + B'e^{-i\alpha x} \quad (17-64)$$

因为在我们所讨论的问题中没有 α 质粒从右方向势垒 MN 前进, 故 $B' = 0$, 亦即

$$\psi = A'e^{i\alpha x} \quad (\text{区域 III}) \quad (17-65)$$

α 质粒从核内 (势垒左方) 逸出核外 (势垒右方) 的几率 P 可用那穿过势垒向右前进波的系数的 $|A'|^2$ 和原始向势垒前进波的系数 $|A|^2$ 的比值表示之, 即

$$P = \frac{|A'|^2}{|A|^2} \quad (17-66)$$

上面三个区域内的波必须符合波的连续性条件, 亦就是在二个区域的交界处它们的 ψ 及一次微分值 ψ' (即 $\frac{d\psi}{dx}$) 必须相等.

在 $x=0$ 处, 即区域 I 及区域 II 的交界处, 二个 ψ 及 ψ' 都须各自相等, 亦即区域 I 的 $\psi(x=0) =$ 区域 II 的 $\psi(x=0)$

区域 I 的 $\psi'(x=0) =$ 区域 II 的 $\psi'(x=0)$

将 $x=0$ 代入式 (17-60) 及 (17-62) 并使二者相等得:

$$\psi(x=0) = A + B = C + D \quad (17-67)$$

再将 $x=0$ 代入式 (17-60) 及 (17-62) 的一次微分 ψ' , 并使二者相等得到:

$$\psi'(x=0) = i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \quad (17-68)$$

解此联立方程得:

$$A = C \left(\frac{i\alpha + \beta}{2i\alpha} \right) + D \left(\frac{i\alpha - \beta}{2i\alpha} \right) \quad (17-69a)$$

$$B = C \left(\frac{i\alpha - \beta}{2i\alpha} \right) + D \left(\frac{i\alpha + \beta}{2i\alpha} \right) \quad (17-69b)$$

同样在 $x=d$ 处 (参见图 17-12) 即区域 II 及区域 III 的交界处, 应该是:

区域 II 的 $\psi(x=d) =$ 区域 III 的 $\psi(x=d)$

区域 II 的 $\psi'(x=d)$ = 区域 III 的 $\psi'(x=d)$
 可将 $x=d$ 代入式(17-62)及(17-64),并使二者相等,得:

$$\psi(x=d) = Ce^{\beta d} + De^{-\beta d} = A'e^{i\alpha d} \quad (17-70)$$

再将 $x=d$ 代入式(17-62)及(17-64) ψ 的微分 ψ' 函数,并使二者相等,得到:

$$\psi'(x=d) = \beta(Ce^{\beta d} - De^{-\beta d}) = i\alpha A'e^{i\alpha d} \quad (17-71)$$

解此二联立方程得:

$$C = A' \left(\frac{\beta + i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha - \beta)d} \quad (17-72a)$$

$$D = A' \left(\frac{\beta - i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha + \beta)d} \quad (17-72b)$$

将此 C 及 D 值代入式(17-69),得:

$$\begin{aligned} A &= A' \left\{ \frac{\beta^2 + 2i\alpha\beta - \alpha^2}{4i\alpha\beta} e^{(i\alpha - \beta)d} + \frac{\alpha^2 + 2i\alpha\beta - \beta^2}{4i\alpha\beta} e^{(i\alpha + \beta)d} \right\} \\ &= \frac{A'e^{i\alpha d}}{4i\alpha\beta} \{ 4i\alpha\beta \cos h\beta d + 2(\alpha^2 - \beta^2) \sin h\beta d \} \end{aligned} \quad (17-73)$$

$$|A|^2 = |A'|^2 \left\{ \cos h^2\beta d + \frac{(\alpha^2 - \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \sin h^2\beta d \right\} \quad (17-74)$$

故穿过势垒的几率 P 为:

$$P = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{1}{\cos h^2\beta d + \frac{(\alpha^2 - \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \sin h^2\beta d} \quad (17-75)$$

其中 $\cos h\beta d = \frac{1}{2}(e^{\beta d} + e^{-\beta d})$, $\sin h\beta d = \frac{1}{2}(e^{\beta d} - e^{-\beta d})$, 当 $\beta d \gg 1$ 时
 $\left(\beta d = \frac{2\pi d}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)} \right)$, 即当势垒颇高时, $e^{-\beta d}$ 一项相对于 $e^{\beta d}$
 一项就可略去, 则 $\cos h\beta d \cong \frac{1}{2}e^{\beta d} = \sin h\beta d$, 则

$$P = \frac{16\alpha^2\beta^2}{2\alpha^2\beta^2 + \alpha^4 + \beta^4} e^{-2\beta d} \quad (17-76)$$

或

$$P = \frac{16\alpha^2\beta^2}{(\alpha^2 + \beta^2)^2} e^{-\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (17-77)$$

若 α 与 β 相差不大, 上式可近似地写为:

$$P \simeq 4e^{-\frac{4\pi d}{h}\sqrt{2m(V_0-E)}} \quad (17-78)$$

从这关系式可以看出, 除非势垒的厚度 d 极大, α 质粒都有穿过势垒而逸出的一定几率, 这亦是物质波的一个特征. 对于其他微粒的运动亦是如此, 这称为隧道效应. 微粒运动的物质波穿过势垒的情形可用图 17-14 来示意. 现在可根据以上公式来估计一下放射性同位素的蜕变比速度 k 或半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$.

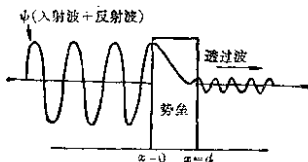


图 17-14

若原子核的半径为 r_0 , α 质粒在核内的振动频率 $\nu \simeq \frac{v}{2r_0}$, v 为平均速度, 我们若假定 α 质粒物质波波长 $\lambda (\lambda = h/mv)$ 数量级等于振动范围 $2r_0$, 则

$$\nu \simeq \frac{h}{4mr_0^2} \quad (17-79)$$

r_0 可利用 $r_0 = 2 \times 10^{-13} Z^{1/3}$ 厘米一·式加以估计. 例如对于铀核来说, $r_0 \simeq 10^{-12}$ 厘米, 则 $\nu \simeq 10^{21}$, 将此 ν 值代入式(17-58), 得:

$$k \simeq 10^{21} P \quad (17-80)$$

对铀核, 已知 $V_0 - E = 12$ 百万电子伏特, 而势垒厚度 d 约为 3×10^{-12} 厘米, α 质粒的 $m = 6.4 \times 10^{-24}$ 克, 1 电子·伏特 $= 1.6 \times 10^{-13}$ 尔格, 将此等数值代入式(17-78), 得:

$$P \simeq 4e^{-\frac{4\pi d}{h}\sqrt{2m(V_0-E)}} \simeq 4e^{-90} \quad (17-81)$$

故蜕变比速度 $k \simeq 4 \times 10^{21} \times e^{-90} = 4 \times 10^{21} \times 10^{-39}$ /秒,

$$k \simeq 4 \times 10^{-17} \text{ 每秒} \simeq 10^{-10} \text{ 每年}$$

或半衰期

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\hbar} \simeq \frac{0.693}{10^{-10}} \simeq 7 \times 10^9 \text{ 年.}$$

其数量级与实验值 4.515×10^9 年是符合的。

以上所推导的几率公式对核蜕变来说，显然有二个近似而非完全正确的假定。第一是核内及核外的势能并不相等。若假定区域 I (即核内) 的势能 $V(x) = 0$ ，则区域 III (核外) 的势能可以假定是常数 u 而不应假定 $V(x) = 0$ 。故严格说来区域 III 的 ψ 应是：

$$\psi = A'e^{i\alpha'x} \quad (17-82)$$

$$\alpha' = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(u-E)} \quad (17-83)$$

而不是 $\psi = A'e^{i\alpha x} \left(\alpha - \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2mE} \right)$ 。以后的推导过程并无多大差别。只结果稍有差别， P 为：

$$P = \frac{16\alpha\alpha'}{(\alpha + \alpha')^2 + \left(\beta - \frac{\alpha\alpha'}{\beta} \right)^2} e^{-\frac{4\pi d}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}} \quad (17-84)$$

若核内外的势能相等，即 $V(x) = 0$ ， $\alpha' = \alpha$ ，则上式即可转化为：

$$P = \frac{16\alpha^2\beta^2}{(\alpha^2 + \beta^2)^2} e^{-\frac{4\pi d}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}}$$

此即上面所推导的式(17-77)。

第二，上面的推导所应用的 ψ 是假定薛定谔方程中的势能 V 是方形的。而实际上 V 与 x 的关系应如图 17-15 中所示的形状。对于这样的势能可应用 WKB 近似法 (Wentzel, Kramers 及 Brillouin 三作者倡议的方法) 解决薛定谔方程，其 ψ 有如下的形式① (当 $V > E$ 时)：

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2m(E-V)}} \left\{ A e^{\int_{x_0}^x \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)} dx} + B e^{-\int_{x_0}^x \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)} dx} \right\} \quad (17-85)$$

嗣后，推导物质波穿透势垒的几率 P 之方法就和上面所述的过程相仿。结果得到 P 为 (参见图 17-15)：

① Bohm, Quantum Theory (1951)。

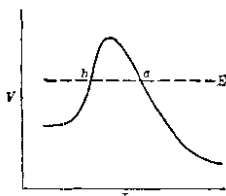


图 17-15

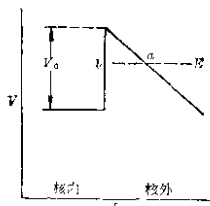


图 17-16

$$P \cong e^{-\frac{1}{\hbar} \int_b^a \sqrt{2m(V(x) - E)} dx} \quad (17-86)$$

对于放射性同位素核蜕变, Gamow^① 曾假定势场 $V(x)$ 为:

当 $x > b$

$$V(x) = \frac{2e(Z-2)e}{x} \quad (17-87)$$

其中 $2e$ 为 α 质粒电荷; $(Z-2)e$ 为原子核中除了一个 α 外的剩余电荷. 式(17-87)即表示核外的库仑斥力所引起势能. Gamow 应用此假定曾推导得到如下关系式:

$$P \cong e^{-\frac{8\pi e^2}{3\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (17-88)$$

d 为势垒厚度 ba , 因而蜕变比速度 k 为:

$$k = \nu e^{-\frac{8\pi e^2}{3\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (17-89)$$

对于各种原子核来说, 势垒的最大高度 V_0 相差不大(见图17-16), 而各核 α 的能量 E 则相差颇大. 从式(17-89)可以看出有较大 E 值的原子核, 亦有较大的蜕变比速度或较短的半衰期. 这可约略说明 Geiger Nuttall 所得的实验规律:

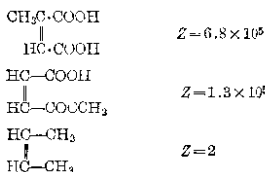
$$\log r = a \log k + b \quad (17-90)$$

r 是各种原子核所辐射的 α 的射程, 它的大小亦可衡量 α 质粒能量 E 的大小. α 射程 r 越大的同位素有较大的比速度 k 及较短的半衰期. a 及 b 是常数, b 值对铀系、钍系及锕系稍有不同, 而 a 值则为相同.

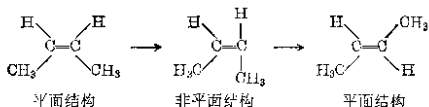
^① Gamow, Z. physik 51, 204(1928).

17-3b 单重态-三重态间转移反应的几率

有一类顺位-反位异构化反应，其频率常数 Z (即阿累尼乌斯公式 $k = Ze^{-\frac{E}{RT}}$ 中的 Z) 特别低，与一般的一级反应的 Z 值 (约在 10^{12} 秒⁻¹) 相差很大。例如：



这主要由于这类反应的传递系数 K 很低的缘故。顺位-反位异构化作用的机理是：



反应前后，分子相对于双键扭转了 180° 。反应物及生成物均是稳定的平面结构 (位能最低)，活化络合物是由反应物扭转 90° 左右的过渡状态。此过渡状态有较高的位能。

体系能量与扭转角度的关系列于图 17-17 中的 I 线，此即基态分子的能面曲线。若反应物分子处在激发态，例如三重态，即二个

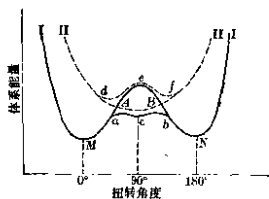


图 17-17

面形，I 能面变成 acb 线的形状，II 能面改变成 def 的线段形状。

亦即这二能面实际并不相交。因此，反应物分子经过这样激态转变为生成物分子时，可说是由 M 点经过过渡状态 acb 而达到 N 点。亦即分子对双键扭转了 180° 度。上述这类 Z 特小的顺位-反位异构化作用就是沿这样过程进行的。所需的活化能即是 acb 势垒的高度(相对于 M 点来说)，一般约为 $20 \sim 25$ 千卡/克分子(正常 Z 值的顺位-反位异构化作用如 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 的异构化活化能约为 40 余千卡)。但按照量子力学来说，并不是能量足够超过势垒的反应分子一定能越过势垒，或经过渡状态而转变为生成物。超越此势垒而转变的几率即用传递系数 K 来表示。这类频率常数 Z 特小的顺位-反位异构化作用的传递系数 K 很小，一般只有 $10^{-7} \sim 10^{-12}$ 。

现在以一较简单的例子来讨论这类二能面相交情形的传递系数的大小。例如现在有一双原子的分子体系，在某一电子状态，其核距 r 和能量 E 之间的关系原为 acb 曲线所示，在另一电子状态，其能面曲线原为 def 所示。由于二电子态的相互作用，二个能面变形并重新组织成二个新的能面，一为 aef ，另一为 dgb (参见图 17-18)。体系从 a 经过 e 而达到 f 的或然率 P ，从下面讨论即可知道

$$P = 1 - e^{-\frac{4\pi^2 e_{12}}{\hbar v |s_1 - s_2|}} \quad (17-91)$$

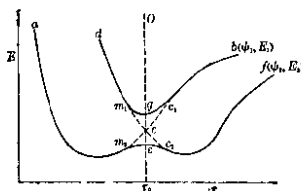


图 17-18

e_{12} 为相当 acb 及 def 二状态的作用能，其大小约为 ce 线段长度所代表的能值。 $|s_1 - s_2|$ 是 acb 、 def 二能面在相交处斜率之差的绝对值； v 是体系经过 e 点处的速度，亦即在相当于 e 处的核距时，

核距改变的速度; \hbar 为普朗克常数. 现来推导这关系.

相当于能面 def 的状态函数用 ϕ_1 表示之. 相当于能面 acb 的状态函数用 ϕ_2 表示之. 由此二状态简并成 ψ_1 及 ψ_2

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (17-92)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (17-93)$$

ψ_1 相当于能面 dgb (或 E_1), ψ_2 相当于能面 aef (或 E_2). 要注意的是在 c_1 右方的 ψ_1 就是原来的 ϕ_2 状态(即 acb), 在 c_2 右方的 ψ_2 就是原来的 ϕ_1 状态(即 def).

若体系自 a 处开始转变, 当核距 r 逐渐增大, 则体系可能经 cc_1 而达到终态 b (即 ψ_1), 亦有可能经过 cc_2 而达到另一终态 f (即 ψ_2). 故最后电子态 ψ 可用 ψ_1 及 ψ_2 的线性组合表示之, 即

$$\psi = A_1(r)\psi_1 + A_2(r)\psi_2 \quad (17-94)$$

ψ_2 的系数 $A_2(r)$ 的平方即表示终态处在 ψ_2 的几率 P , 即

$$P = |A_2(r)|^2 \quad (17-95)$$

系数 $A_2(r)$ 等当然与核距 r 有关. 此处的 $A_2(r)$ 当指在 c_2 右方核距的范围内. 上面已说过在 c_2 右方的 ψ_2 即原来的 ϕ_1 状态. 在 c_1 右方的 ψ_1 即原先的 ϕ_2 状态. 因而终态 ψ 亦可用 ϕ_1 及 ϕ_2 的线性组合来表示,

$$\psi = c_1(t)e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \epsilon_1 t} \phi_1(r) + c_2(t)e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \epsilon_2 t} \phi_2(r) \quad (17-96)$$

因为这种转变的过程并不是稳定态. 所以 ψ 是时间 t 的函数. 因此 ϕ_1 及 ϕ_2 的系数亦包含时间的函数. 而我们熟知相当于包含时间的薛定谔方程的波函数常包含 $e^{2\pi i E t / \hbar}$ 这一部分 (其中 E 是能量), 所以上面 ϕ_1 及 ϕ_2 的系数中亦包含这一部分. ϵ_1 及 ϵ_2 为 ϕ_1 及 ϕ_2 波函数相应的能量.

ψ 既用上式来表示, 体系在以往 (过去的时间用 $t \rightarrow -\infty$ 表示) 处于始态 a (即 ϕ_2 态) (因上面说过能面 acb 相当于 ϕ_2). 亦即 ψ 中的系数 $|c_2(t \rightarrow -\infty)| = 1$, 而 $c_1(t \rightarrow -\infty) = 0$, 所以转变以前的体系状态只包括第二项, 亦即体系纯粹处于 ϕ_2 态. 现在经过转变

后, 在未来(未来的时间用 $t = \infty$ 表示)体系有可能处于 b (即 ϕ_2 或 ψ_1), 亦有可能处于 f (即 ϕ_1 或 ψ_2), 体系处于 f (即 ϕ_1) 的几率 P , 为:

$$P = |c_1(t = \infty)|^2 \quad (17-97)$$

这里的 $|c_1(\infty)|^2$ 正相当于式(17-94)中的 $|A_2(r)|^2$. 现在就是要求出 $c_1(\infty)$ 及 $c_2(\infty)$ 的数值.

包含时间的薛定谔方程为(参见 § 3-2d):

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z, t) \\ + V \cdot \psi(x, y, z, t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (17-98)$$

亦即

$$H\psi(x, y, z, t) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, y, z, t) \quad (17-99)$$

或

$$\left(H - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0 \quad (17-100)$$

将式(17-96)的 ψ 值代入, 得:

$$\left(H - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \{ c_1(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \epsilon_1 t} \phi_1(r) + c_2(t) e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \epsilon_2 t} \phi_2(r) \} = 0 \quad (17-101)$$

要注意的是 ϕ_1 及 ϕ_2 并不是体系真真的波函数, 只有在图 17-17 中, c_1 、 c_2 以右的区域或 m_1 及 m_2 以左的区域才是对的. 显然在 $m_1 c_1$ 及 $m_2 c_2$ 范围内, ψ 既非 ϕ_1 亦非 ϕ_2 . 故体系的真正本征函数是 ψ_1 及 ψ_2 或它们的线性组合, 而相应的本征值即能量 E_1 及 E_2 , 亦即

$$\left. \begin{aligned} H\psi_1 &= E_1\psi_1 \\ H\psi_2 &= E_2\psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (17-102)$$

显然在 $m_1 c_1$ 、 $m_2 c_2$ 范围内, E_1 及 E_2 亦与 ϕ_1 及 ϕ_2 的能量 ϵ_1 及 ϵ_2 不同. 例如在能面相交的核距 r_0 处, ψ_1 的能量 E_1 (即 g 处能量) 相当于 Og 线段, 而 ϕ_1 (相应于 dcc_2 能面) 的能量 ϵ_1 相当于 Oc 线

段。二者相差 gc 线段的能量即为 ϕ_1 及 ϕ_2 二状态的作用能, 今用 ε_{12} 表示之, 则

$$E_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_{12} \quad (17-103)$$

同样 ψ_2 在 e 处的能量 E_2 相当于 Oe 线, 而 ϕ_2 在 c 处的能量为 ε_2 (此处的 ε_2 和 ε_1 相等, 因为 ϕ_1 及 ϕ_2 的能面在 c 处相交), 相当于 Oc 线, 二者亦相差 ε_{12} 的数值 (即 ce 线段长), 故

$$E_2 = \varepsilon_2 + \varepsilon_{12} \quad (17-104)$$

将此二关系的 E_1 及 E_2 值代入 $H\psi_1 = E_1\psi_1$ 及 $H\psi_2 = E_2\psi_2$ 二式,

同时, 再将 $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$ 及 $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$ 代入, 得:

$$H\phi_1 + H\phi_2 = \varepsilon_1\phi_1 + \varepsilon_1\phi_2 - \varepsilon_{12}\phi_1 - \varepsilon_{12}\phi_2 \quad (17-105)$$

$$\begin{aligned} H\phi_1 - H\phi_2 &= \varepsilon_2\phi_1 - \varepsilon_2\phi_2 + \varepsilon_{12}\phi_1 - \varepsilon_{12}\phi_2 \\ &= \varepsilon_1\phi_1 - \varepsilon_1\phi_2 + \varepsilon_{12}\phi_1 - \varepsilon_{12}\phi_2 \end{aligned} \quad (17-106)$$

二式相加或相减, 得到:

$$H\phi_1 = \varepsilon_1\phi_1 - \varepsilon_{12}\phi_2 \quad (17-107)$$

$$H\phi_2 = \varepsilon_1\phi_2 - \varepsilon_{12}\phi_1 \quad (17-108)$$

再将式(17-101)的薛定谔方程运算, 且用这二关系代入, 得:

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial c_1(t)}{\partial t} = c_2(t) \varepsilon_{12} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)t} \quad (17-109)$$

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial c_2(t)}{\partial t} = c_1(t) \varepsilon_{12} e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)t} \quad (17-110)$$

解决此二联立方程, 且应用界面条件 $c_1(-\infty) = 0$, $|c_2(-\infty)| = 1$ (这条件上面已说过), 消去 $c_2(t)$, 得到:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 c_1(t)}{dt^2} + \left\{ \frac{2\pi i}{\hbar} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \frac{1}{\varepsilon_{12}} \frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial t} \right\} \frac{dc_1(t)}{dt} \\ + \left(\frac{2\pi \varepsilon_{12}}{\hbar} \right)^2 c_1(t) = 0 \end{aligned} \quad (17-111)$$

我们假定体系的动能远远超过作用能 ε_{12} , 而原子的运动对 ε_{12} 的影响很微, 而过渡区域很小。可认为在过渡区 $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ 是时间 t 的直线函数, 例如:

$$\frac{2\pi}{h}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - \alpha t \quad (17-112)$$

亦可认为 ε_{12} 与时间无关, 此外 $\phi_1(r)$ 、 $\phi_2(r)$ 当然亦与时间无关, 因而

$$\frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial t} = \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = \frac{\partial \phi_2}{\partial t} = 0$$

因而式(17-111)即为:

$$\frac{d^2 c_1}{dt^2} + i\alpha t \frac{dc_1}{dt} + \left(\frac{2\pi \varepsilon_{12}}{h} \right)^2 c_1 = 0 \quad (17-113)$$

令

$$f = \frac{2\pi \varepsilon_{12}}{h} \quad c_1 = e^{-\frac{\pi i}{h}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)t} u_1 \quad (17-114)$$

则式(17-113)可化为:

$$\frac{d^2 u_1}{dt^2} + \left(f^2 - \frac{i\alpha}{2} + \frac{\alpha^2 t^2}{4} \right) u_1 = 0 \quad (17-115)$$

解此方程, 并用 $c_1(-\infty) = 0$ 的界面条件代入, 得:

$$|c_1(\infty)|^2 = 1 - e^{-2\pi r} \quad (17-116)$$

其中

$$r = \frac{2\pi}{h} \frac{\varepsilon_{12}^2}{\left| \frac{d}{dt} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right|^2} \quad (17-117)$$

因为

$$\frac{d}{dt} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \frac{dr}{dt} \left(\frac{d\varepsilon_1}{dr} - \frac{d\varepsilon_2}{dr} \right) \quad (17-118)$$

今用 v 表示 $\frac{dr}{dt}$, 即体系越过过渡区($r=r_0$)时的速度, 再用 s_1 及 s_2

代表 $\frac{d\varepsilon_1}{dr}$ 及 $\frac{d\varepsilon_2}{dr}$, 它们分别表示在 $r=r_0$ 处左右 ϕ_1 能面 $m_1 v_1$ 的斜率及 ϕ_2 能面 $m_2 v_2$ 的斜率, 因而

$$\left| \frac{d}{dt} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \right| = v(s_1 - s_2) \quad (17-119)$$

故

$$r = \frac{2\pi}{h} \frac{\varepsilon_{12}^2}{v(s_1 - s_2)} \quad (17-120)$$

$$|c_1(t-\infty)|^2 = 1 - e^{-\frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{\hbar^2 (s_1 - s_2)}} \quad (17-121)$$

根据有关式(17-97)的讨论, $|c_1(t-\infty)|$ 即是体系从 a 经过 c 而达到 f 的几率 P , 亦即从始态 a 到终态 f 的传递系数 K , 故

$$K = P = 1 - e^{-\frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{\hbar^2 (s_1 - s_2)}} \quad (17-122)$$

当作用能 ε_{12} 很小时, 上式可近似地化为:

$$K = P = \frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{\hbar^2 |s_1 - s_2|} \quad (17-123)$$

显然, 从始态 a 经过 c 而到达 b 态, 即从下面的能面过渡到上方的能面 (gcb) 的几率 P' 为: $1 - P$ 即

$$P' = e^{-\frac{4\pi^2 \varepsilon_{12}^2}{\hbar^2 |s_1 - s_2|}} \quad (17-124)$$

根据上述公式可知 ψ_1 及 ψ_2 的作用能 ε_{12} (即 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$) 越大, 亦即上下二方能面相距越远, 则要从下方能面飞越到上方能面的几率 P' 就越小, 而留在同一能面 (例如从始态 a 到终态 f) 的几率 P 就越大. 那末考虑互相作用的二个理想能面 (如 $m_1 cc_2$ 及 $m_2 cc_1$) 坡度之差越大, 则有相反的效果.

在 § 7-3 中亦曾说过 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ 这项能量 (即此处的 ε_{12}) 大小要看 ψ_1 及 ψ_2 的对称性. 不论 ψ_1 及 ψ_2 是代表原子轨道或分子轨道都可适用. 若 ψ_1 及 ψ_2 有相同的对称性, 则 ε_{12} 这项能量大, 若 ψ_1 及 ψ_2 的对称性不同, 则 ε_{12} 项能量就小. 在 § 7-5 中又说过分子电子态的对称性可看它们是处于什么状态, 如 $^1\Sigma$, 3H 等等. 若 ψ_1 及 ψ_2 有相同的总自旋量子数 S 或相同的多重性 (即 $2S+1$ 数值) 及相同的轨道运动角动量子数 A ($A=0$ 时为 Σ 态, $A=1$ 时为 H 态), 它们可说有完全相同的对称性.

今考虑作用前的二个电子态 ϕ_1 及 ϕ_2 , 如果它们都是 $^1\Sigma$ 态 ($S=0$, 如二电子自旋相反), 则作用能 ε_{12} 很大 (见图 17-19a), 一般为几千卡, 即上下二个能面相距很远. 要从此能面到另一能面的几率极小, 而留在原有能面 (如从 A 到 B) 的几率极大. 若 ϕ_1 及 ϕ_2 有不同的对称性, 例如 ϕ_1 为 $^1\Sigma$ 态 (二电子自旋相反), 而 ϕ_2 为 3H

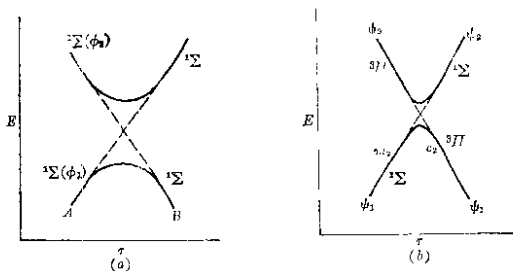


图 17-19 (图中只绘出二能面相交的部分)

态 ($S=1$, 分子中有二个自旋平行的电子), ϕ_1 及 ϕ_2 简并成 ψ_1 及 ψ_2 , 它们的能面如图 17-19b 所示. 此二状态有不同的对称性. ψ_1 在相交处的左方为 $^1\Sigma$, 在右方为 $^3\Pi$; ψ_2 在左方为 $^3\Pi$ 态, 右方为 $^1\Sigma$ 态. 这种不对称状态的 ϵ_{12} 很小 (可少到几卡), 因而从下方能面 (或上方能面) 转移到上方能面 (或下方能面) 的几率极大, 几乎接近于 1. 而始终留在同一能面 (如从 m_2 到 c_2) 的几率极小, 一般常少于 10^{-4} .

总结上面所述, 可知从图 17-19a 中的 A 到 B ($^1\Sigma$ 到 $^1\Sigma$ 态) 的几率很大. 从图 17-19b 中的 m_2 到 c_2 (从 $^1\Sigma$ 到 $^3\Pi$ 态) 的几率很小. 在前一情形的过渡不必改变电子的自旋情况. 而在后一情形, 则需改变状态的多重性, 即需将来自旋相反的二电子转变成自旋平行, 这种几率很小, 好象电子有一趋势要保持原有的自旋情况, 这常称为 Wigner 的自旋守恒规则.

现在再回过头来看那类频率因素 Z 特低的顺位-反位异构化作用, 如 $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$ 的异构化. 我们把图 17-17 的能面示意图的相交部分重绘在图 17-20.

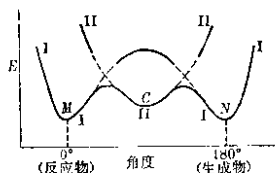


图 17-20

顺位反应物分子中的 π 键中电子是配对的，是单重态。今自位能最低处 M (即始态) 变到过渡状态 O (此处是三重态)，必须把二个配对电子转变为自旋平行。这样从单重态的始态转变为三重态的过渡状态，几率 P_1 很少，一般少于 10^{-4} 。今再自过渡状态 O (即三重态) 转变为反位异构物 N 。此异构物的电子又要完全配对，所以又是单重态。从三重态的过渡状态转变单重性的终态，其几率 P_2 又是很少，一般少于 10^{-4} 。从 M 转变为 N 反应的传递系数 K 为几率 P_1 及 P_2 的乘积，故

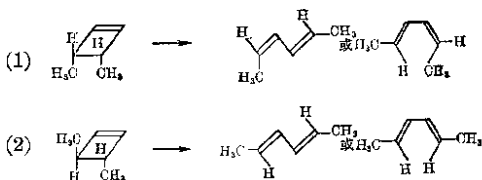
$$K = P_1 \times P_2 \quad (17-125)$$

$$K < 10^{-8}$$

所以这类顺位-反位异构化作用的频率常数 Z (即平常一级反应的频率因素 $10^{12} \times K$) 少于 10^4 秒 $^{-1}$ 。

17-4 分子轨道对称守恒原理

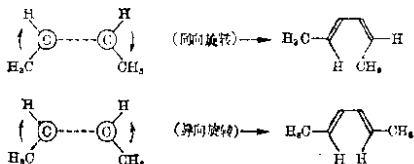
Woodward 及 Hoffmann^① 首先应用分子轨道对称守恒原理来解释及预测某些反应的活性及产物。例如顺式及反式二甲基环丁烯受热时，开环产生如下二种产物：



即以顺式二甲基环丁烯(1)开环反应为例，当 σ 键断裂

① R. B. Woodward and R. Hoffmann, J. A. C. S. **87**, 395, 2406, 2511, 4388, 4389 (1965).

时, 二端 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 可以有同向旋转及逆向旋转二种可能 (如下侧面图所示), 所得的产物也不同。



实验事实是: 加热开环反应是按同向旋转方式进行的, 若用光化学开环, 则按逆向旋转方式进行。

其原因何在? 其原因就在于分子轨道对称性在变化过程中守恒。环丁烯欲断裂的 σ 键 (是 sp^3 杂化轨道构成) 可用图 17-21 表示。

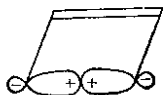


图 17-21

开环后产生的丁二烯, 其分子轨道为:

$$\psi_1 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4$$

ψ_1 、 ψ_2 二轨道上各有 2 电子, ψ_3 、 ψ_4 为空轨道。现来看充满电子的最高轨道 ψ_2 , 其对称性如图 17-22 所示, 分子轨道对称守恒原则可以这样说: 一个 σ 键打开时, 所产生的 p 轨道 (保留未断的 σ 键由原来的 sp^3 改变成 sp^2 , 当然有 p 轨道多出) 必须和产物中充满电子的最高 π 轨道的对称性相同。对于环丁烯, 热裂开环产生丁二

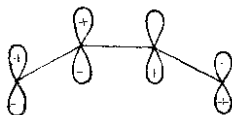


图 17 22

烯, 亦即须和 ψ_2 对称性相同. 比较图 17-21 及图 17-22, 立即可以看出, 只有同向旋转才能符合这个条件.

换言之, 亦可认为上述反应的同向旋转方式在反应过程中保持了一个二旋轴对称性. 轨道可按这样对称性来分类: 同向旋转时, 反应分子的此 σ 及 π^* 轨道 (环丁烯中的 π 键) 是对称的 (用 S 表示) 而反键 σ^* 及成键 π 轨道对此二旋轴来说是反对称的 (用 A 表示). 继续用二旋轴观点来看对称性, 看 ψ 正负端是否恢复原状.

对于产物丁二烯来说, ψ_2 、 ψ_4 是对称的 (今用 ψ_2S 、 ψ_4S 表示之), 而 ψ_1 及 ψ_3 是反对称的 (用 ψ_1A 、 ψ_3A 表示). 显然反应分子的 σ 轨道 (S) 与丁二烯的 $\psi_2(S)$ 关连, $\pi^*(S)$ 与 $\psi_4(S)$ 关连, $\sigma^*(A)$ 与 $\psi_3(A)$ 关连, $\pi(A)$ 与 $\psi_1(A)$ 关连. 这样保持了轨道的对称性, 同时反应分子的基态 $\sigma^2\pi^2$ 产生了产物的基态 $\psi_1^2\psi_2^2$.

反应前后分子轨道的对称性及相互关连更可从图 17-23 看得很清楚.

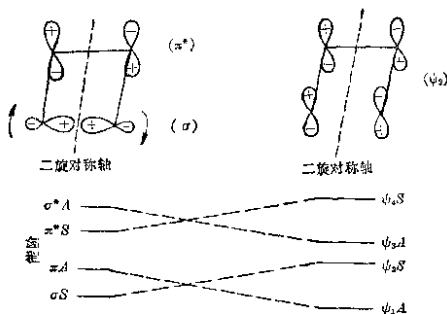


图 17 23

对于逆向旋转, 分子轨道则将保持一个对称面, 分子轨道亦按此对称面来分类: σ 及 π 轨道是对称的 (S), σ^* 及 π^* 是反对称的, 产物分子 ψ_1 及 ψ_3 是对称的 (S), 而 ψ_2 及 ψ_4 是反对称的 (见图 17-24), 所以反应分子 σ 、 π 轨道分别与产物 ψ_1 及 ψ_3 相关, 而 π^* 与 ψ_2 , σ^* 与 ψ_4 相关。结果基态的环丁烯 $\sigma^2\pi^2$ 必将导致激发态分子丁二烯: $\psi_1^2\psi_3^2$ 。这种转变的可能性当然不及同向旋转方式进行有利。

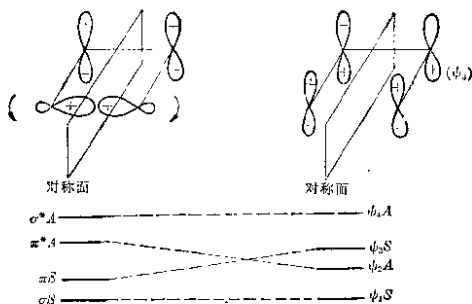


图 17-24

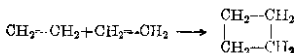
环丁烯如用光化学开环, 则环丁烯先转变为激发态, 第一激发态的电子组合为: $\sigma^2\pi^1\pi^{*1}$, 若按同向旋转方式进行开环反应则必导致激发态丁二烯分子 $\psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$ 的形成, 而按逆向旋转方式进行, 则可产生较为稳定的 $\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2$ 组合, 所以光化学开环常导致逆向旋转方式。对于丁二烯闭环反应, 亦可预测是逆向旋转方式进行, 嗣后亦被实验所证实。

当分子轨道对称守恒原则应用于环己二烯的热裂开环时, 预测的旋转是逆向的, 这和环丁烯不同, 这由于开环产物己三烯的充满电子的最高轨道的对称性 (见图 17-25) 和丁二烯不同。逆向旋转才能使 σ 键断裂后产生的 p 轨道正端朝向与生成物所要求的对称性相符。

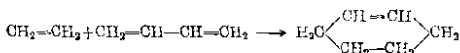


图 17-25

分子轨道对称守恒原则亦可用来预测乙烯热二聚



成环丁烷得率很低,而如下的 Diels-Alder 反应



则可顺利进行。

因为二个分子加成反应时,新形成的分子轨道可认是原先二个分子的分子轨道变形融合而成,一个分子供给能量最低的空轨道,一个供给电子(是能量最高轨道中的电子)及轨道,此二轨道的正端互相重叠,负端互相重叠,这样就形成了新的分子轨道,亦就保持了原有分子轨道的对称性。

今以 Diels-Alder 反应为例(2+4 反应),新的分子轨道可由乙烯的 π 轨道(即能量最高充满电子的轨道)和丁二烯的最低空轨道 ψ_3 构成(图 17-26a),或乙烯的最低空轨道(π^*)和丁二烯的最高满轨道 ψ_2 构成(图 17-26b)。

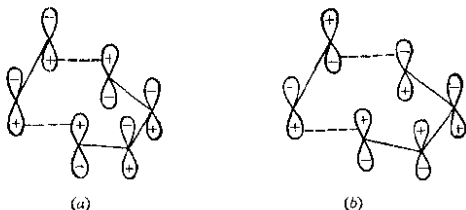


图 17-26

从轨道相关图 17-27 中更可看出这样形成的分子是基态分子, 并符合分子轨道对称守恒原则, 故反应可顺利进行。

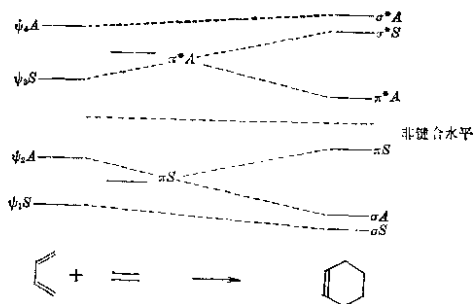


图 17-27

在这里, 分子轨道对称性是相对于对称面而言。

对于乙烯二聚成环丁烷反应, 一个乙烯分子的 π 轨道(能量最高的有电子轨道)和另一乙烯分子的 π^* 轨道(能量最低的空轨道)就无法作这样正端-正端、负端-负端的重迭, 反应就不能顺利进行。

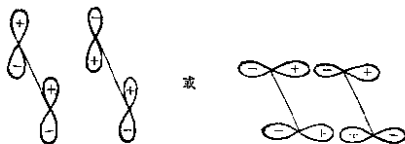


图 17-28

若在光化学聚合中, 一个电子预先激发到 π^* 轨道, 则占有电子的能量最高轨道和空的能量最低轨道都是 π^* 轨道, 二者就能作正-正和负-负重迭, 反应就显然可能。

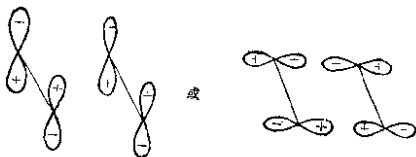


图 17-29

应用分子轨道对称守恒原则,可以证明 $2+2$ 、 $4+4$ 及 $2+6$ 的开环及闭环反应不能用热方法进行而可用光化学方法进行。另一方面, $2+4$ 、 $4+6$ 及 $2+8$ 的开环及闭环反应可在加热时进行而不能用光化学进行。

只考虑 π 电子的最高填充轨道及最低空轨道所描述的分子轨道对称守恒原理,称为前线轨道理论。它把共轭体系中的 π 电子主观地分成内层与外层,设想所谓内层 π 电子相对稳定,只是填充最高能级的 π 电子起作用,显然比较片面。

把反应物和生成物的能阶标示出来,利用对称性把它们相联结,得到上述能量相关图,用来描述分子轨道对称守恒原理,称为能量相关理论。它考虑了始态和终态的能级及联系,相同对称性的连线互相之间不相交,不同对称性的连线相互之间可以相交,这些假设都有量子力学基础。但它没有考虑反应的全过程,得不到定量的活化能概念,并且当多烯烃分子有取代基团时,已失去几何上的对称性,不再存在对称面或对称轴了。而在能量相关理论中,仍然假定这些对称性的存在,颇欠合理。

我国唐放庆发展了分子轨道对称守恒原理。他根据分子在化学反应全过程(不只考虑始态及终态)中的运动图象,把原子间的相互作用以反应坐标的函数来表示,用分子轨道理论导出环化、开环、环加成和 σ 键迁移反应中分子轨道变化的理论计算公式,从而得到了这些反应所遵守的全部经验规律,同时可得到半定量的活化能数值。

以共轭多烯烃环化反应为例,链上碳原子数为 n ,相邻二个碳原子的 p_z 轨道都平行,它们的相互作用能为 β (亦即 β 为 $C-C$

双键中 π 键的键能)。当此分子进行闭环反应时, 二端碳原子及 p_z 轨道将发生旋转(旋转角 ϕ 从 $0 \rightarrow 90^\circ$), 因此链端上 $C=C$ 上作用能由 β 改变为 $\beta \cos \phi$ 。当闭环时二个端碳原子构成 σ 键, 若 $C-C$ 单键的能量为 τ , 则在闭环过程中, 旋转角为 ϕ 时, 如为对旋(逆向旋转) 其作用能为 $\tau(1 - \cos \phi)$, 如为顺旋(同向旋转), 其作用为 $-\tau(1 - \cos \phi)$ (因顺旋导致 p_z 相反符号部分重迭), 这可用图 17-30 表示。

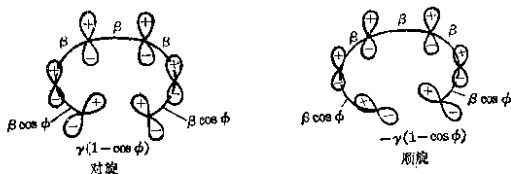


图 17-30

令 ψ 为 π 电子的分子轨道波函数

$$\psi = \sum_{k=1}^n c_k \phi_k$$

ϕ_k 为第 k 个碳原子的 p_z 轨道, c_k 为组合系数。唐敖庆且采用了一种新方法, 不去解长期方程, 而先求系数的循环公式, 再代入边界条件求能级, 从而求得体系的总能量。例如根据旋转角 ϕ 的变

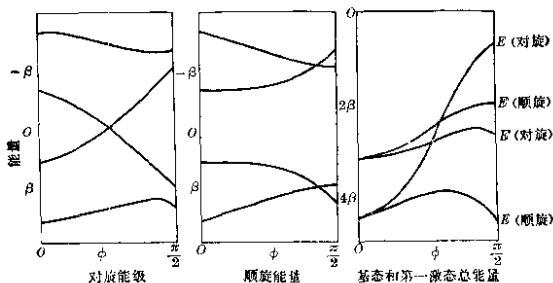


图 17-31

化,就可求得丁二烯-环丁烯反应中 π 电子能级和总能量的变化曲线(可与图 17-23, 图 17-24 的能量相关图比较)。

从图 17-31 可以看出: 它们不仅包括能量相关图(只考虑了始态及终态), 并且描述了变化过程中的能级及总能量的变化, 这些曲线表明, 在反应过程中, 始终是:

$$E(\text{顺旋}) < E(\text{对旋}) \quad (E \text{ 代表基态总能量})$$

$$E'(\text{对旋}) < E'(\text{顺旋}) \quad (E' \text{ 代表第一激发态总能量})$$

按照能量原则选择反应途径, 基态反应(即加热反应)顺旋是允许的, 激发态反应(加光), 对旋是允许的。且可由 E 及 E' 曲线的极大点, 求出活化能。对于加热顺旋反应, 丁二烯环化活化能为 -0.6β , 若 2β 为 62 千卡(C—C π 键键能), 则活化能约为 19 千卡/克分子。开环活化能为 -0.8β , 相当于 26 千卡/克分子, 约达实验值的 79~80%, 由于初步近似, 结果已颇满意。

第十八章

矩阵和群论在量子化学中的应用

18-1 矩阵

我们知道，态的迭加原理是量子力学的基本原理之一。迭加原理告诉我们：如果 ψ_1 、 ψ_2 、 \cdots 、 ψ_n 、 \cdots 是量子力学的可能状态，那末 $\sum a_i \psi_i$ 也是量子力学中可能状态。

这个原理使人想到，只要取一些态 ψ_1 、 ψ_2 、 \cdots 、 ψ_n 、 \cdots 作为基，那末量子力学的任何态都可以用这些态的线性迭加来表示。这和任何一个矢量都可以看作它的基的线性迭加十分相象。于是，我们想到是否可以把态看作矢量，从矢量角度来研究量子力学的规律。实际上，量子力学的产生和发展都证明了这是正确的。矢量的概念（严格一点讲，是 Hilbert 空间的矢量）运用到量子力学中去，对量子力学的发展起了很大的推动作用。

在量子力学刚产生之际，海森堡用矩阵的方法首次表示出了量子力学的某些规律。当时，希尔伯特就指出过，矩阵的某些形式和偏微分方程的边界问题有着内在联系。过了不久，薛定谔就提出了量子力学的偏微分方程表达形式。量子力学的矩阵表示和偏微分方程表示是等价的，但两种方法各有好处，特别是相互配合起来，可以使量子力学问题大大简化。在这一章，我们用尽可能简明的线条勾画出量子力学这两种形式之间的基本轮廓，把一些较深的数学工具用易懂的形式表达出来，以帮助读者理解和掌握矩阵和群论在量子化学中的应用。

我们先来看看矢量、线性空间、矢量空间的线性变换等概念。

18-1a 线性空间

矢量最简单的形式是三维空间的点，空间的任意一点都相应

着一个矢量。比如点 A , 就相当于矢量 \overrightarrow{OA} , 可用下式表示:

$$\overrightarrow{OA} = a_1 \mathbf{x} + a_2 \mathbf{y} + a_3 \mathbf{z}$$

a_1, a_2, a_3 是 \overrightarrow{OA} 在 x, y, z 三轴上的分量。

\mathbf{x} 和 \mathbf{y}, \mathbf{z} 是三轴方向的单位矢量, 那末 \overrightarrow{OA} 就变成这三个矢量的线性迭加。

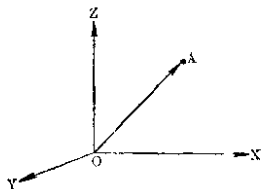


图 18-1

空间一切点都代表一切这样的矢量, 这个空间就称作三维的矢量空间, 它由 $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ 三个基矢量的一切线性迭加组成。

同样, 这也可以适用于 n 个基矢量所组成的空间, 我们称之为 n 维矢量空间。

$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ 在上例中作为矢量的基, 它们本身是线性无关的 (任何一个不能由别的基线性迭加而得), 而且, 一切其他矢量都是它们的线性迭加。

对于 ψ , 我们也可以引进类似的概念。把一切 ψ 都看作某些线性无关的 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 之线性迭加, 而一切 ψ 组成一个矢量空间; $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 就是这个矢量空间的基。

18-1b 矢量的加法与内积

对于三维空间中二矢量 \overrightarrow{OA} 及 \overrightarrow{OB} , 表示如下:

$$\overrightarrow{OA} = a_1 \mathbf{x} + a_2 \mathbf{y} + a_3 \mathbf{z}$$

$$\overrightarrow{OB} = b_1 \mathbf{x} + b_2 \mathbf{y} + b_3 \mathbf{z}$$

它们的和 $\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{OB}$ 在 x, y, z 三轴上分量是:

$$a_1 + b_1, a_2 + b_2, a_3 + b_3$$

显然, 这条件对 ψ 组成的矢量空间也是适合的。

在三维空间中, 称 $|\overrightarrow{OA}| \cdot |\overrightarrow{OB}| \cos \alpha$ 为二矢量的内积。 α 是 $\overrightarrow{OA}, \overrightarrow{OB}$ 的夹角, $|\overrightarrow{OA}|, |\overrightarrow{OB}|$ 为它们的长度。

对于 ψ 组成的矢量空间, 我们可以这样来定义内积:

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau \quad (1)$$

如果二矢量之间夹角为 90° 时, $\cos 90^\circ = 0$, 这时候二矢量是正交的, 或者说, 如果二矢量内积为零时, 它们是正交的。

那末对于 ψ 组成的矢量空间, 我们也可以用内积为零作为二矢量是正交的条件。

即
$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

表示 ψ_1, ψ_2 二矢量正交。

18-1c 线性变换和矩阵

三维空间的转动, 仿射变换都是坐标变换, 并且是线性变换。线性变换就是把空间的每一矢量都变成空间的另一矢量, 并满足这样的关系:

两个矢量的总和在变换后仍等于它们各别变换后的总和, 一个矢量乘以某常数(即放大几倍)经变换后等于这个矢量先变换再乘这常数。

亦即如果一个矢量空间的变换用 A 表示, 若满足如下条件:

$$A(a \cdot \vec{OA} + b \cdot \vec{OB}) = aA(\vec{OA}) + bA(\vec{OB})$$

就称 A 这个变换为线性变换。

矢量空间的线性变换在量子力学中有重要意义, 在下一小节中, 我们可以看到, 量子力学的任何算符都相当于某种线性变换。因此, 研究线性变换的表达形式是很有意义的。我们再来看线性变换如何用矩阵表示出来。

任何一个矢量, 都可用矩阵来表示。如果对于一个矢量空间, 我们确定了一组基, 例如 x, y, z 或者是 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$, 那末, 任何一个矢量 \vec{OA} 或者 ψ , 在这组基上都有 n 个分量, 我们把这组

① 可以证明定义内积所满足的几个条件对于这样定义亦能满足。三维空间二矢量的内积可写成 $\sum a_i b_i$, a_i, b_i 分别是二矢量相应的分量。我们看到, $\int \psi_1^* \psi_2 d\tau$ 和 $\sum a_i b_i$ 的形式是类似的。

分量 $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, \dots$ 写成一行或一行:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (a_1 \quad a_2 \quad a_3 \quad \dots \quad a_n \quad \dots)$$

我们就得到和矢量相当的一个矩阵。

两个矢量的相加，就是它们各分量的相加。今两个矢量的矩阵分别用

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{及} \quad \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

表示，它们相加后的矢量也可以写出一个矩阵。因我们知道，它们的分量等于 $a_1+b_1, a_2+b_2, \dots, a_n+b_n, \dots$ ，所以这矢量和的矩阵为：

$$\begin{pmatrix} a_1+b_1 \\ a_2+b_2 \\ \vdots \\ a_n+b_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

于是，我们可以引进二个矩阵的加法规则：

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1+b_1 \\ a_2+b_2 \\ \vdots \\ a_n+b_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (18-1)$$

也就是说，矩阵的和可以看作各元素相应的和。

同样，一个矩阵乘以一个数 λ ，也就是一个矢量乘 λ ，那就是各分量都乘以 λ ，

$$\lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda a_1 \\ \lambda a_2 \\ \vdots \\ \lambda a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (18-2)$$

我们再来看线性变换如何由矩阵表示出来。

例如一个矢量 \overrightarrow{OA} 写成矩阵形式为 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$ ，若对矢量 \overrightarrow{OA} 进行线性变换(用 A 表示)后， $A(\overrightarrow{OA})$ 也是一个矢量，若它在同一组基内的坐标是 $c_1 c_2 c_3$ ，则 $A(\overrightarrow{OA})$ 也可以写成矩阵形式 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$ ，因为变换是线性的，那末可以证明 $c_1 c_2 c_3$ 与 $a_1 a_2 a_3$ 间有如下的坐标变换关系：

$$\begin{aligned} c_1 &= b_{11}a_1 + b_{12}a_2 + b_{13}a_3 \\ c_2 &= b_{21}a_1 + b_{22}a_2 + b_{23}a_3 \\ c_3 &= b_{31}a_1 + b_{32}a_2 + b_{33}a_3 \end{aligned} \quad (18-3)$$

式中 b_{ij} 是常数。

我们把这个式子也写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (18-4)$$

与矢量 \overrightarrow{OA} 相当的矩阵 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$ 乘以 $\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$ 则得到变换后那矢量的矩阵 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$ ，故 $\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$ 相当于线性变换

4, 即把矩阵 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$ 看作两个矩阵相乘而得.

此外, 相乘的规则只要这样定义即可: 两个矩阵相乘, 得到第二个矩阵第 i 个元素,

$$c_i = \sum b_{ij}a_j \quad (18-5)$$

矩阵的乘法还可以更推广些. 我们来看这样一个例子, 比如上例中把 $A(\overrightarrow{OA})$ 再实行一次线性变换, 若最后结果是 $\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix}$, 当

然就有:

$$d_1 = K_{11}c_1 + K_{12}c_2 + K_{13}c_3$$

$$d_2 = K_{21}c_1 + K_{22}c_2 + K_{23}c_3$$

$$d_3 = K_{31}c_1 + K_{32}c_2 + K_{33}c_3$$

于是可以写成:

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

显然, 这式子也可写成:

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

其中

$$\begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \quad (18-6)$$

并且, 只要如下定义乘法规则即可.

$$n_{ij} = K_{i1}b_{1j} + K_{i2}b_{2j} + K_{i3}b_{3j} \quad (18-7)$$

矩阵 $\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}$ 相当于线性变换 A , 矩阵 $\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{pmatrix}$

又相当于另一个线性变换, $\begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} & n_{13} \\ n_{21} & n_{22} & n_{23} \\ n_{31} & n_{32} & n_{33} \end{pmatrix}$ 即相当于两个线性

变换相乘的矩阵。从这里我们看到一点, 那就是线性变换的相乘 (实行了一个线性变换后再实行另一个线性变换) 可用与这两个线性变换相当的矩阵相乘来表示, 这在量子力学中很有用, 它可以帮助我们从一些算符的矩阵求得另一些算符的矩阵。

在线性变换中我们有时会遇到一种特殊形式, 如将原来矢量

\overrightarrow{OA} 相当的矩阵为 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$ 进行某种线性变换 E 后, 所得的矢量

矩阵为 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$, 其中:

$$c_1 = a_1 + 0 \times a_2 + 0 \times a_3 = a_1$$

$$c_2 = 0 \times a_1 + a_2 + 0 \times a_3 = a_2$$

$$c_3 = 0 \times a_1 + 0 \times a_2 + a_3 = a_3$$

即 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$,

或 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$

这是一个恒等变换 (即变换后的结果与原先相同), 它相当于单位

矩阵 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, 即这个矩阵除对角元素外的其余元素都是零。

对于任何恒等变换 E ，均有如下性质：

$$E \cdot A = A \quad (18-8)$$

E 为恒等变换的矩阵， A 为任一变换的矩阵。

对于任一个变换 A ，如果有逆变换 A^{-1} ，那末就有 $A \cdot A^{-1} = E$ ，这些性质从变换的角度看来是显而易见的。

既然，我们已经知道，线性变换可以用矩阵表示，那末，我们可以来看看量子力学的规律如何用矩阵表示了。

18-2 量子力学规律的矩阵表示

从上节我们知道， ψ_1 可以看作一个矢量，现用哈密顿算符，动量算符，坐标算符等作用于 ψ_1 后，可得到另一个矢量 ψ_2 ，因此算符可以看作矢量空间的一个变换，而且量子力学中研究的算符 H 等都满足下列关系：

$$H(a_1\psi_1 + a_2\psi_2) = a_1H\psi_1 + a_2H\psi_2 \quad (18-9)$$

因而哈密顿算符 H 亦可认为只是矢量空间的线性变换，而矢量空间的线性变换可以用一矩阵来表示。于是，量子力学中任一算符都和某一矩阵相当。

下面，我们来把某一线性变换 H 用矩阵表示出来，我们先选一组基 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ ，任一 Ψ 都可写成

$$\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \dots + a_n\psi_n \dots = \sum a_i\psi_i \quad (18-10)$$

Ψ 的坐标矩阵为 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$ ，对 Ψ 乘以算符 H ，得

$$H\Psi = \sum a_i H\psi_i \quad (18-11)$$

若 $H\Psi$ 的坐标矩阵用 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix}$ 表示，意即：

$$H\psi = \sum c_i \psi_i \quad (18-12)$$

其中

$$\begin{aligned} c_1 &= b_{11}a_1 + b_{12}a_2 + \cdots b_{1n}a_n + \cdots \\ c_2 &= b_{21}a_1 + b_{22}a_2 + \cdots b_{2n}a_n + \cdots \\ &\vdots \\ c_n &= b_{n1}a_1 + b_{n2}a_2 + \cdots b_{nn}a_n + \cdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

可用矩阵表示为:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} & \cdots \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix}$$

问题就在于如何求出

$$\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{pmatrix}$$

知道了它亦可得到 $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$ 从而可得到 $H\psi$ 。

对于 ψ_i 经变换后所得新矢量 $H\psi_i$ 一定也可写成 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i, \cdots, \psi_n$ 的线性迭加形式:

$$H\psi_i = K_{i1}\psi_1 + K_{i2}\psi_2 + \cdots K_{ij}\psi_j + \cdots = \sum K_{ij}\psi_j \quad (18-13)$$

由于

$$K\psi = \sum a_i H\psi_i$$

故

$$H\psi = \sum_i a_i \sum_j K_{ij}\psi_j = \sum_j \sum_i a_i K_{ij}\psi_j$$

与式(18-12)比较($H\psi = \sum c_i \psi_i$), 可知

$$c_i = \sum_j a_j K_{ji}$$

于是得到:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{21} & \cdots & K_{n1} \\ K_{12} & K_{22} & \cdots & K_{n2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ K_{1n} & K_{2n} & \cdots & K_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

因此要求 (b_{ij}) 矩阵, 只要求出 (K_{ji}) 矩阵即可。

假定 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是正交及归一化的, 其中 K_{ji} 很易求得, 只要对式(18-13)二边各乘以 ψ_j^* 积分之, 即可得到:

$$\int \psi_j^* H \psi_i d\tau = K_{ji} \quad (\text{因 } i \neq j \text{ 的各项均为零}) \quad (18-14)$$

于是得到

$$\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} & \cdots \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \text{ 中 } b_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$$

我们得到了算符矩阵表示的一般公式, 并且我们也知道, 有一些算符是通过别的算符加减相乘而得来的。比如哈密顿算符 H 是动能算符 T 和势能算符 V 之和, 而动能算符 T 又可以用动量算符 P 自乘后再乘以常数 $\frac{1}{2\mu}$ 得来, 即

$$H = T + V \quad T = \frac{P^2}{2\mu} \quad (\text{其中 } \mu \text{ 为质量})$$

因此, 我们只要先将一些简单的算符写成矩阵形式, 而复合算符的矩阵可以通过这些简单算符的矩阵, 加以相应的运算而得到。

例如我们若已知道的动量算符 P 的矩阵 (P_{ij}) , 那末动能算符 $(T_{ij}) = \frac{1}{2\mu} (P_{ij}) \cdot (P_{ij})$ 我们只要应用矩阵乘法规则即可得到动量算符了, 这是很有用处的。

下面我们可把前面曾用偏微分方程表达出来了的量子力学的一般公式, 用矩阵的运算表示出来。

18-2a 本征值方程的矩阵表述

在前面几章我们看到, 解薛定谔方程时, 要碰到本征值方程

$$H\Psi = \lambda\Psi \quad (18-15)$$

显然，这个方程可以表示成矩阵的形式。我们选取一组正交的 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 为基，令 Ψ 在 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 中的坐标为 $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ ，而 H 可以看作是矢量空间的线性变换，它由一矩阵

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \text{ 决定,}$$

其中, $H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$

于是，本征值方程式(18-15)可以写成:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (18-16)$$

我们应用矩阵运算将上式化简，可得:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (18-17)$$

$$\left[\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} - \lambda E \right] \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (18-18)$$

其中 E 为单位矩阵。

$$\begin{pmatrix} H_{11}-\lambda & H_{12} & \cdots & H_{1n} & \cdots \\ H_{21} & H_{22}-\lambda & \cdots & H_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (18-19)$$

将上式用矩阵乘法展开得:

$$\sum (H_{ij} - \lambda \delta_{ij}) a_i = 0 \quad (18-20)$$

其中 $\delta_{ij} = 0$ (当 $i \neq j$), $\delta_{ij} = 1$ (当 $i = j$).

要使此线性方程组有解, 必须

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\lambda & H_{12} & H_{13} & \cdots \\ H_{21} & H_{22}-\lambda & H_{23} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & \cdots & H_{nn}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (18-21)$$

这就是长期方程。

于是, 解本征值 λ 的问题, 就变成使以上行列式的值为零的问题。

18-2b 矩阵所表示的含义

矩阵不仅可用来表示矢量及线性变换等等, 各种可能状态的转移及相应的物理量组亦都可用矩阵表示。

例如, 一个分子轨道 Ψ 由 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i$ 个原子轨道构成

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots = \sum c_i\psi_i$$

用矩阵表示则为:

$$\Psi = (c_1 c_2 c_3 \cdots c_i) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \end{pmatrix} \quad (18-22)$$

若一组分子轨道 Ψ , 由 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i$ 一组原子轨道构成

$$\Psi_f = \sum c_{if}\psi_i$$

用矩阵表示则为:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{i1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{1j} & c_{2j} & \cdots & c_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \end{pmatrix} \quad (18-23)$$

$$(c_1, c_2, \cdots, c_i) \text{ 或 } \begin{pmatrix} c_{11} & c_{21} & \cdots & c_{n1} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{1j} & c_{2j} & \cdots & c_{nj} \end{pmatrix} \text{ 为矢量坐标矩阵或矢量}$$

矩阵, 而 $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \end{pmatrix}$ 为矢量空间矩阵或各可能状态所构成的空间矩

阵.

若体系既可处于 1、2、3、 \cdots 、 i 各可能状态, 它可以看成自己转移到自己的状态(今用 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 、 \cdots 、 c_{ii} 表示之), 又可处于从 1 到 2, 从 2 到 1, 从 2 到 3, 从 1 到 i , 或从 i 到 1 \cdots 等过渡状态(现用 c_{12} 、 c_{21} 、 c_{23} 、 c_{1i} 、或 c_{i1} 、 \cdots 等表示之).

则此转移可用如下矩阵表示之

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1i} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

其中 c_{ij} 表示从 i 到 j 的转移. 相应于这些转移的物理量, 如位移 x , 动量变化 p , 能量变化 E , 转移概率 P 等均可用类似的矩阵表示, 如位移矩阵为:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & x_{14} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & x_{24} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & x_{34} & \cdots \\ x_{41} & x_{42} & x_{43} & x_{44} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

其中 x_{ij} 为从 i 态到 j 态相应位移. 根据许多物理量之间的关系

式, 运用矩阵的运算法则, 亦可从一些物理量的矩阵推求另一些物理量的矩阵表示式。

18-2c 双原子分子中的振动

若将原子的振动近似地认为是简谐振动, 从薛定谔波动方程还可求出振动能量 E 为

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (18-24)$$

若假定双原子分子中的原子仅沿化学键方向(今取 x 轴)作简谐振动, 亦即它们的振动有如下的关系式:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (18-25)$$

x 为位移, m 为分子的折合质量亦即 $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, m_1 、 m_2 为二个原子的质量, k 为力常数。则体系的势能是 $\frac{1}{2} kx^2$, 动能为 $\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$, 分子的振动能量 E 或哈密顿 H 为

$$E = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{kx^2}{2} = \frac{1}{2m} \left(m \frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{kx^2}{2} \quad (18-26)$$

或

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (18-27)$$

p 为动量。

我们若能计算上式右方二项的可能数值即可求出体系可有的能量值, 但动量及位移 x (x 为二原子在振动时离开平衡位置之总偏离距离) 都随体系状态的改变而不相同。

故位移 x 可用如下的矩阵来表示

$$(x) = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & x_{14} & \cdots \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & x_{24} & \cdots \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & x_{34} & \cdots \\ x_{41} & x_{42} & x_{43} & x_{44} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-28)$$

这个矩阵各元素都表示各种可能的位移或坐标。其中第一行第一列的 x_{11} 表示体系始终在第一种状态（即第一能阶时）各时间位移 x 的平均值。

统计起来看，分子中的原子虽每时在振动着，但各时间的平均位移 x_{11} 却是零。亦即此等原子始终处于它的平衡位置而没有位移。亦即处在静态的 $x_{11}=0$ 。同样理由第二行第二列的 x_{22} 表示分子始终处在第二状态（第二个能阶）各时间位移的平均值，而 $x_{22}=0$ ，以此类推，处在矩阵对角线的各项都表示分子处于各种静态时的可能位移值，其数值都是零。

矩阵对角线二边的各元素，如 x_{12} 、 x_{13} 、 \cdots 、 x_{21} 、 x_{23} 、 \cdots 则表示动态时（即从一种状态过渡到或转变到另一状态时）各时间位移的平均值。 x_{12} 表示由第一种状态过渡到第二种状态； x_{21} 表示由第二种状态转变或过渡到第一种状态，以此类推。这种过渡状态或转变时间内，原子的平均位移当然不会等于零，除非根本没有转变发生。是否各种状态之间都可以发生转移，则需根据选择规则来判断。此规则告诉我们只能在相邻的状态间发生转移，亦即能阶只应允改变一级。因此 x_{12} 、 x_{21} 是有的， x_{23} 、 x_{32} 亦是会有的，但 x_{13} 、 x_{14} 、 x_{24} 、 \cdots 等等都是零（因为根本不可能有这种转移或过渡状态）。既然 $x_{11}=x_{22}=x_{33}=0$ ， $x_{13}=x_{14}=\cdots=0$ ，故上面用来表示各种可能位移值 x 的矩阵就有如下的形式：

$$(x) = \begin{pmatrix} 0 & x_{12} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{21} & 0 & x_{23} & 0 & \cdots \\ 0 & x_{32} & 0 & x_{34} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-29)$$

以上所说的状态是从第一号标起（即第一号状态，第2号状态……等）。如果我们从“0”号标起，体系有“0”号状态，“1”号状态，“2”号……（即0级能态，1级能态……），则在矩阵中各元素只要从 x_{00} 、 x_{01} 、 \cdots 开始就可以了。

亦即

$$(x) = \begin{pmatrix} x_{00} & x_{01} & x_{02} & x_{03} & \cdots \\ x_{10} & x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots \\ x_{30} & x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots \end{pmatrix}$$

$$(x) = \begin{pmatrix} 0 & x_{01} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{10} & 0 & x_{12} & 0 & \cdots \\ 0 & x_{21} & 0 & x_{23} & \cdots \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & \cdots \end{pmatrix}$$

矩阵的意义已经说明。现在要来讨论矩阵的运算，即如何求 $\frac{kx^2}{2}$ 势能及 $p^2/2m$ 动能及根据式(18-27)求分子的振动能量 H 。

今推求势能矩阵 $\left(\frac{kx^2}{2}\right)$ 时，即可从 x 矩阵的自乘再乘以 $\frac{k}{2}$ 求得，如

$$\frac{k}{2} (x)^2 = \frac{k}{2} \begin{pmatrix} 0 & x_{01} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{10} & 0 & x_{12} & 0 & \cdots \\ 0 & x_{21} & 0 & x_{23} & \cdots \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & x_{01} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{10} & 0 & x_{12} & 0 & \cdots \\ 0 & x_{21} & 0 & x_{23} & \cdots \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & \cdots \end{pmatrix}$$

从此我们就可求得势能矩阵 $\left(\frac{kx^2}{2}\right)$ ，

$$\left(\frac{kx^2}{2}\right) = \frac{k}{2} \begin{pmatrix} x_{01}x_{10} & 0 & x_{01}x_{12} & \cdots \\ 0 & x_{10}x_{01} + x_{12}x_{21} & 0 & \cdots \\ x_{21}x_{10} & 0 & x_{21}x_{12} + x_{23}x_{32} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-30)$$

根据定义动量 $p = m\left(\frac{dx}{dt}\right) = m\dot{x}$ ，此外又根据简谐振动方程式(18-25)：

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx$$

此方程的 x 解为：

$$x = x^0 e^{i2\pi \nu_0 t} \quad (18-31)$$

x^0 相当于各状态时的最大振幅. 此答案对静态及过渡态都可适用. 不过对于后者当能阶升高时, 用 $-2\pi i\nu t$, 即 $x_{n, n+1} = x_{n, n+1}^0 e^{-2\pi i\nu_0 t}$, 当能阶降低时用 $2\pi i\nu t$. 把 x 对时间 t 微分, 得:

$$\dot{x} = \pm 2\pi i\nu_0 x^0 e^{\pm 2\pi i\nu_0 t} = \pm 2\pi i\nu_0 x \quad (18-32)$$

故

$$p = m\dot{x} = \pm 2\pi i\nu_0 m x \quad (18-33)$$

这样就可以从 x 的矩阵得动量 p 的矩阵 (对能阶升高的, x_{01} 等, p 取负值)

$$(p) = 2\pi i\nu_0 m \begin{pmatrix} 0 & -x_{01} & 0 & 0 & \cdots \\ x_{10} & 0 & -x_{12} & 0 & \cdots \\ 0 & x_{21} & 0 & -x_{23} & \cdots \\ 0 & 0 & x_{32} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-34)$$

再利用矩阵乘法得到动能矩阵 $\left(\frac{p^2}{2m}\right)$,

$$\left(\frac{p^2}{2m}\right) = 2\pi^2\nu_0^2 m \begin{pmatrix} x_{01}x_{10} & 0 & -x_{01}x_{12} & \cdots \\ 0 & x_{10}x_{01} + x_{12}x_{21} & 0 & \cdots \\ -x_{21}x_{10} & 0 & x_{21}x_{12} + x_{23}x_{32} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-35)$$

再利用矩阵加法, 把势能矩阵 $\left(\frac{kx^2}{2}\right)$ 式 (18-30) 及动能矩阵 $\left(\frac{p^2}{2m}\right)$ 加合成能量矩阵 (H) . 并用 $k = 4\pi^2\nu_0^2 m$ 代入, 则得:

$$(E) = (H) = 4\pi^2\nu_0^2 m \begin{pmatrix} x_{01}x_{10} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & x_{10}x_{01} + x_{12}x_{21} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & x_{21}x_{12} + x_{23}x_{32} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-36)$$

此矩阵中除对角线以外，其它元素都是零。主对角线上的组份 H_{00} 、 H_{11} 、 H_{22} 、 \cdots 都表示各静态 (H_{11} 表示分子始终在第一能阶) 时的能量。

现在最后的问题就是把 $\alpha_{01}\alpha_{10}$ 、 $\alpha_{10}\alpha_{01}$ 、 $\alpha_{12}\alpha_{21}$ 、 \cdots 等数值求出来，这就需要用到矩阵力学中的另一个规则：即沿 x 坐标方向的动量 p_x 与 x 的乘积和 x 与 p_x 的乘积不等而相差 $\hbar/2\pi i$ 的数值，即

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \quad (18-37)$$

这是可以证明的①。

在我们所研究的问题中，体系的动量 p 即是沿 x 轴方向的，亦即 $p = p_x$ ，故

$$p x - x p = \frac{\hbar}{2\pi i}$$

这对 $(p x) - (x p)$ 矩阵的各元素都可适用。 $(p x)$ 及 $(x p)$ 矩阵均可由 x 矩阵及 p 矩阵相乘得到。然后把 $(p x)$ 矩阵减去 $(x p)$ 矩阵，我们得到：

① 我们前面已说过

$$p_x = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$$

例如对 ψ 运算

$$\begin{aligned} p_x x \psi - x p_x \psi &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} x \psi - x \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \\ &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(\psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - x \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{2\pi i} \psi \end{aligned}$$

亦即

$$(p_x x - x p_x) \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \psi$$

故

$$p_x x - x p_x = \frac{\hbar}{2\pi i}$$

把此规则写成通式：

$$p_i q_i - q_i p_i = \frac{\hbar}{2\pi i}$$

这样亦可适用于 y 轴， z 轴方向或其它坐标 (q) 的表示形式。

$$p_i q_k - q_i p_k = 0, \text{ 若 } i \neq k$$

$$(px) - (xp) = -4\pi i \nu_0 m \begin{pmatrix} x_{01}x_{10} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & x_{12}x_{21} - x_{10}x_{01} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & x_{23}x_{32} - x_{21}x_{12} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (18-38)$$

亦即矩阵包含 $-4\pi i \nu_0 m x_{01}x_{10}$, $-4\pi i \nu_0 m (x_{12}x_{21} - x_{10}x_{01}) \cdots$ 这些元素, 而它们又需等于 $\hbar/2\pi i$ (根据 $px - xp = \frac{\hbar}{2\pi i}$), 故知

$$\begin{aligned} -4\pi i \nu_0 m x_{01}x_{10} &= \frac{\hbar}{2\pi i} \\ -4\pi i \nu_0 m (x_{12}x_{21} - x_{10}x_{01}) &= \frac{\hbar}{2\pi i} \\ -4\pi i \nu_0 m (x_{23}x_{32} - x_{21}x_{12}) &= \frac{\hbar}{2\pi i} \\ \cdots &\cdots \end{aligned} \quad (18-39)$$

把它们化简, 即成为:

$$\begin{aligned} x_{01}x_{10} &= \frac{\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \\ x_{12}x_{21} - x_{10}x_{01} &= \frac{\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \\ x_{23}x_{32} - x_{21}x_{12} &= \frac{\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \\ \cdots &\cdots \end{aligned} \quad (18-40)$$

或

$$\begin{aligned} x_{12}x_{21} &= \frac{2\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \\ x_{23}x_{32} &= \frac{3\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \\ \cdots &\cdots \end{aligned} \quad (18-41)$$

以此类推:

$$x_{n-1,n}x_{n,n-1} = \frac{n\hbar}{8\pi^2 \nu_0 m} \quad (18-42)$$

$$x_{n,n+1} x_{n-1} x_n = \frac{(n+1)\hbar}{8\pi^2\nu_0 m}$$

二者相加, 得到一个重要的关系, 即

$$x_{n-1,n} x_{n,n-1} + x_{n,n+1} x_{n+1,n} = \frac{1}{4\pi^2\nu_0 m} \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar \quad (18-43)$$

现在我们来回顾能量矩阵一下:

$$K=H=\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} & \cdots \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n0} & H_{n1} & H_{n2} & \cdots H_{nn} \end{pmatrix} = 4\pi^2\nu_0^2 m \begin{pmatrix} x_{01}x_{10} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & x_{10}x_{01}+x_{12}x_{21} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & x_{21}x_{12}+x_{23}x_{32} & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & x_{n-1,n}x_{n,n-1}+x_{n,n+1}x_{n+1,n} \end{pmatrix}$$

由此可知 $4\pi^2\nu_0^2 m(x_{n-1,n}x_{n,n-1} + x_{n,n+1}x_{n+1,n})$ 一项即是 H_{nn} 项, 亦即

$$\begin{aligned} H_{nn} &= 4\pi^2\nu_0^2 m(x_{n-1,n}x_{n,n-1} + x_{n,n+1}x_{n+1,n}) \\ &= 4\pi^2\nu_0^2 m \times \frac{1}{4\pi^2\nu_0 m} \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_0 \quad (18-44) \end{aligned}$$

因 H_{nn} 项代表体系始终在 n 态时的能量, 故

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_0$$

这就是分子在 n 静态(或 n 能级时)的振动能。

18-3 相似变换和不变子空间

在前面, 我们曾经讲过, 对于一个 n 维矢量空间 V 上的线性变换 B , 如果我们确定了一组基 $e_1, e_2, e_3, \cdots, e_n$ (三维空间的例子是 x, y, z), 这个线性变换取一个矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \cdots & B_{1n} & \cdots \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & \cdots & B_{2n} & \cdots \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} & \cdots & B_{3n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

对空间的任何矢量 $\overrightarrow{OA} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$, (a_1, a_2, \dots 是 e_1, e_2, \dots, e_n 上的

坐标), 实行线性变换后得到的矢量在 e_1, e_2, \dots, e_n 上坐标 (d_1, d_2, \dots, d_n) 是二矩阵相乘,

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1n} & \cdots \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ B_{n1} & B_{n2} & \cdots & B_{nn} & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

简写为

$$\mathbf{d} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{a}, \quad (18-45)$$

现在有一个问题, 假定 n 维矢量空间 V 上的坐标不取 $e_1, e_2, e_3, \dots, e_n$, 而取另外一组 e'_1, e'_2, \dots, e'_n , 这时候, 线性变换 A 在新坐标上的形式应是怎样呢? 显然, e_1, e_2, \dots, e_n (通式是 e_i) 在新基 e'_1, e'_2, \dots, e'_n 上的坐标是知道的:

$$e_i = c_{i1}e'_1 + c_{i2}e'_2 + \cdots + c_{in}e'_n$$

空间任一矢量 \overrightarrow{OA} 在 e'_1, e'_2, \dots, e'_n 基上的坐标分别是 a'_1, a'_2, \dots, a'_n

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} & \cdots \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_n \end{pmatrix} \quad (18-46)$$

简写为

$$\mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}' \text{ 或 } \mathbf{a}' = \mathbf{c}^{-1} \mathbf{a}, \quad (18-47)$$

\mathbf{c} 为矩阵, \mathbf{c}^{-1} 为其逆矩阵.

对于实行线性变换后所得的矢量, 同样可得到

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} & \cdots \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d'_1 \\ d'_2 \\ \vdots \\ d'_n \end{pmatrix}$$

简写为

$$\mathbf{d} = c\mathbf{d}' \quad \text{或} \quad \mathbf{d}' = c^{-1}\mathbf{d}. \quad (18-48)$$

把上面式(18-45) $\mathbf{d} = B \cdot \mathbf{a}$ 代入, 得 $\mathbf{d}' = c^{-1}\mathbf{d} = c^{-1} \cdot B \cdot \mathbf{a}$. 再有 $\mathbf{d}' = c^{-1} \cdot B \cdot \mathbf{a} = c^{-1}B \cdot c\mathbf{a}'$, 把此与式(18-45)的 $\mathbf{d} = B \cdot \mathbf{a}$ 比较一下可知, 在新的基里, 原来这个矢量变换 B 可用 $c^{-1}Bc$ 矩阵来表示. 其中 c 是基变换的矩阵. B 是某线性变换矩阵.

在量子力学中, 一种算符表示为厄密线性变换, 它在一组基内取一个表象 H , 当基改变时, 这个表象相应变成 $c^{-1}Hc$ 表象, 这称为么正变换.

上面所述的二个变换矩阵 B 及 $c^{-1}Bc$, H 及 $c^{-1}Hc$, 亦常称为相似变换. 相似变换的意义是很明确的, 就是当矢量空间坐标改变时, 矢量空间线性变换形式的变换.

相似变换之所以很重要, 是由一个很重要的理由引起的. 那就是, 对于一个空间的线性变换, 我们应如何来选坐标系, 使得这个线性变换的矩阵形式变得尽量简单.

例如, 在 n 维的矢量空间有如下一些矢量 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \cdots, \mathbf{x}_n$, 现有某线性变换 A 不改变这些矢量的方向, 只改变它们的大小和正负号, 也就是说有如下关系:

$$A\mathbf{x}_i = \lambda\mathbf{x}_i$$

其中 λ 是一个常数.

这时, 我们发现这关系是和哈密顿方程一样:

$$H\psi = \lambda\psi$$

式中 H 是线性变换, ψ 是矢量, λ 是常数. 因而, 解哈密顿方程实际上归为寻找线性变换的本征矢量问题.

因此, 我们对任何线性变换, 都可以从相应的长期方程中找出它的不同的本征矢量, 正交的本征矢量个数决定于长期方程的不

同根的数目。如果本征矢量刚好有 n 个，只要取它们 n 个本征矢量作为基，就能够构成这个线性空间，那末线性变换在这组基内将取特别简单的矩阵形式。因为

$$\begin{aligned} Ax_1 &= \lambda_1 x_1 & Ax_1 &= \lambda_1 x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + \cdots \\ Ax_2 &= \lambda_2 x_2 & Ax_2 &= 0 \cdot x_1 + \lambda_2 x_2 + 0 \cdot x_3 + \cdots \\ &\dots\dots\dots & &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

表示为矩阵形式是：

$$A \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \cdots & 0 \\ \dots\dots\dots & & & & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n & \cdots \\ \dots\dots\dots & & & & \end{pmatrix} \quad (18-49)$$

也就是矩阵将取对角线形式。

因此，对一个线性变换，怎样化为最简单形式，可以用如下方法：将矢量空间的基换成本征矢量，线性变换在这组基内取对角形，而这种矢量基的变换引起线性变换形式的改变就是相似变换。

所以，也就是说，对于任一个线性变换的矩阵 B ，如果 B 有 n 个本征值（也就是有 n 个线性无关本征矢量），那么我们一定可以用相似变换把 B 变成对角矩阵，即

$$C^{-1}BC = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0 \\ \dots\dots\dots & & & & \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n & \cdots \\ \dots\dots\dots & & & & \end{pmatrix} \quad (18-50)$$

例如，某线性变换矩阵 B 为： $B = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$ 其坐标变换矩阵

$$C = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

把(C)中的行列互相掉换一下, 则成为逆矩阵 C^{-1} , 即

$$C^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$$

故

$$C^{-1}BC = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \\ = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{2} \end{vmatrix}$$

亦即其本征值 $\lambda_1 = \sqrt{2}$, $\lambda_2 = 0$, $\lambda_3 = -\sqrt{2}$.

但对于 n 维线性空间的很多线性变换, 并没有 n 个不同的本征矢量. 比如对于二维空间 (平面) 任一个异于 180° 的转动 (也是一个线性变换) 就没有一个不改变的矢量. 这时候, 怎么化简这个线性变换呢? 为了解决这个问题, 必须把本征矢量的概念推广.

所谓本征矢量, 我们可以看作一维空间, 这一维空间中的某一矢量. 比如 x , $A(x_1) = \lambda x_1$, λ 是一个乘数, 也就是说, 本征矢量的

意义是：在 n 维线性空间中有一个一维空间（和 x_1 方向相同），这一维空间对于 n 维空间的线性变换 A 呈不变，也就是这一维空间中任何矢量 x_1 都被线性变换到同一个一维空间的别一矢量 λx_1 ，我们称这样的一维空间为一维不变子空间。

按此推广，若对于某一线性变换 A ， n 维线性空间中的某子空间 V 上的任一矢量 x_V 经线性变换后，仍属于 V 中的矢量，则此子空间 V 称为不变子空间。

比如三维空间绕 z 轴的转动，对于这个线性变换，可以找到这样两个不变子空间，一个是 Ox 和 Oy 轴组成的平面，因为平面上的矢量经转动后仍落在平面上；一个是 Oz 方向上的一维空间，这个线性变换不使沿 Oz 轴上的任何矢量的方向和大小改变。

对于 n 维空间的任一个线性变换，虽然不一定找得到 n 个不同的本征矢量，但我们总可以找到几个不变子空间。

比如对于线性变换 A ， n 维线性空间可分成如下几个不变子空间 V_1, V_2, V_3, \dots （正如三维空间绕 z 轴转动，可以分成 Ox, Oy 组成的平面和 Oz 方向直线的两个不变子空间一样）。我们在 V_1, V_2, V_3, \dots 内各找一些合适矢量作为整个矢量空间的基，线性代数可以证明，使得这个线性变换在这组基内取如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \boxed{A_1} & & \\ & \boxed{A_2} & \\ & & \boxed{A_3} \\ & & & \ddots \end{pmatrix}$$

其中，没有写出来的元素为零。这个形式称为矩阵的标准块，其中

$\boxed{A_1}, \boxed{A_2}, \boxed{A_3}, \dots$ 是矩阵，这些矩阵的维数即是不变子空间的维数，这个形式大大地简化了一般的线性变换矩阵。显然，如果

三维空间的三个子空间 V_1, V_2, V_3 都是一维空间时，也就是三维空间的线性变换有三个本征矢量存在时，标准块就是对角矩阵：

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

现举丁二烯 $C_1=C_2=C_3=C_4$ 为例, 若分子轨道 Ψ_i 用 1、2、3、4 碳原子的原子轨道 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 为基构成, 即 $\Psi_i = \sum c_{ij}\psi_j$, 其长期方程为

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{pmatrix} = 0$$

用 β 去除矩阵各元素, 并令 $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, 则长期方程取如下形式:

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0$$

我们若选用另一组新基 ψ'_1 、 ψ'_2 、 ψ'_3 、 ψ'_4 , 并令

$$\begin{aligned} \psi'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_4) & \psi'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) \\ \psi'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_4) & \psi'_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) \end{aligned} \quad (18-51)$$

(因为碳原子 1 及 4 的位置互相对称, 碳原子 2 及 3 互相对称, 很容易得出上述组合的新基. 其中系数 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 可由归一化条件求出), 则长期方程为:

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} \end{pmatrix} = 0 \quad (18-52)$$

$$\begin{aligned}
\text{其中, } H'_{11} &= \int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \frac{1}{2} \int (\psi_1 + \psi_4) H (\psi_1 + \psi_4) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \left(\int \psi_1 H \psi_1 d\tau + 2 \int \psi_1 H \psi_4 d\tau + \int \psi_4 H \psi_4 d\tau \right) = \alpha \\
H'_{12} &= H'_{21} = \frac{1}{2} (H_{12} + H_{13} + H_{24} + H_{34}) = \beta \\
H'_{13} &= H'_{31} = \frac{1}{2} (H_{11} - 2H_{14} + H_{44}) = 0 \\
H'_{22} &= \frac{1}{2} (H_{22} + 2H_{23} + H_{33}) = \alpha + \beta \\
&\dots\dots\dots \\
&\dots\dots\dots \\
H'_{44} &= \alpha - \beta
\end{aligned}$$

因而长期方程为:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha + \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \beta \end{pmatrix} = 0 \quad (18-53)$$

令 $\frac{\alpha}{\beta} = x$, 长期方程就可简化成:

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x+1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x-1 \end{pmatrix} = 0 \quad (18-54)$$

换言之, 上式左边的哈密顿矩阵 H 可化成标准块形式:

$$\begin{pmatrix} \boxed{A_1} & \\ & \boxed{A_2} \end{pmatrix}$$

其中:

$$\boxed{A_1} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix}, \quad \boxed{A_2} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

这对长期方程的简化和求解很有用处。因为把上述 4 阶长期方程化成 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$ 及 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$ 两个 2 阶的子方程了。这在量子化学中是常用的方法。

此外, 这种性质在群的不可约表象中亦起着关键作用。下面来讨论群论及它的应用。

18-4 对称群

量子化学的基本问题之一就是求 ψ 及 E 。比如我们知道各原子轨道 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$, 我们需要求出相应的分子轨道, 以及相应的能量。因此, 我们常常需要解薛定谔方程。我们可以把方程表示成微分方程形式, 也可以表示成矩阵形式。我们知道, 要解出高阶的偏微分方程或对复杂体系的长期方程求解, 往往是很困难的。但是, 如果我们预先知道方程的解有某种对称性, 那末就可以大大简化方程, 这对方程求解是很有帮助的。在化学中, 我们看到多数分子都有某种对称性 (如 SO_3 分子、 NH_3 分子等等), 而且这种对称性是我们预先可以知道的。关于分子对称性的研究对量子力学中 ψ 等的求得往往很有帮助。问题是我们用什么数学工具来掌握对称性。

我们可以提出这样一个较广泛的问题: 什么是对称性。近代数学的发展告诉我们, 对称从广义上讲就是有一种性质在变换中不变。当我们称某一个空间图形是对称的, 实际上是指若把这个空间作某些变换, 这个图形对于这些变换呈有某些不变的性质。比如一个平面上正六边形, 它有许多对称性质, 若绕这个六边形中心旋转 (空间变换) 60° 、 120° 、 180° 等, 图形都可保持不变。当我们说另一图形是不对称时, 意即空间任意的一个变换都会使它改变。因此, 我们看到了非常有趣的一点, 那就是空间图形的某一种对称

总相关着一些变换,对称的形式不一样,这些变换也就不一样。所以,我们要描述某一种对称,必须找到相应的变换。研究这些变换之间的关系使我们可以完全把握住图形对称的特征。对应于某一种对称的那些变换,数学上称之为群,或对称群,属于这群的每一种变换称为群的元素。

在下面一节中,我们将可以看到,作为群的那一组变换,要满足一定的相互关系,在结晶化学中,就要研究三维空间的变换群,因为结晶的形式无非是三维无限空间的对称形式(分子在晶体中对称的排列,整个三维空间可以看作是无限的)。而空间的每一种对称类型都联系着一个群,因此,只要搞清楚空间对称群的个数,就可知道结晶的种类数。

从数学上我们知道,所谓空间的变换就是必须保持空间任何一点之间距离不变的变换,它往往由空间平移,空间绕某一轴的旋转和映射构成。费得洛夫指出,在三维无限空间的变换中,一共有230个群,因此,也就证明了自然界晶体对称种类不可能多于230种。

在量子化学中,当分子具有某类型对称性时,分子轨道 Ψ 亦必具有某种对称性与它相对应。属于这对称群中的任一种变换,当然不会改变哈密顿 H ,亦不会改变分子的能量 E ,亦即不会改变哈密顿方程 $H\Psi = E\Psi$ 的解。空间的某一变换,我们也可以看作是作用于 Ψ 的算符,假定分子是对称的,那末这个群的空间变换的算符作用于 Ψ 后应不使 Ψ 改变,也就是,这个算符的本征值为 ± 1 ①。对于特定的对称分子,描述出这些算符,并且把它们的本征值求出来,对获得 Ψ 的解是很有帮助的。

例如,我们知道,若

$$\Psi_i = c_{1i}\psi_1 + c_{2i}\psi_2 + c_{3i}\psi_3 + \dots$$

为某体系薛定谔方程 $H\Psi = E\Psi$ 的波函数,要确定此体系的能量 E 及波函数 Ψ_i 本身,需从下面 c_{ij} 形式的长期方程求解。

① 如果对于一个 E , H 只有一个本征态 ψ 时。

$$\begin{pmatrix} H_{11}-S_{11}E & H_{12}-S_{12}E & \cdots & H_{1n}-S_{1n}E & \cdots \\ H_{21}-S_{21}E & H_{22}-S_{22}E & \cdots & H_{2n}-S_{2n}E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1}-S_{n1}E & H_{n2}-S_{n2}E & \cdots & H_{nn}-S_{nn}E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = 0$$

$$\text{其中,} \quad H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 d\tau \quad H_{21} = \int \psi_2 H \psi_1 d\tau$$

$$H_{ki} = \int \psi_k H \psi_i d\tau$$

$$S_{11} = \int \psi_1 \psi_1 d\tau \quad S_{21} = \int \psi_2 \psi_1 d\tau$$

$$S_{ki} = \int \psi_k \psi_i d\tau$$

如果我们能给出一个简便的方法来判断 H_{ki} 中某些值是零, 而不需要通过计算, 那末就可以大大简化长期方程, 以便求解.

有一个很有用的定理(见附录四)告诉我们, 对于 ψ_k 及 ψ_l 只要存在与 H 可对易的算符 R (如角动量算符 μ_z), 对 ψ_k 及 ψ_l 运算的结果为

$$R\psi_k = \alpha_1 \psi_k$$

$$R\psi_l = \alpha_2 \psi_l \quad \text{若 } \alpha_1 \neq \alpha_2$$

则就可以证明:

$$H_{ki} = \int \psi_k H \psi_l d\tau = 0$$

我们又知道, 如果分子具有某种对称性, 与它对应的对称群中的某些空间变换往往是与 H 可对易的算符, 并且对于它的本征值, 我们是容易求得的. 因此, 研究对称群, 对简化长期方程具有很大的好处.

至于那些可使 ψ 在变换后保持不变的变换是怎样的, 它们之间应满足什么关系, 这就需先讨论一下群论要点.

18-5 群论要点

自然界中有许多变换可使图象或性质中有些特点总保持不

变,这一组变换构成了一个群。

如一个等边三角形(ABC),下面一些空间变换都不会改变这个三角形的形状。

(1) 全等变换(如果我们把每个点都变成它自己,也看作一个变换的话),亦称单位变换,我们用 E 表示之。

(2) 以三角形中心为轴把整个平面向右旋转 120° , 这个变换,我们用 C_3 表示。

(3) 向左旋转 120° , 这个变换用 C_3^{-1} 表示。

(4) 平面绕对称轴(Aa)或(Bb)及(Cc), 作翻折, 这些变换分别用 $\sigma_v(BC)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 及 $\sigma_v(AB)$ 表示。

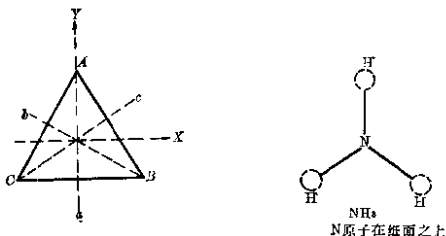


图 18-2

是否还有其他变换(空间运动)可使这三三角形不变呢? 没有了(向右旋转 240° 的变换也可使三角形不变, 但这个变换和三角形向左旋转 120° 相同)。

我们看到, 这几个特殊的空间变换完全刻划了等边三角形的对称特征, 亦即这种变换形成了某种群。我们从数学上可以推出, 要使一组变换使作用后的图象保持不变, 这些变换之间的关系要满足如下几个条件:

(1) 如果 a 是不使图象改变的变换, b 也是不使图象改变的变换, 那末, 先实行变换 a , 再实行变换 b , 图象不变, 或先实行变换 b , 再实行变换 a , 图象亦不变。

如果我们把先实行变换 b , 再实行变换 a 的办法用 $(a \cdot b)$ 表示

之,把 $(a \cdot b)$ 看作第三个变换,用 c 表示之,则 $c = a \cdot b$,且 c 也是一个不使图象改变的变换.

前面我们已说过,使图象的某种性质保持不变的任一种变换都是这群的一个元素,这一性质用数学术语表达出来就是:

如果变换 a 、 b ,是群中的元素,那末 $a \cdot b$ 结合或 $b \cdot a$ 结合也是群中的元素①.

我们再来看等边三角形这个例子.

对应等边三角形的对称群,有如下几个元素:

C_3^+	$+120^\circ$ 旋转
C_3^{-1}	-120° 旋转(向右转为正,向左转为负)
$\sigma_v(BC)$	以 Aa 为轴进行翻折
$\sigma_v(AC)$	以 Bb 为轴进行翻折
$\sigma_v(AB)$	以 Cc 为轴进行翻折
E	单位变换

显然有 $C_3^+ \cdot C_3^{-1} = E$.即先实行 $+120^\circ$ 旋转,再实行 -120° 旋轴,它仍是一个使三角形不变的变换,很明显,这个变换刚好等于 E .

又如, $C_3^+ C_3^+ = C_3^{-1}$ (先右旋 120° ,再右旋 120° ,等于左旋 120°). $\sigma_v(AC) \cdot \sigma_v(BC) = C_3^+$ 等.总之,任何两个变换的相乘,都在以上所述的这组变换之中.

(2) 第二个条件是,如果 a 、 b 、 c 是使某种图形保持不变的变换(或者说是属于某个群的元素),那末不只 $a \cdot b$ 、 $b \cdot a$ 、 $b \cdot c$ 、 $c \cdot b$ 、 $a \cdot c$ 、 $c \cdot a$ 、 $a \cdot b \cdot c$ 等都是群中的元素,而且,如下关系式必定成立:
 $a \cdot (bc) = (ab) \cdot c$.

这条性质实际上表达了如下物理意义,即变换本身是用状态

① 对于一个群的元素,不一定有 $a \cdot b = b \cdot a$ 关系,也就是说,把变换先后实行的顺序不同,结果可以不同,我们看作不同的变换,如果 $a \cdot b = b \cdot a$,我们称这个群是可换群,或Abel群.

$$\sigma_v(BC) \cdot \sigma_v(AC) = C_3^{-1}$$

$$\sigma_v(AC) \cdot \sigma_v(BC) = C_3^+$$

$$\sigma_v(BC) \cdot \sigma_v(AC) \neq \sigma_v(AC) \cdot \sigma_v(BC)$$

而对于自然数的加法,则有 $a+b=b+a$,即自然数成Abel群.

的最终态和最初态的差别来表示的，和中间经历过的哪些状态无关。

(3) 使图象的某些性质保持不变的一切变换，还满足如下条件：对于任意两个变换 a 、 b ，我们总可以在这一组变换中找到另一个变换 x ，使得 $a \cdot x = b$ ，也就是说， $a \cdot x = b$ 这个方程在这组变换中总有解。

等边三角形的任两个保持它形状不变的变换，如 $+120^\circ$ 旋转，和 -120° 旋转，我们总可以找到另一个变换，使它和 $+120^\circ$ 旋转结合起来等于 -120° 旋转。这个旋转刚好等于 $+120^\circ$ 旋转，也就是 $C_3^+ \cdot C_3^+ = C_3^{-1}$ 。

下面，我们来看要使变换的结合方程 $a \cdot x = b$ 在群中有解，群还须满足哪些条件？

条件是：

① 对每个变换都有一个逆变换，所谓逆变换就是说这个变换和它的逆变换结合，刚好等于全等变换；

② 存在着一个全等变换，它和任意变换相乘都等于那个变换自己。也就是说总是存在着 E ，使得 $A \cdot E = A$ 。

数学上很容易证明，只要满足这两个条件，方程 $a \cdot x = b$ 在群中一定有解的（证明从略）。

综上所述，以上三点就是代数中作为群的性质的一般定义。

在空间的一切变换中，我们只要找出满足以上几个性质的变换组（群），我们就可发现，一定有一种对称和这个群相关联着。因此，只要研究群的构造，就可十分清晰地把空间对称形式描述出来。例如有 C_3 及 σ_v 空间变换的对称群为 C_{3v} 对称群，它与等边三角形的对称性相联系。群中所含的元素数目称为群的阶数， C_{3v} 对称群有 6 个元素，故阶数为 6。

18-6 群的同构和表象

在近世代数学中，常常可以看到这样的词“群的构造”、“环的构造”、“空间构造”等等。这些词究竟是指什么呢？对于分子构造，

机器构造等，我们是容易理解的，而在数学中关于构造的含义和这本质上是一样的。对于一个由一定数目及种类的原子组成的分子，我们说分子有特定的构造，就是指分子中原子之间的位置不能是任意的，只可能取某种特定的组合形式。对于群，它的构造就是指它包含的各元素的结合法，比如，群的元素是空间变换，两个变换结合起来是另一个变换，显然，这种变换间的结合法可以是很多的（要满足于群的一般定义）。这各种结合的对应关系，我们称之为群的构造。比如群的结合法是乘法，那群中任两个元素相乘，必定等于群中的另一个元素，而究竟是等于哪个元素，这就取决于群的构造，并且，构造本身也可用这种结合关系定义出来。我们可以用表把群的构造表示出来。在表的横格和竖格写下群的各元素，横竖相对的那一格写下它们的乘积。比如对于上面说过的 C_{3v} 群可用一张表表示如下：

表 18-1 C_{3v} 群的群表

后施行 的变换	前 施 行 的 变 换					
E	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}
E	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}
$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(BC)$	E	C_3^{-1}	C_3	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$
$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AC)$	C_3^{-1}	E	C_3	$\sigma_v(AB)$	$\sigma_v(BC)$
$\sigma_v(AB)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$
C_3	C_3	$\sigma_v(AB)$	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	C_3^{-1}	E
C_3^{-1}	C_3^{-1}	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	$\sigma_v(BC)$	E	C_3

对于一个群，我们可以用不同的符号表示。同一个群的元素，既可记为 $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ ，亦可记为 $b_1, b_2, \dots, b_n, \dots$ ，只要这两组元素的乘法规则一样，这两个群实际上是一样的，只是表达符号不同而已。在群论中我们常引进一个十分重要的概念——群的同构。两个同构的群可以看作除了表达符号有差别外，其余一切都是一样的。

例如, 对于一个群, 它的各元素是 $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ 用通式 a_i 表示; 有一个变换 A , 把 $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ 变成相应的 $b_1, b_2, \dots, b_n, \dots$, 亦即 $b_i = A(a_i)$, 若这个群的结合法是乘法, 则要变换所得的群与之同构, 则它们需符合如下关系式:

$$A(a_i \cdot a_j) = A(a_i) \cdot A(a_j)$$

对于结合法是加法的群亦有同构的概念, 它的条件是:

$$A(a_i + a_j) = A(a_i) + A(a_j)$$

因而, 两个群同构的概念和线性变换十分相似, 实际上线性变换关系是同构的一种特殊形式。

有趣的是对于线性变换, 我们发现很有意思的一点: 如果把矢量看作群的元素, 任何两个线性变换相乘(先实行一个线性变换后再实行一个线性变换, 我们把这种方法称为两个线性变换相乘)是另一个线性变换, 每一个线性变换都有一个逆变换, 等等。也就是说, 线性变换对乘法也满足群的四个条件, 也是一个群。在 § 18-1 中已说过, 对于矢量空间的每一个线性变换, 只要矢量空间选定一组基, 必定可以表示成矩阵形式, 因此, 线性变换的乘法是矩阵的乘法, 线性变换的群的每个变换都可以用矩阵表示出来。也就是对于线性变换的群, 我们写出来实际上是一个由矩阵组成的群。某一个矩阵代表一个线性变换, 这个线性变换的逆变换相当于它的逆矩阵, 单位变换相当于单位矩阵。

既然这样, 我们马上可以联想, 对于我们要表述的对称群是否可以不去管对称本身, 而只去研究和它同构的某些线性变换群呢? 我们已经知道, 任意两个同构的群本质上是一样的, 因此, 我们只要把我们要研究的群同构映射到线性变换上去(严格一些讲, 是复线性空间的线性变换), 相应来研究那些线性变换的群, 这样可以简化问题, 有助于掌握一些十分复杂的群。所以, 群的表象就是相应地以矩阵形式表示出来的线性变换组成的群来代表我们要研究的群, 它们之所以能代表, 就是因为它们是同构的。这就是群的表象理论。群的表象理论是近代量子化学所必需的工具。

现以 O_{3v} 对称群为例:

C_{3v} 对称群的各元素 E 、 $\sigma_v(BC)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 、 $\sigma_v(AB)$ 、 C_3 、 C_3^{-1} 可以分别用如下一组矩阵所表示的线性变换

$$\begin{array}{cc} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ E, & \sigma_v(BC), \\ \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \sigma_v(AC), & \sigma_v(AB), \\ \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ C_3, & C_3^{-1} \end{array}$$

来表示。只要按照矩阵乘法，它们之中任意两个相乘，其结果亦完全符合上述群的构造表。例如：

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

即相当于 $\sigma_v(BC) \cdot \sigma_v(AC) = C_3^{-1}$ 。

此外，我们可以发现亦可用 $[1]$ 、 $[-1]$ 、 $[-1]$ 、 $[-1]$ 、 $[1]$ 、 $[1]$ 等单元矩阵所组成的线性变换群来表示上述 C_{3v} 对称群。各单元矩阵相当于 E 、 $\sigma_v(BC)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 、 $\sigma_v(AB)$ 、 C_3 及 C_3^{-1} ，其理由是二者同构。例如： $[-1] \cdot [-1] = [1]$ 与 $\sigma_v(BC) \cdot \sigma_v(AC) = C_3^{-1}$ 相符等等。

当然亦可以对 C_{3v} 对称群找出许多符合上面乘法表的其他表象，不过从数学上可以证明它们均可简化（利用相似变换）成下面三个 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 ：

表 18-2 C_{3v} 对称群的不可约表象

	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}
Γ_1	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]
Γ_2	[1]	[-1]	[-1]	[-1]	[1]	[1]
Γ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

注: 表中 Γ_1, Γ_2 都是一维矩阵; Γ_3 是二维矩阵。

18-7 群的不可约表象

在 § 18-3 中我们已说过利用相似转换均可使复杂的线性变换或相应的矩阵简化。曾述及对 $A, B, C, D \dots$ 中任何一个线性变换, 若 n 维矢量空间都有相同的不变子空间时, 那末对于不同的 $A, B, C, D \dots$, 都可以选一组基可使得它们在这种基内变为标准形。

$$A = \begin{vmatrix} \boxed{A_1} & & & \\ & \boxed{A_2} & & \\ & & \boxed{A_3} & \\ & & & \ddots \end{vmatrix} \quad B = \begin{vmatrix} \boxed{B_1} & & & \\ & \boxed{B_2} & & \\ & & \boxed{B_3} & \\ & & & \ddots \end{vmatrix} \dots$$

并且, 其中 $\boxed{A_1}, \boxed{B_1}, \boxed{C_1}, \dots$ 每个小矩阵都是维数一样的。

由矩阵的乘法可知, 矩阵 A, B 相乘所得到的矩阵, 也是由标准块相乘的标准块构成, 如 $\boxed{A_1} \boxed{B_1}, \boxed{A_2} \boxed{B_2}, \boxed{A_3} \boxed{B_3}$
 \dots 即

$$A \cdot B = \begin{bmatrix} \boxed{A_1} & & & \\ & \boxed{A_2} & & \\ & & \boxed{A_3} & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \boxed{B_1} & & & \\ & \boxed{B_2} & & \\ & & \boxed{B_3} & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \boxed{A_1} & \boxed{B_1} & & \\ & \boxed{A_2} & \boxed{B_2} & \\ & & \boxed{A_3} & \boxed{B_3} \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

由于这些标准块 $\boxed{A_1}, \dots, \boxed{B_1}, \dots$ 的乘法规则与原先矩阵相同, 故知 $\boxed{A_1}, \boxed{B_1}, \boxed{C_1}, \boxed{D_1}, \dots$ 等本身也是一个和原来群同构的一个群, 因为原来群对应二元素的相乘等于它们的相乘, 也就是说, $\boxed{A_1}, \boxed{B_1}, \boxed{C_1}, \boxed{D_1}, \dots$ 等组成了比原来群维数小一些的空间的表象. 同样, $\boxed{A_2}, \boxed{B_2}, \boxed{C_2}, \boxed{D_2}, \dots$ 也是一个表象.

简言之, 如果一个群的 n 维空间表象 (是一些线性变换) 有不变子空间, 那末, 这个群一定可以在其不变子空间中找到一个简单一些的表象. 显然, 我们可以这样一直化简下去, 一直到一个维数最小的空间, 在这个空间中群所有的线性变换再也没有共同的不变子空间了为止. 这样的表象我们称为不可约表象. 从上面所述可知, 群的一切表象可以说是由少数不可约表象构成.

显然, 把一个可约表象 (有不变子空间的表象) 化成不可约表象, 只要通过坐标变换, 或者用矩阵语言来说就是相似变换来进行就可以了.

群的不可约表象是群的表象理论中十分重要的概念. 我们在

后面将讲到群的不可约表象的一个十分重要的性质，那就是一个群的表象虽然可以任意多，但不可约表象的数目却是确定的，不论表象空间怎么选法，这个性质对群在量子化学中的应用起着重要作用。

对于某些线性变换，矢量空间或状态空间可分成几个不变子空间，意即某状态或矢量经变换后仍属于原先所属的状态子空间内。如，分子轨道函数 ϕ 若属于整个状态空间中的某个不变子空间内，如 A 、 B 、 C 、 D …中的一种，原先在子空间 A 内的那种 ϕ 经变换后仍属于 A 而不变，原先在子空间 B 内的那种 ϕ 仍属 B 而不变。现在根据同样原理把群的表象分成(或简约成)几个不可约表象，因而每种不可约表象，即相当于一种不变子空间(对于群中各变换或元素而言)，所以对应于对称群的某分子轨道函数 ϕ 必定属于这些不可约表象中的一种。例如属于 C_{3v} 的 $\begin{smallmatrix} A \\ C \rightarrow B \end{smallmatrix}$ 的分子轨道函数有如下三个：

$$\phi_1 = \psi_A + \psi_B + \psi_C$$

$$\phi_2 = \psi_B - \psi_C$$

$$\phi_3 = 2\psi_A - \psi_B - \psi_C$$

其中 ϕ_1 即属于 Γ_1 不可约表象， ϕ_2 及 ϕ_3 即属于 Γ_3 表象，其判断方法将在下面讨论。

18-7a 群不可约表象的性质和群的特征标

对于一个群，它有多少个不等价的不可约表象呢？群论的研究告诉我们，这完全是由群的构造所决定。对于一个群 G ，我们可以把其中的元素分成若干类，对于任何两个元素 A 和 B ，如果在群中我们能找到另一个元素 C ，使得 $A = C^{-1}BC$ ，这时我们说， A 和 B 是属于同一类的。这个分类法称为群的共轭类。我们看到， $A = C^{-1}BC$ ，就是对于 B 作相似变换， A 和 B 只是相差坐标变换而已。而我们又看到，对于不可约表象也是和群表象空间有没有不变子空间有关的。群的表象理论进一步的研究表明，一个群的不可约表象的个数等于这个群含有共轭类的个数。而从群论又可知

道，共轭类的个数是群的元素的个数的约数，这些性质对于找出群的不可约表象是很有用处的。

例如， C_3 群有 E 、 $\sigma_v(BC)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 、 $\sigma_v(AB)$ 、 C_3 、 C_3^{-1} 六个元素，其中共轭类数目只可能是 3、2 或 1（因 3、2、1 是 6 的约数）。事实上， $\sigma_v(BC)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 、 $\sigma_v(AB)$ 三者成一共轭类， C_3 及 C_3^{-1} 成一共轭类， E 自成一共轭类，亦即六个元素可分成三类。试验共轭类的方法很简单：只要先取任一元素，如 $\sigma_v(BC)$ ，再把群中任一元素（如 C_3 ）和它的逆元素（如 C_3^{-1} ），根据表 18-1 乘法表计算 $C_3^{-1}\sigma_v(BC)C_3$ ，求出和 $\sigma_v(BC)$ 等价的一些元素，再取不属于此共轭类的另一元素，依同样方法求它的共轭类，直至取完为止。如 $\sigma_v(BC)$ 的共轭类元素有：

$$\begin{aligned}C_3^{-1}\sigma_v(BC)C_3 &= \sigma_v(AB) \\C_3\sigma_v(BC)C_3^{-1} &= \sigma_v(AC) \\ \sigma_v(AC)\sigma_v(BC)\sigma_v(AC) &= \sigma_v(AB) \\ \sigma_v(AB)\sigma_v(BC)\sigma_v(AB) &= \sigma_v(AC) \\ E\sigma_v(BC)E &= \sigma_v(BC)\end{aligned}$$

亦即 $\sigma_v(AB)$ 、 $\sigma_v(AC)$ 、 $\sigma_v(BC)$ 属于同一类。

C_3 的共轭类元素为：

$$\begin{aligned}\sigma_v(AB)C_3\sigma_v(AB) &= C_3^{-1} \\ \sigma_v(AC)C_3\sigma_v(AC) &= C_3^{-1} \\ \sigma_v(BC)C_3\sigma_v(BC) &= C_3^{-1} \\ C_3C_3C_3^{-1} &= C_3 \\ C_3^{-1}C_3C_3 &= C_3^{-1} \\ EC_3E &= C_3\end{aligned}$$

亦即 C_3 与 C_3^{-1} 属于同一类。

E 与群中任何元素都可互相交换，根据群论定律，它自成一类，如

$$\begin{aligned}C_3EC_3^{-1} &= E \\ C_3^{-1}EC_3 &= E \\ \sigma_v(AB)E\sigma_v(AB) &= E\end{aligned}$$

$$\sigma_r(AC)E\sigma_r(AC) = E$$

$$\sigma_r(BC)E\sigma_r(BC) = E$$

$$EEE = E$$

O_{3v} 群既含三个共轭类, 故它有 Γ_1 、 Γ_2 及 Γ_3 三个不可约表象。

我们知道了群有一定数目的不可约表象后, 要问这些表象怎样用符号表示出来呢? 在上面已说过, 只要表象空间确定, 并且表象空间的一组基也确定, 那末群的每个元素都可以表示为一个矩阵。对于同一个表象空间的一个不可约表象, 我们如果选取不同的坐标系, 那末, 表象的矩阵是不一样的 (虽然在不同基里的表象仍然是等价的)。例如原来矩阵为 A , 当基改变后 (即坐标系改变后), 矩阵相应变为 $S^{-1}AS$ 的形式, 其中 S 为坐标变换矩阵。为了把一个群在某一空间的表象表示出来, 我们一定要寻找这些元素相应的矩阵不随坐标取法而变的量。用矩阵的乘法可以证明, 对于任一矩阵

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} & \cdots \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

它们的对角元素之和不随坐标改变而改变。这只要用坐标矩阵试乘一下即可证明。现在, 我们用 $x_a = \sum_i a_{ii}$ 表示对角元素之和, 在矩阵中, 它称为矩阵的迹。总之, 不论坐标系怎样选取, 矩阵的迹是不变的, 对于群的一个不可约表象, 我们总可以把相应元素的矩阵的迹写出来。对于群的这个不可约表象, 它们是常数, 是代表这个表象特征的, 我们常把它称为群的不可约表象的特征标。我们常用 $\Gamma_i(R)$ 或 $\omega_i(R)$ 来表示元素 R 的第 i 个不可约表象的特征标。我们把对应每个元素的特征标都写出来, 就得到了一个群的 Γ_i 表象的一个特征表。


例如从表 18-2 C_{3v} 对称群中不可约表象 Γ_3 中 C_3^{-1} 的矩阵之迹可知它的特征标 $\Gamma_3(C_3^{-1}) = -\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = -1$ (因表象矩阵的对角元素为 $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$)。而 $\Gamma_3[\sigma_v(AC)] = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$ 。因而 C_{3v} 群有如下的特征表:

表 18-3 C_{3v} 群的特征表

	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	1	1	1
Γ_3	2	0	0	0	-1	-1

这个特征表对不同的群可以作为固定不变的数据查到(今将各种常用对称群的特征表列于附录十一,以供查用)。我们在研究某一个分子对称群时,可先搞清它是什么对称群,它有几个不可约表象,查出它的特征表,应用起来就很方便。

如果对于某一本征函数 Ψ ,它是属于这一个一维不可约表象的,那末,特征标就等于群的某一元素作用于 Ψ 而得的本征值。反过来,我们也可以根据群的一个表象的特征标是否和这个群施于 Ψ 后的本征值相同来判断这个 Ψ 是否属于这个不可约表象(所谓属不属于是指 Ψ 是否是它的空间表象)。从前面几节我们知道,这对于判断 $\int \psi^* H \psi d\tau$ 是否等于零是十分有用的。

今举属于 C_{3v} 对称群  的三个分子轨道为例:

$$\phi_1 = \psi_A + \psi_B + \psi_C$$

$$\phi_2 = \psi_B - \psi_C$$

$$\phi_3 = 2\psi_A - \psi_B - \psi_C$$

现来看它们究竟属于哪一个不可约表象。

对于 ϕ_1 ,施行群中任一元素施行变换时,若用 Γ_1 的特征标, $\alpha_1(R)$,则结果仍为 ϕ_1 而不改交,对于 $\sigma_v(AB)$ 、 $\sigma_v(BC)$ 、...等都

是如此。

$$\begin{aligned}\text{如} \quad \sigma_v(AB)\phi_1 &= \psi_B + \psi_A + \psi_C = \phi_1 \\ C_3^{-1}\phi_1 &= \psi_B + \psi_C + \psi_A = \phi_1\end{aligned}$$

可见 ϕ_1 属于 I_1 不可约表象(一维的)。

对于 ϕ_2 , 若用 I_1 的特征标, 施行 $\sigma_v(AB)$ 、 $\sigma_v(BC)$ 、 \cdots 等, 则结果 ϕ_2 改变了。例如:

$$\begin{aligned}\sigma_v(AB)\phi_2 &= \sigma_v(AB)(\psi_B - \psi_C) = \psi_A - \psi_C \\ C_3^{-1}\phi_2 &= C_3^{-1}(\psi_B - \psi_C) = \psi_C - \psi_A\end{aligned}$$

可见 ϕ_2 不属于 I_1 不可约表象。同样亦可证明 ϕ_2 及 ϕ_3 既不属于 I_1 , 亦不属于 I_2 。

此外, 群论中还有如下一定理:

若 ϕ 属于 I_j 不可约表象时, 则

$$\sum x_j(R_i) R_i \phi = \frac{h}{l_j} \phi \quad (18-55)$$

若 ϕ 不属于 I_j 时, 则

$$\sum x_j(R_i) R_i \phi = 0 \quad (18-56)$$

其中 R_i 为群中任一元素, $x_j(R_i)$ 是该元素在 I_j 不可约表象中的特征标, l_j 是 I_j 的维数, h 是群的阶数。这定律对多维不可约表象均可适用。

例如, 对于 ϕ_1 , 我们分别用 I_1 、 I_2 、 I_3 、 \cdots 试: 用 I_1 试

$$\begin{aligned}\sum x_1(R_i) R_i \phi_1 &= \sum x_1(R_i) R_i (\psi_A + \psi_B + \psi_C) \\ &= 6(\psi_A + \psi_B + \psi_C) \\ \left(\because h=6, l_1=1, \therefore \frac{h}{l_1}=6 \right)\end{aligned}$$

用 I_2 试

$$\begin{aligned}\sum x_2(R_i) R_i \phi_1 &= \sum x_2(R_i) R_i (\psi_A + \psi_B + \psi_C) \\ &= \psi_A + \psi_B + \psi_C - 3\psi_A - 3\psi_B - 3\psi_C + 2\psi_A + 2\psi_B + 2\psi_C = 0\end{aligned}$$

用 I_3 试

$$\begin{aligned}\sum x_3(R_i) R_i \phi_1 &= \sum x_3(R_i) R_i (\psi_A + \psi_B + \psi_C) \\ &= 2\psi_A + 2\psi_B + 2\psi_C - 2\psi_A - 2\psi_B - 2\psi_C = 0\end{aligned}$$

可见 ϕ_1 属于 Γ_1 而不属于 Γ_2 及 Γ_3 。

对于 ϕ_2 用 Γ_1 试

$$\begin{aligned}\sum x_1(R_i) R_i \phi_2 &= \sum x_1(R_i) R_i (\psi_B - \psi_C) \\ &= \psi_B - \psi_C + \psi_A - \psi_C + \psi_C - \psi_B + \psi_B - \psi_A + \psi_A \\ &\quad - \psi_B + \psi_C - \psi_A = 0\end{aligned}$$

用 Γ_2 试

$$\begin{aligned}\sum x_2(R_i) R_i (\psi_B - \psi_C) &= \psi_B - \psi_C - \psi_A + \psi_C - \psi_C \\ &\quad + \psi_B - \psi_B + \psi_A + \psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_A = 0\end{aligned}$$

用 Γ_3 试

$$\begin{aligned}\sum x_3(R_i) R_i (\psi_B - \psi_C) &= 2\psi_B - 2\psi_C - \psi_A \\ &\quad + \psi_B - \psi_C + \psi_A = 3(\psi_B - \psi_C) \\ &\quad \left(\text{因 } h=6, l_3=2 \quad \text{故 } \frac{h}{l_3}=3 \right)\end{aligned}$$

可见 ϕ_2 属于 Γ_3 ，而不属于 Γ_1 及 Γ_2 。

用相同方法试 ϕ_3 ，亦可知道它属于 Γ_3 而不属于 Γ_1 及 Γ_2 。特征表的其他应用详见下节。在此我们还将再看一下特征标的一些性质。从群论中可知对称群的特征标常有如下一些性质：

① 属于同一共轭类的各元素的特征标均相同。如在 C_{3v} 对称群中 $\sigma_v(AB)$ 、 $\sigma_v(BC)$ 及 $\sigma_v(AC)$ 同属于一共轭类，它们有相同的特征标； C_3 及 C_3^{-1} 亦属于相同共轭类，有相同的特征标。

② 各不可约表象维数平方的总和等于群的阶数（即元素数目）。若对称群的阶数为 h ， Γ_i 的维数 l_i ，即

$$\sum l_i^2 = h \quad (18-57)$$

例如 C_{3v} 有三个不可约表象 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 ，其维数为 l_1 、 l_2 及 l_3 ，则 $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$ ，可知一定是其中二个是一维，一个是二维。

③ 凡是一维的不可约表象，它们的特征表为 ± 1 ，即不是 $+1$ ，就是 -1 。这也可从 C_{3v} 的特征表中看出。

④ 因为 E 是全等变换，它的表象矩阵只能是： $[1]$ 、 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 。

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdots$$
 等单位矩阵形式, 亦即它们的迹或特征标只能是 1.

2、3、 \cdots 等, 其特征标即是它们的维数.

⑤ 群的代表理论的研究还指出了—个非常有意义的结果, 那就是: 各表象的特征标之间有如下关系:

若以 $x_j(R_i)$ 表示群的 Γ_j 不可约表象中第 i 个元素的特征标, $x_k(R_i)$ 表示群的 Γ_k 不可约表象中第 i 个元素的特征标, 则

$$\sum x_j(R_i) x_k(R_i) = 0 \quad (18-58)$$

比如从 C_{3v} 群的特征表中, Γ_2 、 Γ_3 二者

$$\begin{aligned} \sum x_j(R_i) x_k(R_i) &= 1 \times 2 + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 + (-1) \times 0 \\ &\quad + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 2 + 0 + 0 + 0 + (-1) + (-1) = 0 \end{aligned}$$

这个关系也可以用另外一种方式表达, 那就是: 如果把群的各不可约表象看成一个矢量, 它的各分量是群各元素的特征标的值, 那末, 二个矢量的正交条件是矢量内积等于零, 而内积表示为各分量乘积之和, 因此, 如果把群的各不可约表象看成一个矢量, 那末这些矢量是正交的.

应用上述一些性质, 对于有的群就可以很方便地把它的各种不可约表象的特征标求出, 即对于某个群, 可以把它的特征标从理论上推出来.

如对于 C_{2v} 群, 我们知道它是由 4 个元素组成. 这 4 个元素是 E 、 C_2 、 σ_v 、 σ'_v . 我们经过验算知道, 这个群的每一个元素各属于一个共轭类, 也就是 C_{2v} 有 4 个共轭类, 因此, 这个群有 4 个不可约表象: Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 、 Γ_4 . 若 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3 、 Γ_4 的表现空间维数分别是 l_1 、 l_2 、 l_3 、 l_4 , 则

$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$, 因维数不能少于 1, 故显然 $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$. 即各个不可约表象都是一维的. 对于全等变换 E , 各不可约表象(一维)的特征标都是 1. 对于 Γ_1 我们可以写出(因为这是一个明显的不可约表象)如表 18-4 所示的情况, 于是根据正交关系, 可以得到其它几个不可约表象的特征标.

表 18-4

	E	G_2	C_1	σ'_n
P_1	1	1	1	1

表 18-5

	E	G_2	C_1	σ'_n
P_1	1	1	1	1
P_2	1	-1	-1	1
P_3	1	-1	1	-1
P_4	1	1	1	-1

在这一节,我们简单地介绍了群不可约表象的一些重要性质,这些性质在量子化学中有着重要的应用.近代,随着量子化学的迅速发展,这些工具就变得越来越不可缺少.

18-7b 群的不可约表象和本征函数

群的表象在量子化学中是很有用的.一个在实际中运用得很多的性质就是:用一个群的元素,在一定条件下,对于某一本征函数实行作用后,就等于它的特征标乘以这个本征函数.

我们举例说明这个性质:

对某一分子轨道函数,我们可以看作原子轨道函数线性迭加而成,要求得这个函数 Ψ ,必须解哈密顿方程: $H\psi = E\psi$. 然而我们又知道, ψ 具有某种对称性,并必须与分子对称性相适应,而后可从分子的空间结构看出,根据分子构造的空间对称性,我们可以找出一个相应的对称群;这个对称群中任意元素 α 当然不会改变 H ,亦不会改变分子的能量 E ,亦就是不会改变哈密顿方程的解.换言之,群中元素 α 对称变换不使方程的解改变,这是从分子轨道的对称性考虑得来的结论.

如果方程有 n 个不同的本征值,并且对于每个本征值只有一个本征函数,即 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$,它们相应的能量是 E_1, E_2, \dots, E_n ,显然它们是正交的.但分子的对称变换不仅只是使方程的解

不变(如把 ψ_1 变成 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 中任意一个), 而且还不使体系能量改变, 这样, 群中任何元素作用于 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 中任一 ψ_i 都必须有 $\alpha\psi_i = \lambda_i\psi_i$, λ_i 是 $+1$ 或者是 -1 . 因为如果 $\alpha\psi_i = \psi_j$ (亦即转换使某本征函数 ψ_i 变成另一本征函数 ψ_j), 而 ψ_j, ψ_i 的能量是不一样的, 亦即对于对称操作, 体系的能量变了. 所以, 对于群 G 中任两个元素 α_1, α_2 ,

$$\alpha_1\psi_i = \lambda_{1i}\psi_i$$

$$\alpha_2\psi_i = \lambda_{2i}\psi_i$$

并且 $\alpha_1 \cdot \alpha_2$ (也是群 G 中的元素), 作用 ψ_i 也必定有:

$$\alpha_1\alpha_2(\psi_i) = \lambda_{1i}\lambda_{2i}\psi_i$$

这时我们显然可以把各 α 作用于某一个 ψ , 相应的各 λ 值看作群 G 的一个一维表象. 在这里表现空间是 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 中的某一个.

显然, $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 中任一 ψ_i 都可看作一维表现空间. 因此, 能写出一系列群 G 不同的一维表象, 这个表象是不可约的, 特征标就是群元素作用于 ψ_i 后所得的 $\lambda\psi_i$ 中的 λ , $\lambda = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$.

但是, 我们又发现, 一个群 G 有多少个不可约的表象, 每个表象的特征标是什么, 这都可以从群的性质独立得出来, 而不需要考察群作用于具体某 ψ 而得的结果. 因此, 我们只要查出(或者根据群的性质推出)群有几个不可约的一维表象, 和它对应的特征标是什么, 我们即可得出群的元素作用于 ψ 后所得的结果.

一个群的大于一维的不可约表象和本征函数的关系又怎样呢?

如果哈密顿方程 $H\psi = E\psi$, 对于某个 E_m 有许多本征函数, 如 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m$, 它们都是方程的解. 对于分子轨道函数来说, 也就是很多轨道函数具有同一能量. 这时候, 对称群的任何元素作用于 ψ_i 后, 不一定得到 $\pm\psi_i$ 了, 因为 $\sum a_i\psi_i$ 也是方程的解. 这时, 群 G 中的元素 α 作用 ψ_j 后得到:

$$\alpha\psi_j = \sum a_i\psi_i$$

这时,如果取 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m$ (共 m 个) 作为群 G 的表现空间, 那末 G 的表象就是某一 m 维空间的线性变换(即 m 阶的矩阵), 亦即是一个 m 维的不可约表象。把这个意思反过来说也就是, 一个群如果有 m 维($m > 1$) 的不可约表象, 那末这就相当于适合此群的某哈密顿方程 $H\psi = E\psi$ 对于一个本征值有 m 个本征函数的情况。此外, 一个对称群若有 n 个不可约表象, 与此对称群相应的哈密顿方程就可能有 n 个不相同的本征值。

根据群的不可约表象我们还能判断二个分子轨道函数是否正交。

如我们知道两个分子轨道函数 ψ_1, ψ_2 , 是 $H\psi = E\psi$ 的解, 分别属于群的两个不同的不可约表象, 我们虽不知道 ψ_1, ψ_2 是什么, 但我们能断定, 它们一定正交。如果属于同一个不可约表象(一定大于一维), 则它们不会正交。

18-8 简化长期方程

利用群论可使长期方程简化。以 A, B, C 三质点以正三角形排列的分子为例, 若以各原子轨道的函数 ψ_A, ψ_B 及 ψ_C 组成如下分子轨道 ϕ (若已知各原子轨道为正交):

$$\phi = C_1\psi_A + C_2\psi_B + C_3\psi_C \quad (18-59)$$

代入薛定谔方程 $H\phi = \varepsilon\phi$, 可求得如下长期方程:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - \varepsilon & H_{AB} & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} - \varepsilon & H_{BC} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (18-60)$$

若能知道 $H_{BA}, H_{CA}, H_{AB} \dots$ 的数值即可将此长期方程简化。

(1) 一种方法是判断它们是否为零。若它们为零, 长期方程就可很易化简而展开以求得能量 ε 及 C_1, C_2, C_3 等系数。根据附录 4 所述定理①。若有任何操作 R 对于 ψ_A, ψ_B 及 ψ_C 运算, 若其本征值不等, 即

① 算符 R 需与 H 可对易。

$$\left. \begin{aligned} R\psi_A &= \alpha_1\psi_A \\ R\psi_B &= \alpha_2\psi_B \\ R\psi_C &= \alpha_3\psi_C \end{aligned} \right\} \quad (18-61)$$

$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$, 则 $H_{AB} = H_{BC} = H_{AC} = \dots = 0$. 根据各种对称群的特征表(参见附录十一)可知除非 ψ_A, ψ_B 及 ψ_C 属于同一种表象 Γ , 终会找到一种变换的本征值(即特征)对于它们是不同的, 那末 $H_{AB} = H_{BC} = \dots = 0$. 如果 ψ_A, ψ_B, ψ_C 属于同一种表象 Γ , 则 H_{AB}, H_{BC}, \dots 等不等于零, 是否属于同一表象, 只需看 ψ_A, ψ_B, ψ_C 等函数的对称性(参见 § 18-7)就可以了.

(2) 另一种简化方法是这样: 我们可选择一种或一组对称变换, 它们可以和哈密顿 H 任意交换(若体系状态经此操作后全不改变, 常能符合这条件). 例如选择的变换 R 为:

$$R = \sigma_v(BC) + \sigma_v(AC) + \sigma_v(AB) \quad (18-62)$$

对 $H\phi = \varepsilon\phi$ 施行, 则

$$RH\phi = R\varepsilon\phi \quad (18-63)$$

亦即

$$H(R\phi) = \varepsilon(R\phi) \quad (18-64)$$

所以 $R\phi$ 亦就是薛定谔方程 $H\phi' = \varepsilon\phi'$ 的本征函数(因 ϕ', ϕ 都是本征函数, 适合薛定谔方程), 而

$$R\phi = \alpha\phi \quad (18-65)$$

故求出 $R\phi$ 后即可知道 ϕ (分子状态函数), 二者不过相差一常数 α 而已. 去求 $R\phi$ 是比较容易的, 只需将 $\phi = C_1\psi_A + C_2\psi_B + C_3\psi_C$ 代入, 得:

$$R(C_1\psi_A + C_2\psi_B + C_3\psi_C) = \alpha(C_1\psi_A + C_2\psi_B + C_3\psi_C) \quad (18-66)$$

从此方程很易得到如下一组长期方程①:

$$\left. \begin{aligned} C_1(R_{AA} - \alpha) + C_2R_{AB} + C_3R_{AC} &= 0 \\ C_1R_{BA} + C_2(R_{BB} - \alpha) + C_3R_{BC} &= 0 \\ C_1R_{CA} + C_2R_{CB} + C_3(R_{CC} - \alpha) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (18-67)$$

① 可利用变分法得到.

或

$$\begin{vmatrix} R_{AA} - \alpha & R_{AB} & R_{AC} \\ R_{BA} & R_{BB} - \alpha & R_{BC} \\ R_{CA} & R_{CB} & R_{CC} - \alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (18-68)$$

其中 $R_{AA} = \int \psi_A R \psi_A d\tau$, $R_{BA} = \int \psi_B R \psi_A d\tau \dots\dots$. 要计算这些是比较容易的. 因为

$$R = \sigma_v(BC) + \sigma_v(AC) + \sigma_v(AB) \quad (18-69)$$

$$R\psi_A = \sigma_v(BC)\psi_A + \sigma_v(AC)\psi_A + \sigma_v(AB)\psi_A \quad (18-70)$$

$\sigma_v(BC)\psi_A$ 的物理意义即将反映操作 $\sigma_v(BC)$ (对垂直于 BC 线的对称面) 施于 A 质点. 结果是 A 点位置未变, 故

$$\sigma_v(BC)\psi_A = \psi_A \quad (18-71)$$

$\sigma_v(AC)\psi_A$ 的结果是 A 粒反映到 C 粒的位置, 而 C 粒与 A 粒不可区别, 故

$$\sigma_v(AC)\psi_A = \psi_C \quad (18-72)$$

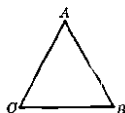


图 18-3 三个等同的原子作 ABC 正三角形排列的分子

同样理由,

$$\sigma_v(AB)\psi_A = \psi_B \quad (18-73)$$

故

$$R\psi_A = \sigma_v(BC)\psi_A + \sigma_v(AC)\psi_A + \sigma_v(AB)\psi_A = \psi_A + \psi_B + \psi_C \quad (18-74)$$

同样可知

$$R\psi_B = R\psi_C = \psi_A + \psi_B + \psi_C \quad (18-75)$$

对 $R\psi_A$ 乘以 ψ_A 或 ψ_B 或 ψ_C , 积分之, 得:

$$\left. \begin{aligned} R_{AA} &= \int \psi_A R \psi_A d\tau \\ &= \int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_A \psi_B d\tau + \int \psi_A \psi_C d\tau = 1 \\ R_{BA} &= \int \psi_B R \psi_A d\tau \\ &= \int \psi_B \psi_A d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + \int \psi_B \psi_C d\tau = 1 \end{aligned} \right\} \quad (18-76)$$

(因为 $\int \psi_A^2 d\tau = \int \psi_B^2 d\tau = 1$, $\int \psi_A \psi_B d\tau = \int \psi_A \psi_C d\tau = \dots\dots = 0$) 利用这

样方法即可算出:

$$\begin{aligned} R_{AA} &= R_{AB} = R_{AC} = R_{BA} = R_{BB} = R_{BC} \\ &= R_{CA} = R_{CB} = R_{CC} = 1 \end{aligned} \quad (18-77)$$

因而式(18-68)即可简化成:

$$\begin{vmatrix} 1-\alpha & 1 & 1 \\ 1 & 1-\alpha & 1 \\ 1 & 1 & 1-\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (18-78)$$

将此行列式展开, 求得三个 α 根,

$$\alpha = 0, \alpha = 0, \alpha = 3 \quad (18-79)$$

将 $\alpha = 0$ 及式(18-77)代入式(18-67), 得:

$$C_1 + C_2 + C_3 = 0 \quad (18-80)$$

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1 \quad (\text{由归一化条件得到}) \quad (18-81)$$

这样就可求出可能的 C_1 、 C_2 及 C_3 值, 如下二个函数 ϕ_1 及 ϕ_2 即是可能的二个分子状态函数:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\psi_A - \psi_B - \psi_C] \quad (18-82)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_B - \psi_C] \quad (18-83)$$

将 $\alpha = 3$ 代入式(18-67), 得:

$$-2C_1 + C_2 + C_3 = 0$$

同样方法求得另一分子轨道函数 ϕ_3 为:

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_A + \psi_B + \psi_C) \quad (18-84)$$

18-9 应用对称群的特征表直接求分子状态函数

若分子状态函数 ϕ 是由原子轨道函数 ψ_A 、 ψ_B 等适当组合而成, 即

$$\phi = C_1\psi_A + C_2\psi_B + C_3\psi_C + \cdots = \sum C_k\psi_k \quad (18-85)$$

若原子轨道有 i 个, 则分子轨道亦有 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 \cdots 、 ϕ_i 共 k 个(上面的 ϕ 只是通式)。例如 k 是 3, 则

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= C_{11}\psi_A + C_{12}\psi_B + C_{13}\psi_C \\ \phi_2 &= C_{21}\psi_A + C_{22}\psi_B + C_{23}\psi_C \\ \phi_3 &= C_{31}\psi_A + C_{32}\psi_B + C_{33}\psi_C \end{aligned} \right\} \quad (18-86)$$

这三个联立方程, 亦可以转化为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_A &= b_{11}\phi_1 + b_{12}\phi_2 + b_{13}\phi_3 \\ \psi_B &= b_{21}\phi_1 + b_{22}\phi_2 + b_{23}\phi_3 \\ \psi_C &= b_{31}\phi_1 + b_{32}\phi_2 + b_{33}\phi_3 \end{aligned} \right\} \quad (18-87)$$

可写成通式:

$$\psi_i = \sum b_{ik}\phi_k \quad (18-88)$$

意即原子轨道函数, 亦可用所有分子轨道函数的组合来表示.

现以对称群中某一变换 R_i (即某一对称操作) 施于此原子轨道函数 ψ_k , 则

$$R_i\psi_i = \sum b_{ik}R_i\phi_k \quad (18-89)$$

现将特征表中某一不可约表象 Γ_j 的特征标 $x_j(R_i)$ (属于 R_i 变换的) 乘式(18-89)的二边, 得:

$$x_j(R_i)R_i\psi_i = \sum_k b_{ik}x_j(R_i)R_i\phi_k \quad (18-90)$$

现若将此表象 Γ_j 中所有对称变换 (即各种 R_i) 施行的结果加起来, 即

$$\sum_i x_j(R_i)R_i\psi_i = \sum_k b_{ik} \sum_i x_j(R_i)R_i\phi_k \quad (18-91)$$

因为根据式(18-55)及式(18-56)所述定律:

若 ϕ_k 属于 Γ_j 不可约表象时

$$\sum_i x_j(R_i)R_i\phi_k = \frac{h}{l_j} \phi_k$$

若 ϕ_k 不属于 Γ_j 时,

$$\sum_i x_j(R_i)R_i\phi_k = 0$$

所以若称属于 Γ_j 的 ϕ_k 为 ϕ_j , 则得

$$\sum_i x_j(R_i)R_i\psi_i = b_k \frac{h}{l_j} \phi_j \quad (18-92)$$

亦即

$$\phi_j = k \times \sum_i x_j(R_i)R_i\psi_i \quad (18-93)$$

我们就可应用这公式求分子轨道函数 ϕ_i 。方法是：

(1) 第一步,按分子的对称性找出此分子所属的对称群。

(2) 第二步,把对称群所有每种不可约表象 I_j 的各种变换 R_i 对每一原子轨道函数 ψ_i 施行变换,根据分子图形求出变换的结果 $R_i\psi_i$ 。再乘以此变换的特征标 $x_j(R_i)$ (属于 I_j 表象的)。

(3) 最后,求出此不可约表象 I_j 所有的 $x_j(R_i)R_i\psi_i$ 的总和 $\sum_i x_j(R_i)R_i\psi_i$ 。

这样就可得到一个或若干个分子轨道函数。在多维不可约表象中可以有多个分子轨道。式 (18-93) 中的常数 k 值可由归一化条件求得。

(4) 对每一表象 I_j 进行同样运算,就可求出所有可能的分子轨道函数。

现举例说明如下:

18-9a 苯分子的分子轨道函数及能量

苯分子结构属于 D_{6h} 对称群,它与 D_6 对称群只相差一次倒反操作 ($i(D_{6h}=D_6 \times i)$)。因而亦可以用 D_6 对称群来表示它。此对称群包含 E 、 C_2 、2种 C_3 (指 C_3^+ 及 C_3^{-1})、2种 C_6 (指向右旋转 $\frac{2\pi}{6}$ 度的 C_6^+ 及向左旋转 $2\pi/6$ 的 C_6^{-1})、3种 C_2' (对于三个穿过正六角形顶点的二重轴旋转 180°) 及 3种 C_2'' (对于三个垂直于六角形边的二重轴旋转 180°) 等单元操作。其特征列于表 18-6。

表 18-6 D_6 对称群的特征表

	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
A_1 (即 I_1) 的 $x_1(E)$	1	1	1	1	1	1
A_2 (即 I_2) 的 $x_2(E)$	1	1	1	1	-1	-1
B_1 (即 I_3) 的 $x_3(E)$	1	-1	1	-1	1	-1
B_2 (即 I_4) 的 $x_4(E)$	1	-1	1	-1	-1	1
E_1 (即 I_5) 的 $x_5(E)$	2	-2	1	1	0	0
E_2 (即 I_6) 的 $x_6(E)$	2	2	-1	-1	0	0

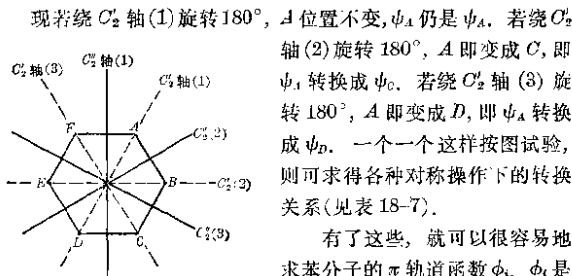


图 18-4

现若绕 C_2' 轴(1)旋转 180° , A 位置不变, ψ_A 仍是 ψ_A . 若绕 C_2' 轴(2)旋转 180° , A 即变成 C, 即 ψ_A 转换成 ψ_C . 若绕 C_2' 轴(3)旋转 180° , A 即变成 D, 即 ψ_A 转换成 ψ_D . 一个一个这样按图试验, 则可求得各种对称操作下的转换关系(见表 18-7).

有了这些, 就可以很容易地求苯分子的 π 轨道函数 ϕ_i . ϕ_i 是由 $\psi_A, \psi_B, \psi_C, \psi_D, \psi_E, \psi_F$ 六个原子轨道构成的.

根据式(18-93), 将表 18-6 中 $x_i(R_i)$ 及表 18-7 中 $R_i\psi_i$ 值代入, 计算. 如用 $x_1(R_i)$ 时, 得:

$$A_1(\text{即 } I_1) \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = k \sum_R x_1(R_i) R_i \psi_A = k (\psi_A + \psi_D + \psi_C) \\ \quad + \psi_E + \psi_B + \psi_F + \psi_A + \psi_C + \psi_E \\ \quad + \psi_F + \psi_B + \psi_D) = k' (\psi_A + \psi_B \\ \quad + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) \\ \phi_1^{(1)} = k \sum_R x_1(R_i) R_i \psi_B = k' (\psi_A + \psi_B \\ \quad + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) \\ \phi_1^{(2)} = \phi_1^{(3)} = \phi_1^{(4)} = \phi_1^{(5)} = k' (\psi_A + \psi_B \\ \quad + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) \end{array} \right. \quad (18-94)$$

采用 $x_2(R)$ 时, 得:

$$A_2(\text{即 } I_2) \left\{ \begin{array}{l} \phi_2 = k \sum_R x_2(R_i) R_i \psi_A \\ \quad = k (\psi_A + \psi_D + \psi_C + \psi_E + \psi_B + \psi_F \\ \quad - \psi_A - \psi_C - \psi_E - \psi_F - \psi_B - \psi_D) = 0 \\ \text{同样可知道:} \\ k \sum x_2(R_i) R_i \psi_B = k \sum x_2(R_i) R_i \psi_C \\ \quad - k \sum x_2(R_i) R_i \psi_D \\ k \sum x_2(R_i) R_i \psi_E = k \sum x_2(R_i) R_i \psi_F = 0 \end{array} \right. \quad (18-95)$$

表 18-7 $F_1(R)\psi_i$ 值(或 $R_i\psi_i$ 值)

ψ_i	$F_1(R)$											
	R	C_2	$2C_3$		$2C_6$		$3C_2'$			$3C_2''$		
			C_3^+	C_3^{-1}	C_6^+	C_6^{-1}	$C_2'(1)$	$C_2'(2)$	$C_2'(3)$	$C_2''(1)$	$C_2''(2)$	$C_2''(3)$
ψ_A	ψ_A	ψ_D	ψ_C	ψ_E	ψ_B	ψ_F	ψ_A	ψ_A	ψ_B	ψ_F	ψ_B	ψ_D
ψ_B	ψ_B	ψ_E	ψ_D	ψ_F	ψ_C	ψ_A	ψ_F	ψ_B	ψ_A	ψ_E	ψ_A	ψ_C
ψ_C	ψ_C	ψ_F	ψ_E	ψ_A	ψ_D	ψ_F	ψ_F	ψ_A	ψ_C	ψ_D	ψ_E	ψ_B
ψ_D	ψ_D	ψ_A	ψ_F	ψ_B	ψ_E	ψ_C	ψ_A	ψ_F	ψ_E	ψ_C	ψ_E	ψ_A
ψ_E	ψ_E	ψ_B	ψ_A	ψ_C	ψ_F	ψ_D	ψ_C	ψ_E	ψ_A	ψ_B	ψ_D	ψ_F
ψ_F	ψ_F	ψ_C	ψ_B	ψ_D	ψ_A	ψ_E	ψ_D	ψ_D	ψ_F	ψ_A	ψ_C	ψ_E

亦即属于这组表象 A_2 的分子轨道没有。采用 $\omega_3(R)$ 时, 得:

$$B_1(\text{即 } F_3) \left\{ \begin{aligned} \phi_3 &= k \sum_R \omega_3(R_i) R_i \psi_A = k(\psi_A - \psi_D + \psi_C) \\ &\quad + \psi_E - \psi_B - \psi_F + \psi_A + \psi_C \\ &\quad + \psi_E - \psi_F - \psi_B - \psi_D) \\ &\approx k'(\psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D + \psi_F - \psi_F) \end{aligned} \right\} \quad (18-96)$$

计算 $\sum \omega_3(R_i) R_i \psi_B$ 、 $\sum \omega_3(R_i) R_i \psi_C$ 等亦都得到相同的 ϕ_3 结果。故属于表象 B_1 (即 F_3) 组的分子轨道函数有一个。采用 $\omega_4(R)$ 时, 得:

$$B_2(\text{即 } F_4) \left\{ \begin{aligned} \phi_4 &= k \sum_R \omega_4(R_i) R_i \psi_A = k(\psi_A - \psi_D + \psi_C) \\ &\quad + \psi_E - \psi_B - \psi_F - \psi_A - \psi_C - \psi_E \\ &\quad + \psi_F + \psi_B + \psi_D) = 0 \\ &= k \sum \omega_4(R_i) R_i \psi_B = k \sum \omega_4(R_i) R_i \psi_C \\ &= \dots = 0 \end{aligned} \right\} \quad (18-97)$$

亦即属于这表象 B_2 (即 F_4) 的分子轨道没有。采用 $\omega_5(R)$ 时, 得:

$$E_2(\text{即 } I_5) \left\{ \begin{array}{l} \phi_5 = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_A = k(2\psi_A - 2\psi_D \\ \quad - \psi_C - \psi_E + \psi_B + \psi_F + 0 \times \psi_A + 0 \times \psi_C \\ \quad + 0 \times \psi_E + 0 \times \psi_F + 0 \times \psi_B + 0 \times \psi_D) \\ \quad = k(2\psi_A + \psi_B - \psi_C - 2\psi_D - \psi_E + \psi_F) \\ \phi_5^{(1)} = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_B = k(2\psi_B - 2\psi_E - \psi_D \\ \quad - \psi_F + \psi_C + \psi_A) = k(\psi_A + 2\psi_B + \psi_C \\ \quad - \psi_D - 2\psi_E - \psi_F) \\ \phi_5^{(2)} = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_C = k(2\psi_C - 2\psi_F - \psi_E \\ \quad - \psi_A + \psi_D + \psi_B) = k'(\psi_A - \psi_B - 2\psi_C \\ \quad - \psi_D + \psi_E + 2\psi_F) \\ \phi_5^{(3)} = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_D \\ \quad = k(2\psi_D - 2\psi_A - \psi_F - \psi_B + \psi_E + \psi_C) \\ \phi_5^{(4)} = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_E \\ \quad = k(2\psi_E - 2\psi_B - \psi_A - \psi_C + \psi_F + \psi_D) \\ \phi_5^{(5)} = k \sum x_n(R_i) R_i \psi_F \\ \quad = k(2\psi_F - 2\psi_C - \psi_B - \psi_D - \psi_A + \psi_E) \end{array} \right. \quad (18-98)$$

将上面结果比较一下, 即可知道

$$\phi_5 = \phi_5^{(1)}, \quad \phi_5^{(1)} = \phi_5^{(4)}, \quad \phi_5^{(2)} = \phi_5^{(5)}$$

(常数 k 须从归一化条件去求, 在这里没有意义). 所以只有 ϕ_5 、 $\phi_5^{(1)}$ 及 $\phi_5^{(2)}$ 三式, 而 $\phi_5 - \phi_5^{(1)} = \phi_5^{(2)}$ ($\phi_5^{(2)}$ 的结果完全可由 ϕ_5 及 $\phi_5^{(1)}$ 相减而得). 所以此三个式中只有二个式是独立的, 即属于 E_1 表象的有二个函数:

$$\begin{aligned} \phi_5 - k(2\psi_A + \psi_B - \psi_C - 2\psi_D \\ - \psi_E + \psi_F) \end{aligned} \quad (18-99a)$$

$$\begin{aligned} \phi_5^{(1)} - k(\psi_A + 2\psi_B + \psi_C - \psi_D \\ - 2\psi_E - \psi_F) \end{aligned} \quad (18-99b)$$

最后再看一下特征表中 E_2 (即 I_6) 的情形, 即当 $x_i(R)$ 为 $x_6(R)$ 时, 得:

$$E_2(\text{即 } E_g) \left\{ \begin{aligned} \phi_0 &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_A = k(2\psi_A + 2\psi_D - \psi_C \\ &\quad - \psi_E - \psi_B - \psi_F + 0 + 0 \cdots) \\ &= k(2\psi_A - \psi_B - \psi_C + 2\psi_D - \psi_E - \psi_F) \\ \phi_0^{(1)} &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_B = k(2\psi_B + 2\psi_F - \psi_D \\ &\quad - \psi_E - \psi_C - \psi_A) = k'(\psi_A - 2\psi_B \\ &\quad + \psi_C + \psi_D - 2\psi_E + \psi_F) \\ \phi_0^{(2)} &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_C \\ &= k(2\psi_C + 2\psi_F - \psi_E - \psi_A - \psi_D - \psi_B) \\ \phi_0^{(3)} &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_D \\ &= k(2\psi_D + 2\psi_A - \psi_F - \psi_B - \psi_E - \psi_C) \\ \phi_0^{(4)} &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_E \\ &= k(2\psi_E + 2\psi_B - \psi_A - \psi_C - \psi_F - \psi_D) \\ \phi_0^{(5)} &= k \sum x_0(R_i) R_i \psi_F \\ &= k(2\psi_F + 2\psi_C - \psi_B - \psi_D - \psi_A - \psi_E) \end{aligned} \right\} \quad (18-100)$$

其中 $\phi_0 = \phi_0^{(3)}$, $\phi_0^{(1)} = \phi_0^{(4)}$, $\phi_0^{(2)} = \phi_0^{(5)}$

实际上只有 ϕ_0 、 $\phi_0^{(1)}$ 及 $\phi_0^{(2)}$ 三式。而 $\phi_0^{(2)}$ 又可由 ϕ_0 及 $\phi_0^{(1)}$ 构成 ($\phi_0^{(1)} - \phi_0 = \phi_0^{(2)}$)。故属于此组的独立函数只有二个，即 ϕ_0 及 $\phi_0^{(1)}$ 。

所以总结起来说苯分子的 π 轨道函数共有 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 $\phi_0^{(1)}$ 、 ϕ_0 及 $\phi_0^{(2)}$ 六个，即

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \{\psi_A + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \phi_2 &= \{\psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D + \psi_E - \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \phi_3 &= \{2\psi_A + \psi_B - \psi_C - 2\psi_D - \psi_E + \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{12}} \\ \phi_0^{(1)} &= \{\psi_A + 2\psi_B + \psi_C - \psi_D - 2\psi_E - \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{12}} \\ \phi_0 &= \{2\psi_A - \psi_B - \psi_C + 2\psi_D - \psi_E - \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{12}} \\ \phi_0^{(2)} &= \{\psi_A - 2\psi_B + \psi_C + \psi_D - 2\psi_E + \psi_F\} \times \frac{1}{\sqrt{12}} \end{aligned} \right\} \quad (18-101)$$

其中 ϕ_6 及 $\phi_6^{(1)}$ 属于同一表象, 有相同的能阶. ϕ_0 及 $\phi_0^{(1)}$ 亦属于同一表象, 亦有相同的能量. 其中 $\frac{1}{\sqrt{6}}$ 及 $\frac{1}{\sqrt{12}}$ 即是归一化因子.

18-9b 直接求出分子或轨道能量

应用群论直接求得分子状态函数或分子轨道函数 ϕ 后, 即可直接求得其相应的能量 E . 例如苯分子的六个大 π 轨道的相应能量 E , 是这样:

相当于 ϕ_1 轨道:

$$E_1 = \frac{\int \phi_1 H \phi_1 d\tau}{\int \phi_1^2 d\tau} = \int \phi_1 H \phi_1 d\tau = H_{11} \quad (18-102)$$

将式(18-101)的 ϕ_1 值代入, 得:

$$\begin{aligned} E_1 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 \int (\psi_A + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) H (\psi_A \\ &\quad + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F) d\tau \\ &= \frac{1}{6} \{ (H_{AA} + H_{BB} + H_{CC} + H_{DD} + H_{EE} + H_{FF}) \\ &\quad + (H_{AB} + H_{AF} + H_{BA} + H_{BC} + H_{CB} + H_{CD} \\ &\quad + H_{DC} + H_{DE} + H_{ED} + H_{EF} + H_{FA} + H_{FB}) \\ &\quad + (H_{AC} + H_{AD} + \dots + H_{BD} + H_{BE} + \dots \\ &\quad + H_{CE} + H_{CF} + \dots) \} \end{aligned} \quad (18-103)$$



图 18-5

假若略去不相邻原子 (如 A 和 C , A 和 D , B 和 D 等) 间的作用, 则式(18-103)第三小括弧内的数值 $H_{AC} + H_{AD} + \dots = 0$. 又因 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 碳原子的不可区别性,

$$H_{AA} = H_{BB} = H_{CC} = H_{DD} = H_{EE} = H_{FF} \quad (\text{用 } Q \text{ 表示之})$$

$$\text{而} \quad H_{AB} = H_{AF} = H_{BC} = \dots = H_{FB}$$

(这些都是相邻二碳原子间的交换积分, 现用 β 表示之) 则

$$E_1 = \frac{1}{6} (6H_{AA} + 12H_{AB}) = \frac{1}{6} (6Q + 12\beta) = Q + 2\beta \quad (18-104)$$

对于分子轨道 ϕ_3 , 则 $E_3 = \int \phi_3 H \phi_3 d\tau$,

$$\begin{aligned} E_3 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 \int (\psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D + \psi_E - \psi_F) H (\psi_A \\ &\quad - \psi_B + \psi_C - \psi_D + \psi_E - \psi_F) d\tau \\ &= \frac{1}{6} (6H_{AA} - 12H_{AB}) = Q - 2\beta \end{aligned} \quad (18-105)$$

对于分子轨道 ϕ_5 , 则 $E_5 = \int \phi_5 H \phi_5 d\tau$,

$$\begin{aligned} E_5 &= \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 \int (2\psi_A + \psi_B - \psi_C - 2\psi_D - \psi_E + \psi_F) H (2\psi_A \\ &\quad + \psi_B - \psi_C - 2\psi_D - \psi_E + \psi_F) d\tau \\ &= \frac{1}{12} \{ (4H_{AA} + H_{BB} + H_{CC} + 4H_{DD} + H_{EE} + H_{FF}) \\ &\quad + (2H_{AB} + 2H_{AF} + 2H_{BA} - H_{BC} - H_{CB} + 2H_{CD} \\ &\quad + 2H_{DC} + 2H_{DE} + 2H_{ED} - H_{EF} + 2H_{FA} - H_{FE}) \} \\ &= \frac{1}{12} (12H_{AA} + 12H_{AB}) = Q + \beta \end{aligned} \quad (18-106)$$

对于分子轨道 $\phi_5^{(1)}$, 则 $E_5^{(1)} = \int \phi_5^{(1)} H \phi_5^{(1)} d\tau$,

$$\begin{aligned} E_5^{(1)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 \int (\psi_A + 2\psi_B + \psi_C - \psi_D - 2\psi_E - \psi_F) H (\psi_A \\ &\quad + 2\psi_B + \psi_C - \psi_D - 2\psi_E - \psi_F) d\tau \\ &= \frac{1}{12} (12H_{AA} + 12H_{AB}) = Q + \beta \end{aligned} \quad (18-107)$$

对于分子轨道 ϕ_6 , 则 $E_6 = \int \phi_6 H \phi_6 d\tau$,

$$\begin{aligned} E_6 &= \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 \int (2\psi_A - \psi_B - \psi_C + 2\psi_D - \psi_E - \psi_F) H (2\psi_A \\ &\quad - \psi_B - \psi_C + 2\psi_D - \psi_E - \psi_F) d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{12} \{ (4H_{AA} + H_{BB} + \dots) + (-2H_{AB} - 2H_{AF} \\
&\quad - 2H_{BA} + H_{BC} + H_{CE} - 2H_{CD} - 2H_{DC} \\
&\quad - 2H_{DE} - 2H_{ED} + H_{EF} + H_{FE} - 2H_{FA}) \} \\
&= -\frac{1}{12} (12H_{AA} - 12H_{AB}) = Q - \beta \quad (18-108)
\end{aligned}$$

对于分子轨道 $\phi_6^{(1)}$, 则 $E_6^{(1)} = \int \phi_6^{(1)} H \phi_6^{(1)} d\tau$,

$$\begin{aligned}
E_6^{(1)} &= \left(\frac{1}{\sqrt{12}} \right)^2 \int (\psi_A - 2\psi_B + \psi_C + \psi_D - 2\psi_E \\
&\quad + \psi_F) H (\psi_A - 2\psi_B + \psi_C + \psi_D - 2\psi_E + \psi_F) d\tau \\
&= \frac{1}{12} (12H_{AA} - 12H_{AB}) = Q - \beta \quad (18-109)
\end{aligned}$$

总结起来说, 苯分子的六个 π 轨道的能量为:

$$\left. \begin{aligned}
E &= Q + 2\beta & \text{对 } \phi_1 & & (\Gamma_1 \text{ 组}) \\
E &= Q + \beta & \text{对 } \phi_5 \text{ 及 } \phi_5^{(1)} & & (\Gamma_5 \text{ 组}) \\
E &= Q - \beta & \text{对 } \phi_6 \text{ 及 } \phi_6^{(1)} & & (\Gamma_6 \text{ 组}) \\
E &= Q - 2\beta & \text{对 } \phi_2 & & (\Gamma_3 \text{ 组})
\end{aligned} \right\} \quad (18-110)$$

[注] 式(18-98)中的 ϕ_5 、 $\phi_6^{(1)}$ 及 $\phi_6^{(2)}$ 三个函数只有二个是独立的, 因此亦可不用 $\phi_6^{(1)}$ 而采用 ϕ_6' , $\phi_6' = \phi_6^{(1)} - \phi_6^{(2)}$, 同样理由可以不用 $\phi_6^{(2)}$ 而采用 ϕ_6'' , 其中 $\phi_6' = \phi_6^{(2)} - \phi_6^{(1)}$. 苯的六个分子轨道函数, 若用 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5$ 及 ϕ_6 , 则其形式就和式(9-17)完全相同,

附录一

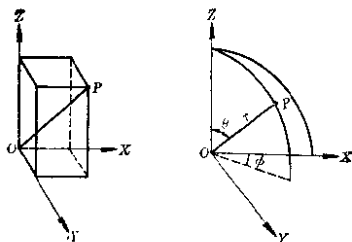
拉普拉斯算符 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 转换成极坐标

P 点可用 x, y, z 坐标表示, 亦可以用极坐标 r, θ, ϕ 表示, 参考下图可以看出:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (1)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2)$$

$$z = r \cos \theta \quad (3)$$



附图 1

其中

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (4)$$

$$\frac{y}{x} = \tan \phi \quad \text{或} \quad \phi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \quad (5)$$

$$x^2 + y^2 = r^2 \sin^2 \theta \quad (6)$$

$$\frac{x^2 + y^2}{z^2} = \tan^2 \theta \quad \text{或} \quad \theta = \tan^{-1} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

从方程(4)可知:

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} (2y) = \frac{y}{r} = \sin \theta \cdot \sin \phi$$

从方程(7)可知:

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{1 + \frac{x^2 + y^2}{z^2}} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{2y}{z^2} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}$$

从方程(5)可知:

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{\cos \theta}{r \sin \theta}$$

同样地,可以得到:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi, & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

现在某函数 ψ 是 x, y, z 的函数,亦即是 r, θ, ϕ 的函数. 它对 y 的一阶微分为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial y} &= \frac{\partial \psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \\ &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (8)$$

同样:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \quad (9)$$

及

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (10)$$

将式(8)作第二阶微分,得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= \sin \theta \sin \phi \left\{ \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\cos \theta \sin \phi}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \phi} - \frac{\cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \right\} \\ &\quad + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \left\{ \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \theta} + \cos \theta \sin \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi \partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right\} \\ &\quad + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \left\{ \sin \theta \sin \phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \phi} + \sin \theta \cos \phi \frac{\partial \psi}{\partial r} \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{\cos \theta \sin \theta}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \\ + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \}$$

同样可以得到: $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ 及 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$. 把 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}$ 及 $\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ 相加, 得:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

又因

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\cot \theta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)$$

故

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

又因

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$$

故

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

或

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

附录二

正交条件

我们知道二个波函数 ψ_m 及 ψ_n , 若它们都是薛定谔方程的正确解, 而它们属于不同能阶时(即 $E_m \neq E_n$), 则这二函数必是正交的, 亦即

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0 \quad (1)$$

其证明如下:

若 ψ_n 及 ψ_m 都是如下薛定谔方程的解,

$$\Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial q_i^2} + V\psi = E\psi \quad (2)$$

(其中 ∂q_i 即 $\partial x, \partial y$ 及 ∂z 等等), 则

$$\Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_i^2} + V\psi_n = E_n \psi_n \quad (3)$$

$$\Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_i^2} + V\psi_m = E_m \psi_m \quad (4)$$

式(3) $\times \psi_m$ 减去式(4) $\times \psi_n$, 得:

$$\Sigma \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left(\psi_m \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_i^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_i^2} \right) = (E_n - E_m) \psi_m \psi_n \quad (5)$$

因为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} \right) = \psi_m \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_i^2} \\ & + \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_i^2} - \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} \\ & = \psi_m \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_i^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_i^2} \end{aligned}$$

故 $\Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \left(\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} \right) \right] = (E_n - E_m) \psi_m \psi_n$

将此式积分之,

$$\begin{aligned} & \Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} \right) dq_i dq_j \dots \\ & = (E_n - E_m) \int \psi_m \psi_n d\tau \end{aligned}$$

亦即

$$\begin{aligned} & \Sigma \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\psi_m \frac{\partial \psi_n}{\partial q_i} - \psi_n \frac{\partial \psi_m}{\partial q_i} \right]_{-\infty}^{+\infty} dq_j \dots \\ & = (E_n - E_m) \int \psi_m \psi_n d\tau \end{aligned}$$

但因为是在 $-\infty$ 及 $+\infty$ 时, ψ_m 及 ψ_n 都是零, 故上式结果为零, 即

$$(E_n - E_m) \int \psi_m \psi_n d\tau = 0$$

现在已知 $E_n \neq E_m$, 故 $\int \psi_m \psi_n d\tau = 0$.

若 ψ_n 或 ψ_m 包含虚数, 则上面各式中的 ψ_n (或 ψ_m) 可用它的共轭函数 ψ_n^* (或 ψ_m^*) 代替之.

正交条件的证明亦可用如下简单形式:

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

$$H^*\psi_m^* = E_m^*\psi_m^*$$

以 ψ_m^* 乘第一式积分, 以 ψ_n 乘第二式积分, 得:

$$\int \psi_m^* H \psi_n d\tau = E_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

$$\int \psi_n H^* \psi_m^* d\tau = E_m^* \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

二式相减, 得:

$$\int \psi_m^* H \psi_n d\tau - \int \psi_n H^* \psi_m^* d\tau = (E_n - E_m^*) \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

因 H 为厄米算符, 故

$$\int \psi_m^* H \psi_n d\tau = \int \psi_n H^* \psi_m^* d\tau$$

故

$$(E_n - E_m^*) \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$$

因 $E_n \neq E_m$

$$\therefore \int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$$

故知二能阶不同的波函数 ψ_m^* 及 ψ_n 是正交的。

此外, 我们还知道另外一些函数亦是正交的。若有二个函数 ψ_1 及 ψ_2 均由相同的本征函数 ψ_A 及 ψ_B 线性组合而成, 如:

$$\psi_1 = C_1\psi_A + C_2\psi_B$$

$$\psi_2 = C'_1\psi_A + C'_2\psi_B$$

如 C_1 、 C_2 、 C'_1 、 C'_2 都选取利用变分法(对某一薛定谔方程)求得的值时, 则 ψ_1 及 ψ_2 亦是互相正交。

例如氢分子, 利用 Ritz 变分法求得的 ψ_1 及 ψ_2 就是这样。

附录三

角动量算符

角动量 M 即是动量矩, 亦即是线动量 p 和 r 的乘积 $M = r \times p$, r 是此线动量距原点的距离。此线动量 p 及距离 r 都是矢量, 它们沿 X 、 Y 及 Z 轴方向的分量各为 p_x 、 p_y 及 p_z 和 x 、 y 及 z 。它们的乘积角动量 M 亦是矢量, 在三轴方向的分量各为 M_x 、 M_y 及 M_z 。

根据矢量分析, 我们知道任何二个矢量 A 、 B 相乘而得到第三个矢量 C 时(亦即 $A \cdot B = C$ 时), 这三个矢量的分量间有如下的关系:

$$C_x = A_y B_z - A_z B_y$$

$$C_y = A_z B_x - A_x B_z$$

$$C_z = A_x B_y - A_y B_x$$

$$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$$

C_x 、 C_y 、 C_z 、 A_x …等为各矢量的分量，在角动量问题中，有二个矢量 r 及 p 相乘而得到第三种矢量即是角动量，这里 r 即相当于矢量 A ，线动量 p 即相当于矢量 B ，角动量 M 即相当于矢量乘积 C 。因而

$$M_x = yp_z - zp_y; \quad M_y = zp_x - xp_z; \quad M_z = xp_y - yp_x$$

我们若以 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 、 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$ 、 $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ 分别代表 p_x 、 p_y 及 p_z 各向动量的算符。

则对于一个微粒的运动，其角动量算符为

$$\mathcal{M}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\mathcal{M}_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\mathcal{M}_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\mathcal{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\}$$

上述算符亦可以转换成以极坐标 (r, θ, ϕ) 表示的形式。

(I) 角动量算符的坐标转换

根据 x, y, z 及 r, θ, ϕ 的关系：

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}$$

因

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi, & \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \sin \phi}{r}, & \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0, & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, & \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}_y &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
 &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\
 &\quad \left. - r \sin \theta \cos \phi \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
 &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left[\left(r \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \sin \phi \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
 &\quad \left. - \sin \theta \sin \phi \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
 &= \frac{-\hbar}{2\pi i} (-\sin^2 \phi - \cos^2 \phi) \frac{\partial}{\partial \phi}
 \end{aligned}$$

故

$$\mathcal{M}_z = \frac{+\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}_x &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left[z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right] \\
 &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left[r \cos \theta \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\
 &\quad \left. - r \sin \theta \sin \phi \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
 &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left[(r \cos \theta \sin \theta \sin \phi - r \sin \theta \sin \phi \cos \theta) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
 &\quad \left. + (\sin^2 \theta \sin \phi + \cos^2 \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
 \mathcal{M}_x &= \frac{-\hbar}{2\pi i} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (2)
 \end{aligned}$$

同样, 可求得:

$$\mathcal{M}_y = \frac{-\hbar}{2\pi i} \left(\cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3)$$

上面式(1)、(2)、(3)总结为:

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{M}_z &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
 \mathcal{M}_y &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
 \mathcal{M}_x &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

从 $\mathcal{M}^2 = \mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2$, 且可求得:

$$\mathcal{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5)$$

(II) 对于多粒子体系

对于多粒子体系(含有 $1, 2, \dots, k$ 粒子), 则每一粒子 k 的角动量算符为:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_{xk} &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_k \frac{\partial}{\partial z_k} - z_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) \\ \mathcal{M}_{yk} &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_k \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial z_k} \right) \\ \mathcal{M}_{zk} &= \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \\ \mathcal{M}_k^2 &= \mathcal{M}_{xk}^2 + \mathcal{M}_{yk}^2 + \mathcal{M}_{zk}^2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

这是单粒子 k 的角动量算符. 多粒子体系的角动量算符同样为:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_x &= \sum \mathcal{M}_{xk} \\ \mathcal{M}_y &= \sum \mathcal{M}_{yk} \\ \mathcal{M}_z &= \sum \mathcal{M}_{zk} \\ \mathcal{M}^2 &= \mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

算符有一些特点须加注意:

(1) 二算符之间有的可以交换位置, 有的却不可以交换. 例如今有二个算符 R_1 及 R_2 , 相相对函数 ψ 运算. 若 $R_1 R_2 \psi = R_2 R_1 \psi$, R_1, R_2 这二算符就是可以对易(或交换). 例如 $R_1 = \frac{\partial}{\partial x}$, $R_2 = \frac{\partial}{\partial y}$, 这二算符就是可以对易. 这因为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x}$$

若 $R_1 R_2 \psi \neq R_2 R_1 \psi$, 则 R_1, R_2 这二算符就不能互易.

现在已知 $\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y, \mathcal{M}_z$ 及 \mathcal{M}^2 , 在中心力场多电子体系中, 是可以与总哈密顿算符 H 对易的. \mathcal{M}_x 与 \mathcal{M}^2 亦可以对易, 即

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}^2 = \mathcal{M}^2 \mathcal{M}_x \quad \text{或} \quad \mathcal{M}_x \mathcal{M}^2 - \mathcal{M}^2 \mathcal{M}_x = 0 \quad (8)$$

但 $\mathcal{M}_x, \mathcal{M}_y$ 及 \mathcal{M}_z 相互间却不能互易, 可以证明

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{M}_z \\ \mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_y &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{M}_x \\ \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x - \mathcal{M}_x \mathcal{M}_z &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{M}_y \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(证明见附录四)

(2) 力学量的算符如 \mathcal{A} 、 \mathcal{A}^2 及 H 等对函数 ψ 运算结果即等于 ψ 乘以一常数(即所谓本征值, 是一种可以实际测量的数值), 例如哈密顿算符 H 对 ψ 运算即等于能量乘 ψ ,

$$H\psi = E\psi$$

\mathcal{A}^2 算符对 ψ 运算即等于另一常数(角动量平方)乘 ψ

$$\mathcal{A}^2\psi = L(L+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \psi$$

角动量算符 \mathcal{A} 对 ψ 运算, 即等于体系的角动量 $\sqrt{L(L+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$ 乘 ψ

$$\mathcal{A}\psi = \sqrt{L(L+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \psi$$

角动量 Z 轴分量算符 \mathcal{A}_z 对 ψ 运算, 即等于角动量 Z 轴分量 $M \frac{\hbar}{2\pi}$ 乘 ψ

$$\mathcal{A}_z\psi = M \frac{\hbar}{2\pi} \psi$$

这些关系式的证明参见 § 5-3.

角动量算符的好处之一, 即在于很容易用它来求出 ψ 的一种本征值.

例如某一电子的某种状态函数是 $\psi_{n_1 l_1 m_1}$, 另一状态的函数为 $\psi_{n_2 l_2 m_2}$, 则

$$\mathcal{A}_z \psi_{n_1 l_1 m_1} = \frac{m_1 \hbar}{2\pi} \psi_{n_1 l_1 m_1}$$

$$\mathcal{A}_z \psi_{n_2 l_2 m_2} = \frac{m_2 \hbar}{2\pi} \psi_{n_2 l_2 m_2}$$

亦即它们的本征值各为 $m_1 \hbar / 2\pi$ 及 $m_2 \hbar / 2\pi$, 此外

$$\mathcal{A}^2 \psi_{n_1 l_1 m_1} = \frac{l_1(l_1+1)\hbar^2}{4\pi^2} \psi_{n_1 l_1 m_1}$$

$$\mathcal{A}^2 \psi_{n_2 l_2 m_2} = \frac{l_2(l_2+1)\hbar^2}{4\pi^2} \psi_{n_2 l_2 m_2}$$

亦即对 \mathcal{A}^2 算符来说, 它们的本征值各为 $l_1(l_1+1)\hbar^2/4\pi^2$ 及 $l_2(l_2+1)\hbar^2/4\pi^2$. 所以只要知道波函数的量子数, 即可知道角动量的本征值.

(III) 应用

在量子化学中, 常需判断二函数 ψ_1 、 ψ_2 所构成的 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ 是否等于零. 例如二原子轨道 ψ_1 及 ψ_2 能否构成分子轨道 ψ 就需看 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ 是否为零. 从下面讨论中即可看出, 若此积分为零, 则 ψ_1 及 ψ_2 不能构成分子轨道. 要判断它是否为零, 却常利用角动量算符的本征值.

这里有一个很重要的定理(证明见附录 4): 即有任何一个算符 R 若它可与哈密顿算符 H 互易, 则用此 R 的本征函数 ψ_1 及 ψ_2 构成 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ (或

H_{ij}) 时, 若这二函数对 R 的本征值 α_i 及 α_j 不等, 则 $H_{ij}=0$, 并且 $S_{ij}=0$, 亦即

$$R\psi_i = \alpha_i \psi_i$$

$$R\psi_j = \alpha_j \psi_j$$

当 $\alpha_i \neq \alpha_j$, 则 $\int \psi_i H \psi_j d\tau = 0$, 且 $S_{ij} = 0$.

因此为要检验 H_{ij} 是否为零, 常需选择一种或几种容易知道本征值的算符来试验. 角动量算符就容易满足这要求.

例如对于直线型分子, 常有一对称轴(这轴通常作为 Z 轴), 亦即角动量沿此 Z 轴方向是对称的, \mathcal{M}_z 可与哈密顿 H 对易, 根据上述定理, 若

$$\mathcal{M}_z \psi_i = \alpha_i \psi_i$$

$$\mathcal{M}_z \psi_j = \alpha_j \psi_j$$

若角动量 $\alpha_i \neq \alpha_j$, 则 $\int \psi_i H \psi_j d\tau = 0$. 例如有二原子轨道, 其函数各为 $\psi_{n,1,1}$ (p_z 轨道) 及 $\psi_{n,1,-1}$ (p_y 轨道), \mathcal{M}_z 对它们运算, 则

$$\mathcal{M}_z \psi_{n,1,1} = \frac{1 \times \hbar}{2\pi} \psi_{n,1,1}$$

$$\mathcal{M}_z \psi_{n,1,-1} = -\frac{1 \times \hbar}{2\pi} \psi_{n,1,-1}$$

因为本征值 $\frac{1 \times \hbar}{2\pi}$ (即相当于 α_i) 不等于 $-\frac{1 \times \hbar}{2\pi}$ (即相当于 α_j) 故

$$\int \psi_{n,1,1} H \psi_{n,1,-1} d\tau = 0$$

结论是 $\psi_{n,1,1}$ 与 $\psi_{n,1,-1}$ 不能构成分子轨道 (对线性分子轨道法而言). 这可从下面看出, 若分子轨道 ψ 由它们线性组合而成:

$$\psi = C_1 \psi_{n,1,1} + C_2 \psi_{n,1,-1} \quad \text{或} \quad \psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 \quad (10)$$

根据变分法可得到如下二组联立方程:

$$C_1(H_{11} - E) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$C_1(H_{12} - ES_{12}) + C_2(H_{22} - E) = 0$$

或

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

但因

$$H_{12} = \int \psi_{n,1,1} H \psi_{n,1,-1} d\tau = 0$$

$$S_{12} = \int \psi_{n,1,1} \psi_{n,1,-1} d\tau = 0$$

故结果是:

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

或

$$E = H_{11}$$

$$E = H_{22}$$

而 H_{11} 为原子轨道 $\psi_{n,1,1}$ 的能量 E_1 (因 $H_{11} = \int \psi_{n,1,1} H \psi_{n,1,1} d\tau = E_1$), H_{22} 为另一原子轨道 $\psi_{n,1,-1}$ 的能量 E_2 , 所以 $E = H_{11}$ 或 $E = H_{22}$ 表示分子轨道的能量 E 与原先的原子轨道一样, 这就意味着原先的二原子轨道并未有效地构成分子轨道. 如果已构成分子轨道, 分子轨道的能量 E 应该和原子轨道的能量有所不同.

上面所述即是 § 7-3 分子轨道法中对称性条件的量子力学依据.

比较式(11)和式(12)亦即可以明了, 应用角动量算符后式(11)的长期方程被简化了, 容易得出结果.

不过选用算符 R 来判断 H_{ij} 是否为零, 此选择的算符必须和 H 可以对易. 但对于无对称性的分子或其他体系来说, \mathcal{M}_x 及 \mathcal{M}^2 不能与 H 互易, 就没有用处了. 在这种场合我们常可选用自旋角动量算符. 整套自旋角动量算符与角动量算符完全相仿, 但自旋运动与空间坐标无关. 故自旋算符 \mathcal{S}_x 及 \mathcal{S}^2 可与 H 对易.

附 录 四

有关对易算符的一些定理

(1) (A) 角动量算符的对易规则

各角动量算符:

$$\mathcal{M}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (1)$$

$$\mathcal{M}_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2)$$

$$\mathcal{M}_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3)$$

$$\mathcal{M}^2 = \mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2 \quad (4)$$

间有如下的对易关系:

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_z \quad (5)$$

$$\mathcal{M}_y \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_x \quad (6)$$

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}_z - \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_y \quad (7)$$

$$\mathcal{M}^2 \mathcal{M}_z = \mathcal{M}_z \mathcal{M}^2 \quad (8)$$

其证明如下:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \\ \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial^2}{\partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y - \mathcal{M}_y \mathcal{M}_x &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{M}_x \end{aligned}$$

同样方法可证明式(6)及(7)。

此外, 根据转角动量算符的极坐标表示形式(见附录三):

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_z &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \mathcal{M}^2 &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ \mathcal{M}_x \mathcal{M}_y &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 i} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ \mathcal{M}_y \mathcal{M}^2 &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 i} \left[\frac{\partial}{\partial \phi} \right] \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned}$$

故

$$\mathcal{M}^2 \mathcal{M}_z = \mathcal{M}_z \mathcal{M}^2$$

对于多粒子体系:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_x &= \sum \mathcal{M}_{x_i} = \sum \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_i \frac{\partial}{\partial z_i} - z_i \frac{\partial}{\partial y_i} \right) \\ \mathcal{M}_y &= \sum \mathcal{M}_{y_i} = \sum \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \\ \mathcal{M}_z &= \sum \mathcal{M}_{z_i} = \sum \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \\ \mathcal{M}^2 &= \mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2 + \mathcal{M}_z^2 \end{aligned}$$

上面对易关系式(5)~(8)同样可以适用。例如对二粒子体系:

$$\mathcal{M}_x \mathcal{M}_y = \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \right] \\
& = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \times \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \\
\mathcal{H}_y \mathcal{H}_x &= \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \right] \\
& \quad \times \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \right] \\
& = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \\
\mathcal{H}_x \mathcal{H}_y - \mathcal{H}_y \mathcal{H}_x &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \\
& \quad - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \\
& \quad + \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \right) \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) \\
& \quad + \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(z_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \right) \left(y_2 \frac{\partial}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \\
& = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial y_2} \right) \\
& = \frac{i\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) \right. \\
& \quad \left. + \frac{\hbar}{2\pi i} \left(x_2 \frac{\partial}{\partial y_2} - y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \right\}
\end{aligned}$$

故

$$\mathcal{H}_x \mathcal{H}_y - \mathcal{H}_y \mathcal{H}_x = \frac{i\hbar}{2\pi} \mathcal{H}_z$$

(B) 动量算符与坐标的对易 同样方法可以证明动量算符 P 与坐标 q (例如 P_x 和 x) 有如下的对易关系:

$$Pq - qP = \frac{\hbar}{2\pi i}$$

(2) 定理 A 如果二算符 \mathcal{L} 与 \mathcal{A} 具有同样的完全本征函数系, 则这二算符可以对易。

[证明] 令 ψ_n 表示这共同本征函数, 则

$$\mathcal{L}\psi_n = L_n\psi_n \quad (9)$$

$$\mathcal{A}\psi_n = M_n\psi_n \quad (10)$$

用算符 \mathcal{A} 作用在式(9), 得:

$$\mathcal{A}\mathcal{L}\psi_n = L_n\mathcal{A}\psi_n = L_nM_n\psi_n \quad (11)$$

用算符 \mathcal{L} 作用在式(10), 得:

$$\mathcal{L}\mathcal{A}\psi_n = M_n\mathcal{L}\psi_n = L_nM_n\psi_n \quad (12)$$

因式(11)等于式(12), 故

$$\mathcal{A}\mathcal{L}\psi_n = \mathcal{L}\mathcal{A}\psi_n$$

这就表示 \mathcal{A} 及 \mathcal{L} 二个算符可以对易。

定理 B 若算符 \mathcal{L} 与 \mathcal{A} 是可对易的, 则它们有共同本征函数。

[证明] 若算符 \mathcal{L} 的本征函数方程是:

$$\mathcal{L}\psi = L\psi \quad (13)$$

用算符 \mathcal{A} 作用在这方程上, 得:

$$\mathcal{A}\mathcal{L}\psi = L\mathcal{A}\psi \quad (14)$$

因为 \mathcal{A} 与 \mathcal{L} 可以对易, 则

$$\mathcal{L}\mathcal{A}\psi = \mathcal{A}\mathcal{L}\psi \quad (15)$$

故

$$\mathcal{L}(\mathcal{A}\psi) = L(\mathcal{A}\psi) \quad (16)$$

今用 ψ' 表示 $\mathcal{A}\psi$ 。从上式可以看出 $\mathcal{A}\psi$ 或 ψ' 亦是算符 \mathcal{L} 的本征函数, 并有本征值 L 。

如果退化不存在, 则属于本征值 L 的只有一个函数。从式(13)来看它是 ψ , 从式(16)来看它应是 ψ' (或 $\mathcal{A}\psi$)。要使二者不矛盾, ψ 与 ψ' 间最多只有一常数因子的差别。令此常数 = M , 即 $\psi' = M\psi$, 故

$$\psi' = \mathcal{A}\psi = M\psi \quad (17)$$

从此式可以看出 ψ 也是算符 \mathcal{A} 的本征函数。

当退化存在时, 属于本征值 L 的有一组函数 $\psi_k (k=1, 2, \dots, f)$, 我们亦有方法证明由它们组成的一组函数

$$\phi_\alpha = \sum_{k=1}^f \alpha_{\alpha k} \psi_k$$

既是算符 \mathcal{L} 的本征函数, 同时也是算符 \mathcal{A} 的本征函数, 而有本征值 M_α 。

定理 C 若有二个厄米算符 \mathcal{L} 、 \mathcal{M} 可以对易, ψ_1 及 ψ_2 是 \mathcal{L} 的本征函数, 各有本征值 L_1 及 L_2 (亦即 $\mathcal{L}\psi_1 = L_1\psi_1$, $\mathcal{L}\psi_2 = L_2\psi_2$), 如果 $L_1 \neq L_2$ 则

$$\int \psi_1^* \mathcal{M} \psi_2 d\tau = 0$$

[证明] 因为

$$\int \psi_1^* \mathcal{M} \mathcal{L} \psi_2 d\tau = \int \psi_1^* \mathcal{M} L_2 \psi_2 d\tau = L_2 \int \psi_1^* \mathcal{M} \psi_2 d\tau$$

又因为 \mathcal{L} 是厄米算符, 故

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \mathcal{M} \mathcal{L} \psi_2 d\tau &= \int \psi_1^* \mathcal{L} (\mathcal{M} \psi_2) d\tau \\ &= \int (\mathcal{M} \psi_2) (\mathcal{L}^* \psi_1^*) d\tau = L_1 \int \psi_1^* \mathcal{M} \psi_2 d\tau \end{aligned}$$

故

$$(L_1 - L_2) \int \psi_1^* \mathcal{M} \psi_2 d\tau = 0$$

今既然 $L_1 \neq L_2$, 故

$$\int \psi_1^* \mathcal{M} \psi_2 d\tau = 0$$

这定理的一个应用例子是得到一个重要推论即自旋量子数 S 或 m_s 不等的二个波函数 ψ_1 及 ψ_2 所构成的 $H_{12} = 0$, 即

$$\int \psi_1^* H \psi_2 d\tau = 0$$

这因为电子自旋角动量算符 \mathcal{S}^2 、 \mathcal{S}_z 和哈密顿算符 H 总是可以对易的 (因 \mathcal{S} 等与空间坐标无关), 若 ψ_1 及 ψ_2 的自旋情态不同, 即

$$\mathcal{S}_z \psi_1 = m_{s_1} \psi_1$$

$$\mathcal{S}_z \psi_2 = m_{s_2} \psi_2$$

二式中的 $m_{s_1} \neq m_{s_2}$, 故 $\int \psi_1^* H \psi_2 d\tau = 0$

附录五

厄米算符及其性质

厄米算符是线性自轭的, 它对任何二函数 ψ_1 及 ψ_2 运算符合如下条件:

$$\mathcal{L}(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) = C_1\mathcal{L}\psi_1 + C_2\mathcal{L}\psi_2 \quad (1)$$

$$\int \psi_1^* \mathcal{L} \psi_2 dx = \int \psi_2 \mathcal{L}^* \psi_1^* dx \quad (2)$$

若 ψ 是多变数 x, y, z 等的函数, 则上式的 dx 可用 $dx dy dz$ 等代替. 量子力学中所用的算符常是厄米算符.

(1) 例如动量算符 $\mathcal{P}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 等就符合上述条件。与式(1)相符是

显而易见的, 不必另外证明。 \mathcal{P}_x 亦符合二式关系, 即

$$\int \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx = \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx$$

亦容易看出, 因为根据积分公式,

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \int \psi_1^*(x) \frac{\partial \psi_2(x)}{\partial x} dx = -\frac{\hbar}{2\pi i} \left[\psi_1^* \psi_2 - \int \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx \right]$$

对 x 变动的全部区域内积分 (即 $-\infty \leftarrow x \rightarrow \infty$), 故

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx = \frac{\hbar}{2\pi i} \left\{ \left[\psi_1^* \psi_2 \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx \right\}$$

因为当 $x = \infty$ 及 $x = -\infty$ 时, $\psi_1^* = 0$, $\psi_2 = 0$, 故

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx = -\frac{\hbar}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx$$

故
$$\int \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx = \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx$$

即
$$\int \psi_1^* \mathcal{P}_x \psi_2 dx = \int \psi_2 \mathcal{P}_x^* \psi_1^* dx$$

若 ψ_1^* 及 ψ_2 是 x, y, z 的函数。同样可以证明上式, 因

$$\begin{aligned} \iiint \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx dy dz &= \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint \psi_1^* \psi_2 dy dz \\ &\quad - \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx dy dz \end{aligned}$$

同样理由, 上式右边第一项为零。故

$$\int \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx = \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx$$

(2) $\frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ 或 $\frac{\hbar}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} \right)$ 亦都是厄米算符。因为

$$\begin{aligned} \iiint \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx dy dz &= \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint (\psi_1^* y) \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx dy dz \\ &= \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint (\psi_1^* y) \psi_2 dx dy dz - \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint \psi_2 \frac{\partial (\psi_1^* y)}{\partial x} dx dy dz \\ &= 0 - \frac{\hbar}{2\pi i} \iiint \psi_2 y \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx dy dz \\ &= \iiint \psi_2 \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx dy dz \end{aligned}$$

故
$$\int \psi_1^* \left(\frac{\hbar}{2\pi i} y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx = \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1^* dx$$

(3) 角动量算符 \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y 及 \mathcal{M}_z 是厄米算符。因为

$$\mathcal{A}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

而 $\frac{\hbar}{2\pi i} y \frac{\partial}{\partial x}$ 及 $\frac{\hbar}{2\pi i} x \frac{\partial}{\partial y}$ 都是厄米算符, 所以 \mathcal{A}_x 等亦是厄米算符。

(4) \mathcal{P}_x^2 (即 $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$) \mathcal{P}_y^2 及 \mathcal{P}_z^2 亦是厄米算符。因为

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \left(-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_2 d\tau &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \int \psi_1^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right) d\tau \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \int \psi_1^* \frac{\partial}{\partial x} f_2 d\tau = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \iiint \psi_1^* \frac{\partial f_2}{\partial x} dx dy dz \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left\{ \iiint \psi_1^* f_2 dy dz - \iiint f_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx dy dz \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \iiint f_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx dy dz \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \iiint \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} dx dy dz \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_1^* d\tau &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \int \psi_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} \right) d\tau \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \int \psi_2 \frac{\partial f_1^*}{\partial x} d\tau = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \iiint f_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx dy dz \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \iiint \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx dy dz \end{aligned}$$

故

$$\int \psi_1^* \left(-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \left(-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi_1^* d\tau$$

即

$$\int \psi_1^* \mathcal{P}_x^2 \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \mathcal{P}_x^2 \psi_1^* d\tau$$

(5) 因哈密顿算符 H 为

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \cdots + V \quad (V = \text{位能}) \end{aligned}$$

因 $-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \cdots$ 等都是厄米算符, 所以哈密顿 H 亦是厄米算符。

厄米算符主要有二个特征: (1) 它的本征值是实数, 即是可实测的量;

(2) 它的相当于不同本征值的本征函数是符合正交条件的: 即 $\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0$ 。

其证明如下:

① 本征值 L_n 是实数: 若 ψ_n 及 L_n 各为厄米算符 \mathcal{L} 的本征函数及本征值, 则

$$\mathcal{L}\psi_n = L_n\psi_n \quad (3)$$

或

$$\mathcal{L}^*\psi_n^* = L_n^*\psi_n^* \quad (4)$$

L_n^* 及 ψ_n^* 为 L_n 及 ψ_n 的共轭数或共轭函数。将式(3)乘以 ψ_n^* , 积分之,

$$\int \psi_n^* \mathcal{L}\psi_n d\tau = \int \psi_n^* L_n \psi_n d\tau = L_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau \quad (5)$$

将式(4)乘以 ψ_n , 积分之,

$$\int \psi_n \mathcal{L}^* \psi_n^* d\tau = \int \psi_n L_n^* \psi_n^* d\tau = L_n^* \int \psi_n \psi_n^* d\tau \quad (6)$$

根据厄米算符的定义,

$$\int \psi_n^* \mathcal{L}\psi_n d\tau = \int \psi_n \mathcal{L}^* \psi_n^* d\tau$$

故式(5)等于式(6), 亦即

$$L_n = L_n^*$$

因 L_n 是常数, 要符合此条件, L_n 一定是实数。

② 正交性的证明: 若 \mathcal{L} 的二个本征函数 ψ_n 、 ψ_m 的本征值各为 L_n 及 L_m , 则

$$\mathcal{L}\psi_n = L_n\psi_n$$

$$\mathcal{L}^*\psi_m^* = L_m^*\psi_m^* \quad (\text{因 } L_m^* = L_m)$$

且

$$\int \psi_m^* \mathcal{L}\psi_n d\tau = L_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

$$\int \psi_n \mathcal{L}^* \psi_m^* d\tau = L_m \int \psi_n \psi_m^* d\tau$$

二式相减, 得:

$$\int \psi_m^* \mathcal{L}\psi_n d\tau - \int \psi_n \mathcal{L}^* \psi_m^* d\tau = (L_n - L_m) \int \psi_n \psi_m^* d\tau$$

因

$$\int \psi_m^* \mathcal{L}\psi_n d\tau = \int \psi_n \mathcal{L}^* \psi_m^* d\tau$$

故

$$(L_n - L_m) \int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$$

因 $L_n \neq L_m$, 故:

$$\int \psi_n \psi_m^* d\tau = 0$$

这就是 ψ_n 及 ψ_m 二函数的正交条件。

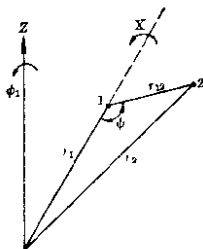
附 录 六

氮原子中 $e^2 \int \frac{\phi^2}{r_{12}} d\tau$ 一项的计算

其中 $d\tau = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \cdot r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$

根据下图所示, 可将 $d\tau$ 转换成如下形式:

$$d\tau = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \cdot r_{12}^2 dx \sin \psi d\psi dx$$



附 图 2

因为 $r_2^2 = r_1^2 + r_{12}^2 - 2r_1 r_{12} \cos \psi$

假定 r_1 及 r_{12} 为固定, 则

$$2r_2 dr_2 = 2r_1 r_{12} \sin \psi d\psi$$

把此代入上面 $d\tau$ 式, 得:

$$d\tau = r_1 dr_1 r_2 dr_2 r_{12} dr_{12} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dx$$

故
$$e^2 \int \frac{\phi^2}{r_{12}} d\tau = e^2 \int \phi^2 r_1 dr_1 r_2 dr_2 dr_{12} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dx$$

其中 ϕ 为氮原子的变分函数

$$\phi = \frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{CZ(r_1+r_2)}{a_0}}$$

因而

$$e^2 \int \frac{\phi^2}{r_{12}} d\tau = e^2 \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} \right]^2 \int e^{-\frac{2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} r_1 dr_1 r_2 dr_2 dr_{12} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dx$$

$$\begin{aligned}
&= e^2 \left[\frac{(CZ)^3}{\pi a_0^3} \right]^2 \iiint e^{-\frac{2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} r_1 r_2 dr_1 dr_2 dr_{12} \\
&\quad \times \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} dx \\
&= \frac{8C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \iiint e^{-\frac{2CZ(r_1+r_2)}{a_0}} r_1 dr_1 dr_2 dr_{12} \\
&= \frac{8C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \int e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1 dr_1 \int e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2 dr_2 \int dr_{12}
\end{aligned}$$

因为

$$|r_2 - r_1| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$$

故上面积分必须分成二部分: 即 (a) $r_2 > r_1$, (b) $r_2 < r_1$. 在 $r_2 > r_1$ 范围内, dr_{12} 的积分从 $r_2 - r_1$ 积分到 $r_2 + r_1$, dr_2 的积分之下限为 r_1 , 上限为 ∞ . 在 $r_2 < r_1$ 范围内, dr_{12} 积分下限为 $r_1 - r_2$, 上限为 $r_1 + r_2$. dr_1 的积分下限为 r_2 , 上限为 ∞ , 即

$$\begin{aligned}
e^2 \int \frac{d^3}{r_{12}} d\tau &= \frac{8C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1 dr_1 \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2 dr_2 \int_{r_2-r_1}^{r_2+r_1} dr_{12} \\
&\quad + \frac{8C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2 dr_2 \int_{r_2}^\infty e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1 dr_1 \int_{r_1-r_2}^{r_1+r_2} dr_{12} \\
&= \frac{16C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty 2e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1^2 dr_1 \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2CZr_2}{a_0}} r_2 dr_2 \\
&= \frac{32C^6 Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}} r_1^2 dr_1 \left[\frac{e^{-\frac{2CZr_1}{a_0}}}{\left(\frac{2CZ}{a_0}\right)^2} \left(\frac{2CZ}{a_0} r_1 + 1\right) \right] \\
&= \frac{5}{8} (CZ) \frac{e^2}{a_0}
\end{aligned}$$

根据

$$\begin{aligned}
\int_{r_1}^\infty e^{-ax} x dx &= \left[-\frac{e^{-ax}}{a^2} (ax+1) \right]_{r_1}^\infty \\
\int_0^\infty e^{-ax} x^a dx &= \int \frac{n!}{a^{n+1}}
\end{aligned}$$

因 $\frac{e^2}{2a_0} = E_H$, 故

$$e^2 \int \frac{d^3}{r_{12}} d\tau = \frac{5}{4} (CZ) E_H$$

附录七

一些元素的电子轨道半径(\AA)

附表1 一些元素的电子轨道半径(\AA)

元 素	K	L		M			N	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	0.53							
He	0.30							
Li	0.20	1.50						
Be	0.143	1.19						
B	0.112	0.88	0.85					
C	0.090	0.67	0.66					
N	0.080	0.56	0.53					
O	0.067	0.48	0.45					
F	0.061	0.41	0.38					
Ne	0.055	0.37	0.32					
Na	0.050	0.32	0.28	1.55				
Mg	0.046	0.30	0.25	1.32				
Al	0.042	0.27	0.23	1.16	1.21			
Si	0.040	0.24	0.21	0.98	1.06			
P	0.037	0.23	0.19	0.88	0.92			
S	0.035	0.21	0.18	0.78	0.82			
Cl	0.032	0.20	0.16	0.72	0.75			
Ar	0.031	0.19	0.155	0.66	0.67			
K	0.029	0.18	0.145	0.60	0.63		2.20	
Ca	0.028	0.16	0.133	0.55	0.58		2.03	
Sc	0.026	0.16	0.127	0.52	0.54	0.61	1.80	
Ti	0.025	0.15	0.122	0.48	0.50	0.55	1.66	

(续表)

元 素	K	L		M			N	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
V	0.024	0.143	0.117	0.46	0.47	0.49	1.52	
Cr	0.023	0.138	0.112	0.43	0.44	0.45	1.41	
Mn	0.022	0.133	0.106	0.40	0.41	0.42	1.31	
Fe	0.021	0.127	0.101	0.39	0.39	0.39	1.22	
Co	0.020	0.122	0.096	0.37	0.37	0.36	1.14	
Ni	0.019	0.117	0.090	0.35	0.35	0.34	1.07	
Cu	0.019	0.112	0.085	0.34	0.34	0.32	1.03	
Zn	0.018	0.106	0.081	0.32	0.32	0.30	0.97	
Ga	0.017	0.103	0.078	0.31	0.31	0.28	0.92	1.13
Ge	0.017	0.100	0.076	0.30	0.30	0.27	0.88	1.06
As	0.016	0.097	0.073	0.29	0.29	0.25	0.84	1.01
Se	0.016	0.095	0.071	0.28	0.28	0.24	0.81	0.95
Br	0.015	0.092	0.069	0.27	0.27	0.23	0.76	0.90
Kr	0.015	0.090	0.067	0.25	0.25	0.22	0.74	0.86

附 录 八

电离势(千卡)

附表 2 电离势(千卡)

H	313							
He	1254	567						
Li	2822	1743	124					
Be	5019	3547	420	215				
B	7843	5978	874	579	191			
C	(11240)	9037	1486	1103	562	260		
N	(15300)	(11660)	2256	1784	1097	683	325	
O	(20000)	(16960)	(8170)	2624	1781	1271	809	314
F		(21880)	(4244)	(3606)	2633	2009	1444	806 402

(续表)

Ne	495						
Na	1090	118					
Mg	1847	346	176				
Al	2766	656	434	138			
Si	3838	1040	772	377	188		
P		1499	1184	695	453	253	
S		(2020)	[1670]	1090	808	539	239
Cl		(2622)	[2232]	1563	1255	920	549 299
Ar	362						
K	733	100					
Ca	1180	274	141				
Sc	1704	571	~291 ~154				
Ti	2301	997	~634 ~313	158			
V	(3061)	~1475 ~1118	~611	327	155		
Cr	(3867)	(2075) ~1682	(1176)	[741]	385	156	
Mn	(4759)	(2738) [2323]	~1752	[1232]	[784]	361	171
Fe		(3478)				705 374	181
Co							401 182
Ni							420 176
Cu	680 467	178					
Zn	915	414	216				
Ga	1478	708	473	138			
Ge	2154	1053	789	367	187		
As	(2926)	1443	1155	629	466	242	
Se	(3818)	(1878)	[1565]	989	786	500	225
Br	[4814]	[2345]	[2010]	[1387]	(1154)	827	(524) 273

注: [] 中数值用外推法得到; () 中数值为不确定。

(续表)

Cu	178				K	100
Zn	207	216			Ca	137 141
Ga	236	236	138		Sc	190 148 154
Ge	263	263	183	187	Ti	249 211 157 153
As	289	289	210	233 242	V	295 279 204 164 155
Se	313	337	247	262 250	Cr	(346) 336 294 192 156
Br	[335]	[335]	[277] (288)	262 273 276	Mn	391 [387] 350 [308] [261] 180 171
Ag	175				Rb	96
Cd	195	207			Sr	127 131
In	215	217	133		Y	158 143 152
Sn	235	236	169	169	Zr	196 185 161 160
Sb	257	254	191 ~214	199	Nb	231 217 187 161 159
Te	277	277	218 236 248	208	Mo	258 282 170
I	[295]	295	[240] [240] [241]	219 241	Tc	

Au	218			Cs	90	
Hg	216 240			Ba	115 120	
Tl	229 235	141		Lt	147 131 129	
Pb	235 247	173 171		Ra	117 122	
Bi	259 261	196 192 (167)				
Kr	322					
Rb	634					
Sr		96				
Y		254 131				
Zr		473 286	152			
Nb		783 556	323 160			
Mo		1153 (370)	561 323	156		
Tc				(679)	170	
Ru					(660) 173	
Rh					(716) (417) 177	
Pd					(1125) (770) (459) 192	
Ag	832	175				
Cu	881	390 207				
In	1338	646 435	133			
Sn	1870	939 707	337	169		
Sb	(2471)	1284 1018	572 429	199		
Te	(3149)	(1661) 1389	872 706	491	208	
I	(3901)	[2081] (1772)	[1200] [960]	[723]	438 241	

附录九

H₂ 分子中 Q 积分、 J 积分及重迭积分 S 的计算

根据 § 6-2 所述, 用海特勒-伦敦法计算结果 H₂ 分子的能量为:

$$E = 2E_H + \frac{Q \pm J}{1 \pm S_{12}}$$

其中

$$\begin{aligned} S_{12} &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ Q &= \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2 - 2 \int \frac{e^2}{r_{a_1}} \psi_b^2(2) d\tau_2 \\ J &= \frac{e^2 S_{12}}{R} + \iint \frac{e^2 \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_a(2) \psi_b(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - 2 \int \psi_a(2) \psi_b(2) d\tau \int \frac{e^2}{r_{a_1}} \psi_a(1) \psi_b(1) d\tau_1 \\ \psi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{a_1}}{a_0}} \\ \psi_b(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{b_2}}{a_0}} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

将这些代入后 S_{12} 、 Q 、 J 亦可写成:

$$S_{12} = \left[\frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-(r_{a_1} + r_{b_2})/a_0} d\tau_1 \right]^2 \quad (1)$$

$$Q = \frac{e^2}{R} - 2e^2 C_1 + e^2 C_2 \quad (2)$$

$$J = \frac{e^2 S_{12}}{R} - 2S_{12}^{\frac{1}{2}} e^2 C_3 + e^2 C_4$$

其中

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_{b_2}/a_0} \left(\frac{1}{r_{a_2}} \right) d\tau_2 \quad \text{或} \quad \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_{a_1}/a_0} \left(\frac{1}{r_{b_1}} \right) d\tau_1 \\ C_2 &= \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-2(r_{a_1} + r_{b_2})/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \\ C_3 &= \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-(r_{a_1} + r_{b_2})/a_0} \left(\frac{1}{r_{a_1}} \right) d\tau_1 \\ C_4 &= \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-(r_{a_1} + r_{a_2} + r_{b_1} + r_{b_2})/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau \end{aligned}$$

计算出 S_{12} 、 C_1 、 C_2 、 C_3 及 C_4 即可知道 Q 、 J 及能量 E 。

(1) 在未积分前需将坐标转换一下; 在这类双中心积分中, 最好用椭圆

体坐标为较方便。二原子核 a, b 处在椭圆的焦点, 如下图所示:



附图 3

在椭圆面上这关系 $r_a + r_b = \text{常数}$ 是始终保持的。电子的坐标可用三个变数 ξ, η 及 ϕ 表示:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}$$

$$\eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

ϕ 是与 ab 轴垂直切面上, 电子

所处的方向角(如附图 3 所示)

确定了 $r_a + r_b/R$, 即可知道电子是在那一椭圆体的面上, 确定了 $r_a - r_b/R$, 即可知道电子在椭圆面上的那一圆周上(见图), 例如 $r_a - r_b/R = 0$ 时, 一定就在椭圆体对半剖切的圆周上, 再确定 ϕ 角, 就知道处在圆周上的那一位置, 电子的坐标就可完全确定了。

坐标 ξ, η, ϕ 和 x, y, z 的关系如下:

$$x = \frac{1}{2} R (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \cos \phi$$

$$y = \frac{1}{2} R (\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \sin \phi$$

$$z = \frac{1}{2} R \xi \eta$$

$$d\tau = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \right\} + \frac{4}{R^2 (\xi^2 - 1) (1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

此外,

$$r_a + r_b = R\xi \quad r_a - r_b = R\eta$$

$$r_a = \frac{R}{2} (\xi + \eta) \quad r_b = \frac{R}{2} (\xi - \eta)$$

积分时(对整个空间位置), 积分的上、下限为:

ξ 須从 $1 \rightarrow \infty$

η 須从 $-1 \rightarrow +1$

ϕ 須从 $0 \rightarrow 2\pi$

(2) S_{12} 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 各项积分的计算 (R , r_a 等均以 a_0 为单位):

$$\begin{aligned} S_{12} &= \left\{ \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-(r_{a1}+r_{b1})/a_0} d\tau_1 \right\}^2 \\ &= \left\{ \frac{R^3}{8\pi} \int_{-1}^{+1} \int_0^{2\pi} e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \right\}^2 \\ &= \left\{ \frac{D^3}{2} \int_{-1}^{+1} e^{-R\xi} \left(\xi^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi \right\}^2 \\ &= \left\{ \frac{1}{2} \left[e^{-R\xi} \left(- (R\xi)^2 - 2R\xi - 2 + \frac{R^2}{3} \right) \right]_{-1}^{+1} \right\}^2 \\ &= e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)^2 \end{aligned}$$

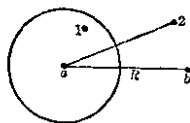
$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_a/a_0} \left(\frac{1}{r_b} \right) d\tau \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-R(\xi+\eta)} \left[\frac{2}{R(\xi+\eta)} \right] \times \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R^2}{4\pi a_0} \int e^{-R\xi} e^{-R\eta} (\xi + \eta) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R}{2a_0} \left\{ \int_{-1}^{+1} \xi e^{-R\xi} d\xi \int_{-1}^{+1} e^{-R\eta} d\eta + \int_{-1}^{+1} e^{-R\xi} d\xi \int_{-1}^{+1} \eta e^{-R\eta} d\eta \right\} \\ &= \frac{1}{R a_0} \{ 1 - e^{-2R} (1 + R) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{1}{\pi^2 a_0^3} \int e^{-2(r_{a1}+r_{b2})/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_{a1}/a_0} \frac{d\tau_1}{r_{12}} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r_{b2}/a_0} d\tau_2 \end{aligned}$$

这表示电子(1)及电子(2)电子云间的排斥能, 我们亦可将此项看作是 ψ_{2a}^2 电子云或电荷值乘电子(2)所在处的平均电位 (此电位由电子云1所引起, 可用 V 表示)。

因而 C_2 亦可写成:

$$C_2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_{a1}/a_0} d\tau_1 \times V$$



附图 4

此 V 值即可模仿 C_1 而求得, 因为

$$C_1 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r_{a1}/a_0} \frac{d\tau_1}{r_{b1}},$$

意即电子云(1)与 b 核的吸引能, 亦相当于 b 核电荷 (1个单位) 与 b 处电位

[由电子云(1)所引起]的乘积。

既然电子云(1)在 b 处的电位 $= \frac{1}{a_0} \left[\frac{1}{R} - e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \right]$ (即 O_1 值), 则可知而电子云(1)在(2)处的电位 V 为:

$$V = \left[\frac{1}{\frac{r_{a_2}}{a_0}} - e^{-2r_{a_1}/a_0} \left(1 + \frac{1}{\frac{r_{a_2}}{a_0}} \right) \right]$$

(前一情形的基线为 ab , 后一情形的基线为 a_2) 故

$$C_2 = -\frac{1}{\pi a_0^3} \left[\int e^{-2r_{a_1}/a_0} \frac{dr_2}{r_{a_2}} - \int e^{-2(r_{a_1}+r_{a_2})/a_0} \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{r_{a_2}} \right) dr_2 \right]$$

以 $2r_b = (\xi - \eta)R$ 及 $2r_a = (\xi + \eta)R$ 代入

$$\begin{aligned} \tau_2 &= -\frac{R^2}{2a_0} \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-R(\xi-\eta)} \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi + \eta)} d\xi d\eta \\ &\quad - \int_1^\infty \int_{-1}^{+1} e^{-2R\xi} \left(\frac{R\xi^2}{2} - \frac{R\eta^2}{2} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi + \eta} \right) d\xi d\eta \\ &= -\frac{R^2}{2a_0} \left[e^{-R} \int_{-1}^{+1} e^{R\eta} \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{R} - \frac{\eta}{R} \right) d\eta \right. \\ &\quad \left. - e^{-2R} \int_{-1}^{+1} \left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4R} + \frac{3}{8R^2} - \frac{\eta^2}{4} - \frac{\eta}{2R} \right) d\eta \right] \\ &= -\frac{1}{a_0} \left[\frac{1}{R} - e^{-2R} \left(\frac{R^2}{6} + \frac{3R}{4} + \frac{11}{8} + \frac{1}{R} \right) \right] \\ C_3 &= -\frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-(r_{a_1}+r_{a_2})/a_0} \frac{dr_2}{r_{a_2}} \\ &= -\frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-R\xi/a_0} \left(\frac{2}{R(\xi + \eta)} \right) \times \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= -\frac{R^2}{2a_0} \int_{-1}^{+1} \int_1^\infty e^{-\xi R} \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi + \eta} d\xi d\eta \\ &= e^{-R} (1 + R) / a_0 \\ C_4 &= \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-(r_{a_1}+r_{a_2}+r_{a_3}+r_{a_4})/a_0} \frac{dr}{r_{12}} \end{aligned}$$

这项计算较为困难, 海特勒-伦敦仅证明:

$$C_4 < \frac{5}{8a_0} e^{-2R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)$$

以后 Sugiawia 求得 [Z. Physik, 45, 484(1927)]

$$\begin{aligned} C_4 &= -\frac{1}{5a_0} \left\{ e^{-2R} \left(\frac{25}{8} - \frac{23R}{4} - 3R^2 - \frac{R^3}{3} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{6}{R} [S_{12}(0.5772 + \ln R) + S^2 E_4(-4R) - 2S^{\frac{1}{2}} E_4(-2R)] \right\} \end{aligned}$$

其中

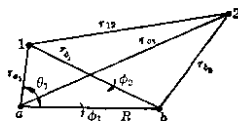
$$\delta = e^R(1 - R + R^2/3)$$

$$E_4(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-u}}{u} du$$

它可从函数表中查出。

$$C_2 = \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-\tau(r_{a1} + r_{b2})/a_0} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2$$

亦可用如下方法求得:



附图 5

$$d\tau_1 = r_{a1}^2 dr_{a1} \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi$$

(这里 ab 是基线相当平常以 Z 轴为基线)

$$r_{b1}^2 = r_{a1}^2 + R^2 - 2r_{a1}R \cos \theta_1$$

$$2r_{b1}dr_{b1} = 2r_{a1}R \sin \theta_1 d\theta_1$$

将此代入 $d\tau_1$, 得: $d\tau_1 = \frac{1}{R} r_{a1} dr_{a1} r_{b1} dr_{b1} d\phi_1$

今再以 b_1 为基线, 得到

$$d\tau_2 = \frac{1}{r_{b1}} r_{12} dr_{12} r_{b2} dr_{b2} d\phi_2$$

故

$$d\tau = d\tau_2 = \frac{1}{R} r_{a1} dr_{a1} r_{b2} dr_{b2} r_{12} dr_{12} r_{b1} d\phi_1 d\phi_2$$

故

$$C_2 = \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int e^{-2r_{a1}/a_0} e^{-2r_{b2}/a_0} \frac{r_{a1} dr_{a1} r_{b1} dr_{b1} r_{12} dr_{12} r_{b2} d\phi_1 d\phi_2}{r_{12} \cdot R}$$

$$= \frac{1}{\pi^2 a_0^6 R} \int e^{-2r_{a1}/a_0} r_{a1} dr_{a1} \int e^{-2r_{b2}/a_0} r_{b2} dr_{b2} \int dr_{b1} \int dr_{12} \int d\phi_1 \int d\phi_2$$

积分上、下限为:

$$\phi_1: 0 \rightarrow 2\pi; \quad \phi_2: 0 \rightarrow 2\pi$$

$$r_{12}: (r_{b2} + r_{b1}) \leq r_{12} \leq (r_{b1} + r_{b2}) \quad \text{及}$$

$$r_{b1} - r_{b2} \leq r_{12} \leq r_{b1} + r_{b2}$$

$$r_{b2}: r_{b1} \leq r_{b2} \leq \infty$$

$$r_{b1}: r_{b2} \leq r_{b1} \leq \infty$$

$$r_{a1}: r_{b1} - R \leq r_{a1} \leq r_{b1} + R \quad \text{及}$$

$$R - r_{b1} \leq r_{a1} \leq r_{b1} + R$$

根据已知的 C_1 及 C_2 , 则可知库仑积分 Q 为:

$$Q = \frac{e^2}{R} - 2e^2 C_1 + e^2 C_2 - \frac{e^2}{R a_0} - \frac{2e^2}{R a_0} \{1 - e^{-2R}(1+R)\} \\ + \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{1}{R} - e^{-2R} \left(\frac{R^2}{6} + \frac{3}{4} R + \frac{11}{8} + \frac{1}{R} \right) \right]$$

[以上计算 C_1 、 C_2 时距离都以 a_0 为单位, 为使式(2)第一项的单位与 C_1 与 C_2 各项一致, 故 $\frac{e^2}{R}$ 改写成 $\frac{e^2}{R a_0}$] 故

$$Q = e^{-2R} \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{5}{8} + \frac{1}{R} - \frac{3}{4} R - \frac{1}{6} R^2 \right]$$

采取原子单位时

$$Q = e^{-2R} \left[\frac{5}{8} + \frac{1}{R} - \frac{3}{4} R - \frac{1}{6} R^2 \right]$$

附录十

朗德因子的推导

分子磁矩 \mathcal{M}_m 和总角动量量子数 J 的关系为:

$$\mathcal{M}_m = g \sqrt{J(J+1)} \mathcal{M}_0$$

朗德因子 g 与轨道运动总角量子数 L , 自旋总角量子数 S 及总角动量量子数 J , 有如下的关系:

$$g = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

这可证明如下:

若分子磁矩全由电子轨道运动所贡献, 用 \mathcal{M}_L 表示之, 且已知

$$\mathcal{M}_L = \sqrt{L(L+1)} \mathcal{M}_0$$

若分子磁矩全由电子自旋所贡献, 用 \mathcal{M}_S 表示之, 且已知

$$\mathcal{M}_S = 2\sqrt{S(S+1)} \mathcal{M}_0$$

现在分子磁矩 \mathcal{M}_m 既由轨道运动及自旋所共同组合而成, 亦即 \mathcal{M}_m 为 \mathcal{M}_L 及 \mathcal{M}_S 的矢量和, $\sqrt{J(J+1)}$ 、 $\sqrt{L(L+1)}$ 及 $\sqrt{S(S+1)}$ 分别是体系总角动量, 轨道运动角动量及自旋总角动量, 今分别用矢量 \mathbf{J} 代表 $\sqrt{J(J+1)}$; \mathbf{L} 代表 $\sqrt{L(L+1)}$; \mathbf{S} 代表 $\sqrt{S(S+1)}$ 。

现在

$$\mathcal{M}_m = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_S$$

亦即

$$\mathcal{M}_m = \mathcal{M}_L \text{ 在 } \mathbf{J} \text{ 方向上的投影} + \mathcal{M}_S \text{ 在 } \mathbf{J} \text{ 方向上的投影}$$

或

$$g\mathbf{J} = \mathbf{L} \text{ 在 } \mathbf{J} \text{ 方向上的投影} + 2\mathbf{S} \text{ 在 } \mathbf{J} \text{ 方向上的投影}$$

(亦即 $g\sqrt{J(J+1)} = \sqrt{L(L+1)}$ 在 J 方向投影 $+2\sqrt{S(S+1)}$ 在 J 方向投影), 上式可写成:

$$gJ = |L| \cos(L, J) + 2|S| \cos(S, J)$$

$\cos(L, J)$ 表示矢量 L 与 J 的夹角余弦, 即图中 $\cos\theta_1$; $\cos(S, J)$ 表示矢量 S 与 J 夹角 θ_2 的余弦, 即图中的 $\cos\theta_2$. $|L|$ 及 $|S|$ 表示 L 及 S 二矢量的长度.

根据矢量分析, 二个矢量乘积即等于此二矢量的长度乘以此二矢量夹角的余弦, 即

$$J \cdot L = |J| |L| \cos(L, J)$$

$$S \cdot J = |S| |J| \cos(S, J)$$

以这关系代入上式, 得:

$$gJ = |L| \left(\frac{J \cdot L}{|J| |L|} \right) + 2|S| \left(\frac{S \cdot J}{|S| |J|} \right)$$

或

$$gJ|J| = J \cdot L + 2S \cdot J$$

或

$$gJ|J| = (L + S) \cdot J + S \cdot J$$

因为

$$L + S = J$$

故

$$gJ|J| = J \cdot J + S \cdot (L + S)$$

$$= J \cdot J + S \cdot L + S \cdot S$$

又因为 $S \cdot L = |S| |L| \cos(S, L) = \frac{J \cdot J - L \cdot L - S \cdot S}{2}$

(因三角形一边的长度平方, 等于另二边长度平方之和, 再加二边乘积乘夹角的余弦如 $c^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos \theta$) 故

$$gJ|J| = J \cdot J + \frac{J \cdot J - L \cdot L - S \cdot S}{2} + S \cdot S$$

因为 $J \cdot J = J|J|$, 而 $J = \sqrt{J(J+1)}$, $L = \sqrt{L(L+1)}$, $S = \sqrt{S(S+1)}$, 故

$$gJ(J+1) = J(J+1) + \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2} + S(S+1)$$

或

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$



附图 6

附录十一

对称群及其特征表

(1) 大多数较简单的分子都有一定程度的对称性. 按其对称性的不同, 各种分子均有它自己一群特有的对称要素可标志它的对称特征. 这就是对

称群。

我们常用如下的符号来表示各种对称要素或对称操作:

E := 全同操作;

C_n := 对 n 重对称轴的旋转;

σ_v := 对于包含主轴(即 n 最大的对称轴)的对称面作反映;

σ_h := 对于垂直主轴的对称面作反映;

σ_d := 对于包含主轴并平分二个二重轴(若有二重轴与主轴垂直时的情形)的对称面作反映;

S_n := 对 n 重对称轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角度后,再对于垂直这旋转轴的平面作反映;

i := 对于对称中性作倒反操作。

(2) 对称群的分类及符号: 属于不同对称群的分子所含的对称要素或所应允的对称操作种类亦不同。可作如下的分类:

① 旋转对称群

C_n : 只含有一个对称轴的对称群,用 C 表示。若其对称轴为 n 重对称轴,则用 C_n 表示之。若它为 n 重对称轴,则用 C_n 表示它的对称群。

C_{nv} : 若分子有 C_n 及 σ_v 二种对称操作,则其对称群用 C_{nv} 表示之。属于这类的有 C_{2v} 、 C_{3v} 、 C_{4v} 、 C_{5v} 及 C_{6v} 等等。 SO_2 分子就属于 C_{2v} 。

C_{nh} : 若分子有 C_n 及 σ_h 对称操作,则用 C_{nh} 表示其对称群。 C_{1h} 、 C_{2h} 、 C_{3h} 、 C_{4h} 、 C_{5h} 及 C_{6h} 对称群都是例子。 SO_3 及 BF_3 就属于 C_{3h} 对称群。

D_n : 若分子除 n 重对称轴以外,尚有 $2n$ 个与主轴垂直的二重轴(用 C' 、 C'_2 等表示),属于这类的对称群用 D_n 表示之。

D_{nd} : 若分子有对称操作 D_n 及 σ_d ,则称为 D_{nd} 对称群。如 $D_{2d}(\text{V}_d)$ 、 D_{3d} 等等。反式 C_2H_6 分子就是 D_{3d} 对称群的例子。

D_{nh} : 分子有 D_n 、 σ_d 及 σ_h 对称性时,则称为属于 D_{nh} 对称群。这类的对称群有 $D_{2h}(\text{V}_h)$ 、 D_{3h} 、 D_{4h} 、 D_{5h} 及 D_{6h} 。 C_6H_6 就属于 D_{6h} 对称群。

S_n : 分子有 S_n 对称操作的为 S_n 对称群。如 $S_2(\text{C}_2)$ 、 S_4 、 $S_6(\text{C}_{3h})$ 。

上述的某些对称群,亦可由另一些对称群操作加倒反操作(i)组合而成。如

$$\left. \begin{array}{ll} C_{4h} = C_4 \times i & D_{3d} = D_3 \times i \\ C_{6h} = C_6 \times i & D_{4h} = D_4 \times i \\ S_6 = C_3 \times i & D_{6h} = D_6 \times i \end{array} \right\} \quad (1)$$

② 有较高对称性的对称群 这类对称群有二个及二个以上的 n 重对称轴($n > 2$);

T : 可使正四面体复原的对称操作群.

$$T_h = T \times i \quad (2)$$

O : 可使立方体或正八面体复原的对称操作群.

$$O_h = O \times i \quad (\text{如 } SF_6) \quad ($$

T_d : CH_4 所属的对称群.

③ 有 C_{∞} 对称操作的对称群

C_{∞} : 异构双原子分子所属的对称群, 如 CO 、 HCl .

D_{∞} : 同核双原子分子所属的对称群, 如 H_2 、 O_2 、 C_2H_2 、 CO_2 等.

(3) 各种对称群的特征表: 现将一些最常见的对称群所包含的对称操作及其特征值列于下面各表, 以备查阅.

附表 4 C_1 对称群 (无对称性)

	E
1	1

附表 5 C_s 对称群 (各种不对称平面分子)

	E	σ_h	坐 标
A'	1	1	x, y
A''	1	-1	z

附表 6 C_{2v} (如 H_2O 分子)

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	坐 标
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	x, y
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

附表 7 C_{3v} (如 NH_3)

	E	$\sigma_v(BC)$	$\sigma_v(AC)$	$\sigma_v(AB)$	C_3	C_3^{-1}	坐 标
$A_1(\Gamma_1)$	1	1	1	1	1	1	z
$A_2(\Gamma_2)$	1	-1	-1	-1	1	1	
$E(\Gamma_3)$	2	0	0	0	-1	-1	x, y

注: 在以下各表中 $3C_2$ 就表示有 σ_v 、 σ'_v 及 σ''_v 三个相同值, $2C_3$ 就表示 C_3 及 C_3^{-1} 二个相同值等等, 不再分开写出.

附表 8 $D_2(=V)$ $D_{2h}=D_2 \times i$ (如 C_2H_4)

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	坐 标
A	1	1	1	1	—
B_1	1	1	-1	-1	z
B_2	1	-1	1	-1	y
B_3	1	-1	-1	1	x

 附表 9 $D_{2d}(V_d)$

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	坐 标
A_1	1	1	1	1	1	z (x, y)
A_2	1	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	

 附表 10 D_{3d} (如反式 C_2H_6)

	E	$2C_3$	$2C_2$	i	$3C_2$	$3\sigma_d$	坐 标
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	z x, y
A_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	-1	-1	2	0	0	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	

 附表 11 D_{3h} (如 BF_3)

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2C_3$	$3\sigma_v$	坐 标
A_1'	1	1	1	1	1	1	z x, y
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	
E''	2	-1	0	-2	1	0	

附表 12 D_6 $D_{6h} = D_6 \times i$ (如 C_6H_6)

	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$	坐 标
A_1	1	1	1	1	1	1	z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	-2	-1	1	0	0	x, y
E_2	2	2	-1	-1	0	0	$xy, x^2 - y^2$

附表 13 $C_{\infty v}$ (如 HCl)

	E	$2C_{\infty\phi}$	σ_v	坐 标	光谱符号
A_1	1	1	1		Σ^+
A_2	1	1	-1	z	Σ^-
E_1	2	$2 \cos \phi$	0	x, y	Π
E_2	2	$2 \cos 2\phi$	0		Δ
E_3	2	$2 \cos 3\phi$	0		Φ
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots

附表 14 $D_{\infty h}$ (如 $CH=CH$)

	E	$2C_{\infty\phi}$	C_2	i	$2\sigma_{v\phi}$	σ_h	坐 标	光谱符号
A_{1g}	1	1.....	1	1	1	1		Σ_g^+
A_{1u}	1	1.....	1	-1	-1...	-1		Σ_u^-
A_{2g}	1	1.....	-1	1	1...	-1		Σ_g^-
A_{2u}	1	1.....	-1	-1	-1...	1	z	Σ_u^+
E_{1g}	2	$2 \cos$	0	2	$2 \cos \dots$	0		Π_g
E_{1u}	2	$2 \cos$	0	-2	$-2 \cos \dots$	0	x, y	Π_u
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots

附录十二

某些特殊积分

- $$(1) \int x^n e^{ax} dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx$$
- $$(2) \int x^n e^{ax} dx = \frac{e^{ax} n!}{a^{n+1}} \left[\frac{(ax)^n}{n!} - \frac{(ax)^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{(ax)^{n-2}}{(n-2)!} - \cdots + 1 \right] + C$$
- 如 $\int e^{ax} x dx = \frac{e^{ax}}{a} \left(x - \frac{1}{a} \right) + C$
- $$\int e^{ax} x^2 dx = \frac{2e^{ax}}{a^3} \left[\frac{(ax)^2}{2} - ax + 1 \right] + C$$
- $$(3) \int x^n e^{-ax} dx = -\frac{e^{-ax} n!}{a^{n+1}} \left[\frac{(ax)^n}{n!} + \frac{(ax)^{n-1}}{(n-1)!} + \cdots + 1 \right] + C$$
- $$(4) \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}, \quad n > -1, \quad a > 0$$
- $$(5) \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$
- $$(6) \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$
- $$(7) \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$
- $$(8) \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$
- $$(9) \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$
- $$(10) \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$
- $$(11) \int_1^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{e^{-a}}{a}$$
- $$(12) \int_1^{\infty} x e^{-ax} dx = \frac{e^{-a}}{a^2} (1+a)$$
- $$(13) \int_1^{\infty} x^2 e^{-ax} dx = \frac{2e^{-a}}{a^3} \left(1+a+\frac{a^2}{2} \right)$$
- $$(14) \int_1^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} = A_n(a)$$

$$(15) \int_{-1}^{+1} e^{-ax} dx = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a}) = \frac{2}{a} \sinh a$$

$$(16) \int_{-1}^{+1} x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2} (e^a - e^{-a}) - \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) \\ = -\frac{2}{a^2} \sinh a - \frac{2}{a} \cosh a$$

$$(17) \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx = \frac{1}{a} (e^a + e^{-a}) - \frac{1}{a^2} (e^a - e^{-a}) \\ = \frac{2}{a} \cosh a - \frac{2}{a^2} \sinh a$$

$$(18) \int_{-1}^{+1} x^n e^{-ax} dx = (-1)^{n+1} A_n(-a) - A_n(a)$$

第一章绪论

- 1 - 1 光的粒子性及波动性
- 1 - 2 弗兰克 - 赫兹实验和氢光谱
- 1 - 3 粒子的波动性及物质波

第二章薛定谔方程和氢原子结构

- 2 - 1 波动方程
- 2 - 2 薛定谔方程及其物理意义
- 2 - 3 氢原子结构
- 2 - 3 a 方程的解
- 2 - 3 b ψ 方程的解
- 2 - 3 c $R(r)$ 方程的解
- 2 - 3 d 波函数
- 2 - 4 四个量子数
- 2 - 5 电子云的分布及形状
- 2 - 5 a s 电子云
- 2 - 5 b p 电子云
- 2 - 5 c d 电子云
- 2 - 5 d f 电子云
- 2 - 6 的某些性质
- 2 - 6 a 线性独立函数
- 2 - 6 b 线性独立函数的选择
- 2 - 6 c 的正交性

第三章量子力学基本原理及变分法

- 3 - 1 微观世界状态的量子化
- 3 - 1 a 双原子分子的转动问题的处理
- 3 - 1 b 量子力学对双原子分子中振动问题的处理
- 3 - 2 物理量由算符来表示
- 3 - 2 a 多粒子体系的薛定谔方程
- 3 - 2 b 角动量方程及应用
- 3 - 2 c 线性自轭算符 (即厄米算符)
- 3 - 2 d 包含时间的薛定谔方程
- 3 - 3 态的迭加原理
- 3 - 4 量子力学原理的数学概念及其物理意义

3 - 5 薛定谔方程的近似解法

3 - 5 a 变分法

3 - 5 b 氢原子

第四章多电子原子结构

4 - 1 自洽势场模型

4 - 2 多电子原子的原子轨道、能阶 E 及屏蔽效应

4 - 3 核外电子的配布

4 - 3 a 泡利 (W. Pauli) 不相容原理

4 - 3 b 能量最低原理

4 - 4 原子的结构、能量和性质的关系

4 - 4 a 惰性气体结构及八隅律

4 - 4 b 周期表中的主族和副族

4 - 4 c 过渡元素

4 - 4 d 稀土元素

4 - 4 e 同族元素性质的一些特殊差异——原子模型的

松紧规律

第五章角动量及光谱项

5 - 1 角动量和角量子数

5 - 2 角动量的耦合

5 - 2 a 轨道运动角动量的耦合

5 - 2 b 自旋角动量的耦合

5 - 2 c L - S 耦合和 j - j 耦合

5 - 2 d 核自旋角动量及它与电子壳角动量的耦合

5 - 3 光谱项

第六章共价键的机构与 H₂ 分子

6 - 1 选择 = a (1) b (2) 的结果

6 - 2 海特勒 - 伦敦法

6 - 2 a H₂ 分子的能量

6 - 2 b 电子云在 H₂ 分子中的分布

6 - 3 王守竞法

6 - 4 H₂ 分子变分函数的继续改进

6 - 5 自旋及泡利原理

6 - 6 核自旋

第七章 电子配对法和分子轨道法要点

7 - 1 电子配对法

7 - 2 分子轨道法

7 - 3 a - b 分子 (如氢分子离子 H₂⁺)

7 - 3 a 二原子轨道相同时的情形 (如 H₂ 结构)

7 - 3 b 异核双原子分子的分子轨道

7 - 4 分子轨道的形状及类别

7 - 4 a 轨道

7 - 4 b 分子轨道

7 - 5 分子中的电子态

7 - 6 各种类型的 键及 键

7 - 7 电子配对法与分子轨道法的比较

7 - 8 多电子键函数法

第八章 多原子分子中的化学键——杂化轨道理论

8 - 1 杂化轨道理论

8 - 2 成键能力

8 - 3 键角

8 - 3 a 二个杂化轨道间的夹角

8 - 3 b d - s - p 杂化轨道间的夹角

8 - 4 不等性杂化

8 - 5 杂化对分子性能的影响

8 - 5 a 角张力

8 - 5 b 对原子半径及元素负电性的影响

8 - 6 杂化轨道函数

8 - 6 a s 和 p 等性杂化轨道

8 - 6 b d、s、p 杂化轨道函数

8 - 6 c 一般键函数

8 - 6 d 最优键函数及 s、P、d、f 杂化轨道

第九章 共价键性质及共轭效应

9 - 1 共轭效应

9 - 1 a H ü c k e l 近似法

9 - 1 b 一级近似法

9 - 1 c 苯分子上 轨道电子云

9 - 2 无机共轭分子

9 - 3 分子中电荷的分布

9 - 4 超共轭效应

9 - 5 键的级数及键长

9 - 6 键长及原子半径

9 - 7 自由价

9 - 8 键的极性

9 - 9 键能

9 - 10 多中心键

9 - 11 一些分子轨道法的简况

9 - 11 a E H T 法 (e x t e n d e d H c k

e l t h e o r y)

- 9 - 1 1 b C N D O / 2 法
- 第十章 电子配对法对多电子体系的处理
 - 1 0 - 1 三电子体系
 - 1 0 - 1 a 体系状态函数的构成
 - 1 0 - 1 b 体系状态函数的简化
 - 1 0 - 1 c 体系的长期方程
 - 1 0 - 1 d 价键函数法
 - 1 0 - 1 e 积分 H 1 1 等的计算
 - 1 0 - 1 f 结果与讨论
- 第十一章 离子键和分子间引力
 - 1 1 - 1 离子键
 - 1 1 - 2 二离子或分子间的推斥能
 - 1 1 - 3 分子间的引力
 - 1 1 - 3 a 偶极间的静电力 (亦称葛生力)
 - 1 1 - 3 b 诱导力 (亦称第拜力)
 - 1 1 - 3 c 色散力 (亦称伦敦力)
 - 1 1 - 3 d 选择性分子间引力
- 第十二章 络合物中的化学键及配位键理论
 - 1 2 - 1 络合物中的化学键
 - 1 2 - 1 a 立体结构
 - 1 2 - 1 b 热力学稳定性
 - 1 2 - 1 c 络合物的动力学稳定性
 - 1 2 - 2 配位键理论
 - 1 2 - 2 a 配位键的电子配对理论
 - 1 2 - 2 b 配键的静电理论
 - 1 2 - 2 c 晶体场理论
 - 1 2 - 2 d 配位场理论
 - 1 2 - 3 络合物性质研究的应用
- 第十三章 金属键及金属的性质
 - 1 3 - 1 概论
 - 1 3 - 2 自由电子的运动
 - 1 3 - 3 非完全自由电子
 - 1 3 - 4 金属相互溶解度及金属间化合物的稳定性
 - 1 3 - 5 金属中的结合能
 - 1 3 - 6 逸出功和费密能阶密度
 - 1 3 - 7 金属的催化作用
 - 1 3 - 8 鲍林金属键理论
 - 1 3 - 8 a 金属原子半径
 - 1 3 - 8 b 磁性

1 3 - 8 c 金属的结合能及其他性质

1 3 - 8 d 金属键数

第十四章 摄动理论法

1 4 - 1 摄动理论法的一级近似

1 4 - 1 a 第一级摄动

1 4 - 1 b 氢原子的能量及屏蔽效应

1 4 - 2 有退化性时的摄动

1 4 - 3 第二级摄动理论

1 4 - 4 分子的极化度

1 4 - 5 原子 - 原子极化度

1 4 - 6 依赖时间的摄动

1 4 - 6 a 光的吸收

1 4 - 6 b 吸收光的强弱

1 4 - 7 选择规律

1 4 - 7 a 氢原子光谱的选择规律

1 4 - 7 b 复杂原子的选择规律

1 4 - 7 c 双原子分子转动能阶跃迁的选择规律

1 4 - 7 d 双原子分子振动能阶跃迁的选择规律

1 4 - 7 e 选择规律的推导

1 4 - 8 摄动理论的应用及进展

第十五章 偶极矩和分子磁性

1 5 - 1 偶极矩

1 5 - 2 分子磁性

1 5 - 3 分子磁矩

1 5 - 4 分子磁矩在磁场中的定向排列和顺磁性

1 5 - 5 反磁性磁化率

1 5 - 6 磁共振吸收

1 5 - 7 铁磁性

第十六章 分子结构与某些性质

1 6 - 1 分子内旋转

1 6 - 2 旋转运动的对称数

1 6 - 3 有机化合物的颜色

1 6 - 3 a 最高吸收波长的定量关系

1 6 - 3 b 颜色的强度 (吸收光带的强度)

1 6 - 4 无机化合物及络合物的颜色

第十七章 量子化学在化学动力学上的应用

1 7 - 1 活化能的计算

1 7 - 1 a 势能图的作法

1 7 - 1 b 势能W的计算

1 7 - 2 四电子问题

1 7 - 3 传递系数

1 7 - 3 a 势垒的穿过

1 7 - 3 b 单重态 - 三重态间转移反应的几率

1 7 - 4 分子轨道对称守恒原理

第十八章 矩阵和群论在量子化学中的应用

1 8 - 1 矩阵

1 8 - 1 a 线性空间

1 8 - 1 b 矢量的加法与内积

1 8 - 1 c 线性变换和矩阵

1 8 - 2 量子力学规律的矩阵表示

1 8 - 2 a 本征值方程的矩阵表述

1 8 - 2 b 矩阵所表示的含义

1 8 - 2 c 双原子分子中的振动

1 8 - 3 相似变换和不变子空间

1 8 - 4 对称群

1 8 - 5 群论要点

1 8 - 6 群的同构和表象

1 8 - 7 群的不可约表象

1 8 - 7 a 群不可约表象的性质和群的特征标

1 8 - 7 b 群的不可约表象和本征函数

1 8 - 8 简化长期方程

1 8 - 9 应用对称群的特征表直接求分子状态函数

1 8 - 9 a 苯分子的分子轨道函数及能量

1 8 - 9 b 直接求出分子或轨道能量

附录一 拉普拉斯算符 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

2 转换成极坐标

附录二 正交条件

附录三 角动量算符

附录四 有关对易算符的一些定理

附录五 厄米算符及其性质

附录六 氢原子中 $e^{-2/r}$ 一项的计算

附录七 一些元素的电子轨道半径 (A)

附录八 电离势 (千卡)

附录九 H_2 分子中 Q 积分、J 积分及重迭积分 S 的计算

附录十 朗德因子的推导

附录十一 对称群及其特征表

附录十二 某些特殊积分