

量子化学入门

H

$$H\psi = E\psi$$

量子化学入门

蒋寅宾 编

浙江科学技术出版社

责任编辑 吕粹芳

封面设计 孙亚伟

量子力学入门

孙粹芳 编

浙江科学技术出版社出版

浙江印刷厂印刷 浙江新华印刷厂印刷

浙江新华书店发行

开本 787×1092 1/32 印张 11 字数 250,000

1986年5月第一版

1986年5月第一次印刷

印数 1—3,040

统一书号: 7221·89

定 价: 2.30 元

前 言

结构化学中，讲到原子、分子结构时，例如类氢离子薛定谔方程的解、价键法对氢分子的计算、分子轨道法对氢分子离子和苯分子的处理、晶体场分裂能、络合物的分子轨道理论以及光谱选律等，由于学时的限制，这些量子化学问题不能深入讨论。因此很多学生希望从量子化学的入门书中，对这些问题得到较深的了解。另一方面，已经从事化学工作的某些同志，也想从一本量子化学通俗读物中得到有关的基础知识，为进一步学习量子化学的专著打下基础。这两方面的需要，促使编者编写此书。为适合初学者的需要，书中避免较深的数学方法，必要的运算，一般有详细步骤。然而由于编者水平有限，缺点、错误在所难免，敬请专家、读者多加指正。

唐敖庆教授，在百忙中，对本书部分章节如何编写提出过宝贵意见，在此表示衷心感谢。

编 者

目 录

第一章 量子力学基础

§ 1.1 波粒二象性	(1)
§ 1.2 体系的状态和波函数	(2)
§ 1.3 算符及其性质	(8)
一、算符的运算规则	(8)
二、算符的本征值和本征函数	(10)
三、线性算符	(11)
四、厄米算符	(11)
§ 1.4 算符与力学量	(14)
§ 1.5 薛定谔方程与状态迭加	(15)
§ 1.6 厄米算符本征函数的性质	(20)
§ 1.7 波函数的展开	(23)
§ 1.8 力学量的平均值	(26)
§ 1.9 算符对易的量子力学意义, 测不准关系	(29)
习题	(33)

第二章 简单体系的精确解

§ 2.1 一维势箱	(34)
§ 2.2 类氢离子的角度函数	(39)
一、变量分离	(39)
二、 ϕ 方程的解	(42)
三、联属勒让德多项式和球谐函数	(44)
§ 2.3 类氢原子的径向函数	(57)

§ 2.4 轨道角动量	(67)
§ 2.5 刚性转子	(73)
§ 2.6 谐振子	(75)
习题	(82)

第三章 矩 阵 初 步

§ 3.1 矩阵	(84)
§ 3.2 矢量和矩阵的关系	(91)
§ 3.3 本征值和本征矢	(93)
§ 3.4 矩阵与量子力学	(97)
习题	(104)

第四章 近 似 方 法

§ 4.1 变分法	(105)
一、变分法大意	(105)
二、变分原理	(106)
三、线性变分法	(108)
四、应用举例	(111)
§ 4.2 微扰法	(113)
一、运用微扰法的条件	(113)
二、定态微扰理论	(114)
三、应用举例	(120)
习题	(122)

第五章 多 电 子 原 子

§ 5.1 氢原子和中心力场近似	(123)
§ 5.2 电子自旋	(130)

§ 5.3 行列式波函数·····	(132)
§ 5.4 自洽场 (SCF) 方法介绍·····	(135)
§ 5.5 多电子原子的角动量·····	(145)
习题·····	(153)

第六章 对 称 性

§ 6.1 对称元素和对称操作·····	(155)
一、旋转轴 C_n ·····	(155)
二、对称面 σ ·····	(156)
三、对称中心 i ·····	(156)
四、象转轴 S_n ·····	(156)
§ 6.2 群的基本概念·····	(158)
一、群的定义·····	(158)
二、乘法表·····	(159)
三、生成元素和子群·····	(162)
四、共轭元素和类·····	(162)
五、同构和同态·····	(166)
六、群的直接乘积·····	(167)
§ 6.3 点群·····	(167)
一、 C_n 点群·····	(167)
二、 C_{nv} 点群·····	(168)
三、 C_{nh} 点群·····	(168)
四、 S_n 点群·····	(169)
五、 D_n 点群·····	(170)
六、 D_{nh} 点群·····	(171)
七、 D_{nd} 点群·····	(172)
八、 T_d 和 T 、 T_h 点群·····	(173)
九、 O 和 O_h 点群·····	(174)
§ 6.4 群的表示·····	(176)

一、 C_{2v} 的表示	(176)
二、可约和不可约表示的特征标	(182)
三、特征标	(182)
四、不等价表示和特征标的几个性质	(183)
五、循环群的表示	(186)
§ 6.5 对称性与量子化学	(189)
一、波函数作为不可约表示的基	(189)
二、特征标投影算符	(191)
三、对称性与积分	(193)
习题	(197)

第七章 分子轨道理论

§ 7.1 玻恩-奥本海默近似	(198)
§ 7.2 氢分子离子	(201)
§ 7.3 分子轨道理论	(215)
§ 7.4 同核双原子分子的相关图	(220)
§ 7.5 共轭分子	(222)
§ 7.6 分子轨道对称守恒原理	(237)
§ 7.7 自洽场方法简介	(240)
习题	(247)

第八章 价键理论介绍

§ 8.1 海特勒-伦敦对 H_2 的处理	(248)
§ 8.2 H_2 波函数的改进	(259)
§ 8.3 杂化轨道理论	(265)
习题	(273)

第九章 配位场理论介绍

§ 9.1 d^n 组态的谱项	(274)
§ 9.2 自由离子谱项的波函数和能量	(277)
§ 9.3 d 轨道分裂	(278)
§ 9.4 晶体场中谱项能级的分裂	(289)
§ 9.5 分子轨道理论	(299)
习题	(307)

第十章 光谱问题

§ 10.1 微扰和跃迁	(308)
§ 10.2 选择规则	(318)
§ 10.3 分子光谱介绍	(322)
习题	(331)

附 录

I 拉普拉斯算符和轨道角动量算符的球坐标表示式	(333)
II 常见对称群的特征标表	(338)

第一章 量子力学基础

§ 1.1 波粒二象性

光究竟是粒子还是波，历史上经历了两百多年的争论，到了十九世纪发现了光的干涉衍射现象以后，光是一种波动的看法似乎是无可争辩的了。但是十九世纪末又发现了光电效应，波动说却不能给予解释。1905年爱因斯坦提出了光子学说成功地解释了光电效应。光子学说认为，光是以光速 c 传播的一束光子流，它具有一定的能量 E 和动量 P 。

$$E = h \nu, P = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1-1)$$

在有关光的大量实验事实面前，迫使人们对光的本性的认识作出这样的结论：光既有微粒性又有波动性，称为光的二象性。 E 和 P 体现了微粒性，频率 ν 和波长 λ 体现了波动性，两者通过普朗克常数 h 联系起来。

实物微粒有没有二象性呢？1924年年轻的法国科学家德波罗依大胆预言：实物微粒也有波动性，并得出下列关系式

$$E = h \nu, \lambda = \frac{h}{m v} \quad (1.1-2)$$

(1.1-2)式称为德波罗依关系式。式中 v 是实物微粒的速度。需要指出的是，与实物微粒相联系的德波罗依波的波速 $w = \frac{c^2}{v}$ 。

1927年戴维逊和革末通过电子衍射实验证实了德波罗依波

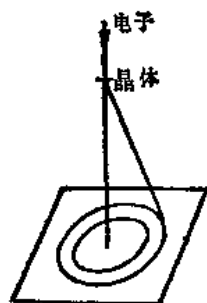


图1.1 电子衍射示意图

的存在。实验表明，具有一定速度的一束电子通过晶体粉末所产生的衍射环纹和某一波长的平面单色光（例如X光）产生的衍射行为相同（见图1.1）。

沿着 x 方向传播的平面单色光的电场或磁场强度

$$\Psi(x, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1.1-3)$$

式中 λ 和 ν 为光的波长和频率。将(1.1-2)式代入(1.1-3)式，得到

$$\Psi(x, t) = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (1.1-4)$$

写成复数形式则为

$$\Psi(x, t) = A e^{\frac{i2\pi}{h}(xp - Et)} \quad (1.1-5)$$

(1.1-4)或(1.1-5)式就是自由电子的德波罗依波的波函数表达式。

不仅电子有波动性，较重的实物微粒如质子、中子、原子、分子等也有波动性，并遵循(1.1-2)式。一切微观粒子都有波动性，因而也都有二象性。

§ 1.2 体系的状态和波函数

体系的性质称为体系的力学量。经典力学中的力学量都可写成坐标、动量和时间的函数。例如在保守场（总能量不随时间而改变）中运动的质量为 m 的一个质点，它的哈密顿函数

$$H = \frac{1}{2}mv^2 + V(r) = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.2-1)$$

经典力学中的质点在任一时刻的坐标和动量是可以同时测准的，因此一个质点的经典力学状态可由该时刻的坐标 x, y, z 和动量 P_x, P_y, P_z (或 v_x, v_y, v_z) 完全确定。某一时刻的坐标和动量一旦确定，这时其他力学量也就完全确定。微观粒子具有波动性，它在任一时刻的坐标和动量不能同时被确定，因而不能用经典力学的方法确定其运动状态。微观粒子的运动规律必须用量子力学来描写。

量子力学的基本原理不可能从经典力学或其他理论推导出来，正如牛顿三大定律只能从实验总结出来一样，量子力学的基本原理也是人们认识微观粒子运动规律的广泛实践过程中推测出来的，通常把它当作基本假设而提出，它的正确性是由它推得的结论和实验事实的一致性而得到证实。

微观粒子具有波动性，其运动状态可以用波函数来描写。量子力学第一个基本假设指出：对于 n 个粒子的体系，若不考虑自旋，体系的运动状态完全由波函数 $\Psi(q, t)$ 描写。 q 是空间坐标 q_1, q_2, \dots, q_{3n} 的缩写。某一时刻 t , q_1 的值在 q_1 和 $q_1 + dq_1$ 之间， q_2 的值在 q_2 和 $q_2 + dq_2$ 之间， \dots , q_{3n} 的值在 q_{3n} 和 $q_{3n} + dq_{3n}$ 之间的几率和 $\Psi(q, t)\Psi^*(q, t)d\tau$ 成正比。

量子力学中的力学量，除沿用了在经典力学中使用过的力学量如位置、动量、角动量、能量等，还有一些新的力学量，例如自旋。从实验观测到的力学量的数值称为观测值。经典力学体系在一定状态下，各种力学量都有确定值。在微观体系中，由于二象性的缘故，一般来说，力学量的取值是统计性的。例如某一体系的任一状态 $\Psi(q, t)$ ，任意一个力学量 A 往往可以

取许多可能值（考虑取分立值的情况），这就是说，对无数个处于同一状态 $\Psi(q, t)$ 的体系，某一时刻对这些体系作力学量 A 的观测，总共测量了 N 次，其中有 N_n 次观测值是 $a_n (n=1, 2, 3, \dots)$ ，当 $N \rightarrow \infty$ 时

$$\frac{N_n}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} p(a_n)$$

任一个 $p(a_n)$ 称为力学量取值为 a_n 的几率， $p(a_n) (n=1, 2, 3, \dots)$ 称为力学量 A 的取值几率分布。显然

$$\sum_n N_n = N, \quad \sum_n p(a_n) = 1 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.2-2)$$

如果力学量 A 是取确定值 a_λ 的特殊情况，则相当于

$$p(a_\lambda) = 1, \quad p(a_n) = 0 \quad (n \neq \lambda)$$

在量子力学中我们定义：某一时刻体系的各种力学量取所有可能值的几率分布完全确定时，则称该时刻体系有确定的状态。

通过 §1.7 的学习就会知道，一旦知道了体系的波函数，体系任一力学量的取值几率分布也都完全确定，即波函数决定了体系的状态。

下面介绍体系的 $\Psi(q, t)$ 是如何决定体系坐标力学量的取值几率分布的。

在电子衍射实验中当大量电子通过晶体粉末后可以很快的在屏上得到衍射环纹，若是控制电子的发射速度，使得电子一个接着一个的通过晶体粉末，开始只有少数电子打在屏上时，分布似乎是无规律的，但只要时间足够长，最终得到同样的衍射环纹。这说明电子的波动性是大量电子在一次实验中的统计

结果，或者是一个电子在多次相同实验中的统计结果。波函数正是为描写电子的这种统计行为而引入的。正因为如此，由体系波函数所作的种种预言，只适用于同一条件下大量同种粒子的行为或单个粒子多次重复行为。

如果用波函数 $\Phi(x, y, z, t)$ 描写大量电子通过晶体粉末后的行为或单个电子在衍射实验中的多次重复行为。按照波的概念，衍射波的强度和振幅模的平方 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 成正比，屏上衍射环纹越明亮的地方衍射波的强度越大。按照粒子的概念来考察单个电子在多次重复实验中的行为，当只有少数电子落在屏上时，分布似乎是无规律的。对某个电子来说，事先无法知道它究竟落在屏上哪一点，但有一点必须肯定，电子落在衍射环纹较明亮地方的几率较大，即 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 大的地方电子出现的几率大，或者说，时刻 t 时电子在点 (x, y, z) 附近出现的几率 $dp(x, y, z, t)$ 和 $|\Phi(x, y, z, t)|^2$ 成正比，当然也和点 (x, y, z) 附近小体积元 $d\tau$ 成正比

$$dp(x, y, z, t) \propto |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$$

写成等式

$$dp(x, y, z, t) = c^2 |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1.2-3)$$

c^2 为比例常数。

应当指出的是，在空间各点， $|c \Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$ 给出的几率虽然比 $|\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau$ 给出的大 c^2 倍，但是两种情况下，空间各点粒子的相对几率分布完全相同。例如某一时刻 t ，对任意两点 (x_1, y_1, z_1) 和 (x_2, y_2, z_2) ，有

$$\frac{|c \Phi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 d\tau}{|c \Phi(x_2, y_2, z_2, t)|^2 d\tau} = \frac{|\Phi(x_1, y_1, z_1, t)|^2 d\tau}{|\Phi(x_2, y_2, z_2, t)|^2 d\tau}$$

所以， $c \Phi(x, y, z, t)$ 和 $\Phi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。

令

$$\Psi(x, y, z, t) = c \Phi(x, y, z, t)$$

(1.2-3)式变为

$$dp(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1.2-4)$$

$$\frac{dp(x, y, z, t)}{d\tau} = |\Psi(x, y, z, t)|^2$$

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 就是某一时刻 t ，点 (x, y, z) 附近小体积元 $d\tau$ 内单位体积内找到粒子的几率，称为几率密度。这就是波函数的统计解释。

由于一个粒子在空间各点出现的几率之和为 1，故要求

$$\int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1.2-5)$$

(1.2-5)式称为归一化条件。满足归一化条件的 $\Psi(x, y, z, t)$ 称为归一化波函数。

用常数 $e^{i\delta}$ (δ 为实数) 乘归一化波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ ， $e^{i\delta}\Psi(x, y, z, t)$ 与 $\Psi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。例如当 $\delta = \pi$ 时， $e^{i\delta} = -1$ ， $-\Psi(x, y, z, t)$ 与 $\Psi(x, y, z, t)$ 描写了体系同一状态。由于

$$|e^{i\delta}\Psi(x, y, z, t)|^2 = |\Psi(x, y, z, t)|^2$$

说明，即使归一化的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 仍然有一个任意的相因子可供选择。如果

$$\int |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau = k \quad (k \text{ 是非零有限数}) \quad (1.2-6)$$

满足(1.2-6)式的 $\Phi(x, y, z, t)$ 称为平方可积的。

如何由 $\Phi(x, y, z, t)$ 求归一化的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 呢？

令

$$\Psi(x, y, z, t) = c \Phi(x, y, z, t)$$

由(1.2-5)和(1.2-6)式得

$$c = \frac{1}{\sqrt{\int |\Phi(x, y, z, t)|^2 d\tau}} = \frac{1}{\sqrt{k}}$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \frac{1}{\sqrt{k}} \Phi(x, y, z, t)$$

这时 $\Psi(x, y, z, t)$ 就是归一化的波函数了。

$$\begin{aligned} \int |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau &= \int \left| \frac{\Phi(x, y, z, t)}{\sqrt{k}} \right|^2 d\tau \\ &= \frac{1}{k} \cdot k = 1 \end{aligned}$$

$|\Psi(x, y, z, t)|^2$ 既然代表几率密度, 空间各点的几率必须是单值的而不是多值的、有限的而不是无限大的, 波函数也应该是单值的、有限的。故在无穷远处, $\Psi^* \Psi$ 以及 Ψ 均为零, 否则, 在无穷远处比在其他任何地方更易发现粒子, 在粒子可到达的点却找不到它。几率的分布应该处处连续, 几率的改变也应处处连续而不发生突变。从数学上讲, 波函数是薛定谔方程的解, 薛定谔方程是二阶微分方程。当波函数连续时, 一阶导数存在。一阶导数连续时, 二阶导数存在。满足薛定谔方程的解是很多的, 但不是所有的解都是具有物理意义的合格解。如果解是单值的、有限的、连续的(包括一阶导数连续), 则是合格解。上述三个条件称为波函数的合格条件。满足合格条件的波函数称为合格波函数。

§ 1.3 算符及其性质

一、算符的运算规则

上一节已经介绍过波函数决定了体系的状态。体系的任何可观测量可以从波函数导出，在作这种数学运算时要用到算符的概念。

算符是表示数学运算的符号。通常是对函数进行运算。算符 \hat{A} 作用到任意函数 f 上产生函数 g ，可表示为

$$\hat{A}f = g$$

算符的形式很多。例如， $\frac{d}{dx}$ ，常数（或函数）乘，常数（或函数）加， $\sqrt{\quad}$ ，拉普拉斯算符 $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \dots$

下面介绍算符代数运算的三个规则

1. 算符相等

如果 $\hat{A}f = \hat{B}f$ (f 为任意函数)，则称 $\hat{A} = \hat{B}$

2. 算符的加减

如果

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}f &= \hat{A}f + \hat{B}f \\ \hat{G}f &= \hat{A}f - \hat{B}f \end{aligned} \right\} \quad (1.3-1)$$

则称

$$\left. \begin{aligned} \hat{C} &= \hat{A} + \hat{B} \\ \hat{G} &= \hat{A} - \hat{B} \end{aligned} \right\} \quad (1.3-2)$$

3. 算符相乘

用两个或两个以上算符对一个函数的连续运算可称为两个或两个以上算符的相乘。例如在 $\hat{A}\hat{B}f$ 中， $\hat{A}\hat{B}$ 称作 \hat{A} 和 \hat{B} 相

乘, $\hat{A}\hat{B}f$ 所代表的意思是, \hat{B} 首先对函数 f 运算产生函数 f' , 接着 \hat{A} 对 f' 运算产生函数 f'' .

$\hat{B}f = f'$, $\hat{A}f' = f''$, 所以 $\hat{A}\hat{B}f = f''$. 如果同一个算符作用几次, 则可写成它的幂. 例如, $\hat{A}\hat{A}f = \hat{A}^2f$.

两个不同算符相乘时, 必须注意它们的先后次序. 例如, 若令 $\hat{x} \equiv x$, $\hat{P}_x \equiv \frac{(\hbar/2\pi)}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}$ (\hbar 是普朗克常数), 对任意函数 f 都有

$$\hat{x}\hat{P}_xf = \frac{(\hbar/2\pi)}{i} \cdot x \frac{\partial f}{\partial x}$$

$$\hat{P}_x\hat{x}f = \frac{(\hbar/2\pi)}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x}(xf) = \frac{(\hbar/2\pi)}{i} \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

$$\hat{x}\hat{P}_x \neq \hat{P}_x\hat{x}$$

此时称 \hat{x} 、 \hat{P}_x 不对易, 然而并非所有的算符不对易. 例如 $\hat{A} =$ 常数 k , $\hat{B} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, 此时

$$k \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}(kf), \quad k \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} k$$

总之, 若 \hat{A} 、 \hat{B} 对易, 则 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$, 并记作

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

若 \hat{A} 、 \hat{B} 不对易, 则

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$$

例如, $[x, \hat{P}_x] = i(\hbar/2\pi)$, $[x, \hat{P}_y] = 0$

两个算符是否对易, 完全取决于两个算符的性质. 多个算符相乘, 满足结合律和分配律, 但不一定满足交换律.

下列运算规则是不难验证的

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \quad (1.3-3)$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \quad (1.3-4)$$

$$\left. \begin{aligned} [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \\ [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \end{aligned} \right\} \quad (1.3-5)$$

最后等式验证如下:

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ \text{右边} &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\hat{C} + \hat{B}(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}) \\ &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ &= \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ &= \text{左边} \end{aligned}$$

利用上述规则, 复杂算符的对易关系可用简单算符的对易关系表示出来。

二、算符的本征值和本征函数

如果算符 \hat{A} 对 ψ_j (假设只是坐标的函数)运算的结果等于常数 a_j 乘 ψ_j ,

$$\hat{A}\psi_j = a_j\psi_j, \quad (j=1, 2, 3\cdots) \quad (1.3-6)$$

我们称 ψ_j 是算符 \hat{A} 的本征函数(也叫做本征态), a_j 是算符 \hat{A} 的本征值, (1.3-6)式称为本征方程。如果只有一个本征函数 ψ , 属于本征值 a_j , 则称 a_j 是非简并的。如果找不到 k 个不全为零的常数 $c_1, c_2, c_3, \cdots, c_k$ 使下式成立

$$c_1\psi_{j_1} + c_2\psi_{j_2} + c_3\psi_{j_3} + \cdots + c_k\psi_{j_k} = 0$$

则称 $\psi_{j1}, \psi_{j2}, \psi_{j3}, \dots, \psi_{jk}$ 是线性无关的。若有 k 个线性无关的本征函数 $\psi_{j1}, \psi_{j2}, \psi_{j3}, \dots, \psi_{jk}$ 属于同一本征值 α_j ，则称 α_j 是简并的，简并度为 k 。

三、线性算符

例如，用常数乘，用函数乘，微分，积分，这些算符具有一种性质：它们对常数乘以函数的运算等于该算符对函数运算的结果乘以常数；它们对函数和 $(f_1 + f_2)$ 的运算等于该算符分别对每个函数运算结果的和。我们定义：如果算符 \hat{A} 满足下列条件

$$\left. \begin{aligned} \hat{A}(af_1) &= a(\hat{A}f_1) \\ \hat{A}(af_1 + bf_2) &= a(\hat{A}f_1) + b(\hat{A}f_2) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} (a, b \text{ 为任} \\ \text{意常数}) \end{array} \quad (1.3-7)$$

则称算符 \hat{A} 为线性算符。根据定义，不难验证 $\sqrt{\quad}$ 算符不是线性算符。在保守场中，单个粒子的哈密顿算符 \hat{H} （此时和 t 无关，又称能量算符）为

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ & + V(x, y, z) \end{aligned} \quad (1.3-8)$$

容易看出， \hat{H} 是线性算符之和， \hat{H} 本身也是线性算符。

四、厄米算符

设 ψ_1 和 ψ_2 是任意的平方可积的函数， ψ_1 和 ψ_2 有相同的定义域，如果算符 \hat{A} 满足

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\tau &= \left(\int \psi_2^* \hat{A} \psi_1 d\tau \right)^* \\ &= \int \psi_2 \hat{A}^* \psi_1^* d\tau \end{aligned} \quad (1.3-9)$$

则称 \hat{A} 是厄米算符。

单个粒子的哈密顿算符 \hat{H} 不但是线性算符，也是厄米算符。根据(1.3-9)式定义，如果一个算符代表实常数或实函数乘，该算符是厄米的，因此 \hat{H} 中的 $V(x, y, z)$ 是厄米的。 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 也是厄米的，将 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 代入(1.3-8)式，消去 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m}$ ，剩下的就是要求证明

$$\int \psi_1^* \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} dx = \int \psi_2 \frac{\partial^2 \psi_1^*}{\partial x^2} dx$$

对 $\int \psi_1^* \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} dx$ 分部积分两次

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} dx &= \left[\psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} dx \\ &= 0 - \left[\psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{\partial^2 \psi_1^*}{\partial x^2} dx \\ &= 0 - 0 + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{\partial^2 \psi_1^*}{\partial x^2} dx \\ &= \int \psi_2 \frac{\partial^2 \psi_1^*}{\partial x^2} dx \end{aligned}$$

由于 ψ_1 和 ψ_2 都是平方可积的，在无穷远处， $|\psi_1|^2 = |\psi_2|^2 = 0$ ，因而 $\psi_1 = \psi_2 = 0$

同理可以证明 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ 和 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 也是厄米算符。

厄米算符之和还是厄米算符。下面仅就两个厄米算符之和的情况加以证明，结论对多个厄米算符之和也适用。

设 \hat{Q}_1 、 \hat{Q}_2 是厄米算符。根据厄米算符定义

$$\begin{aligned}
 \int \psi_1^* (\hat{Q}_1 + \hat{Q}_2) \psi_2 d\tau &= \int \psi_1^* \hat{Q}_1 \psi_2 d\tau + \int \psi_1^* \hat{Q}_2 \psi_2 d\tau \\
 &= \int \psi_2 \hat{Q}_1^* \psi_1^* d\tau + \int \psi_2 \hat{Q}_2^* \psi_1^* d\tau \\
 &= \int \psi_2 (\hat{Q}_1 + \hat{Q}_2)^* \psi_1^* d\tau
 \end{aligned}$$

说明 $\hat{Q}_1 + \hat{Q}_2$ 也是厄米算符。

\hat{H} 是四个厄米算符之和，所以 \hat{H} 也是厄米算符。类似的可以证明，多粒子体系不含时间的 \hat{H} 以及包含时间的 \hat{H} 也都是厄米算符。

如果一个算符既是线性算符又是厄米算符，则称为线性厄米算符。量子力学中的算符都是线性厄米算符。

(1.3-9)式的意义是：厄米算符的本征函数是实数。这是厄米算符的特性之一。

设 \hat{A} 是厄米算符， \hat{A} 的本征函数 ψ_i 是平方可积的， a_i 是相应的本征值。本征方程为

$$\hat{A} \psi_i = a_i \psi_i \quad (1.3-10)$$

(1.3-10)式两边，分别是实部和实部相等，虚部和虚部相等。对(1.3-10)式取复数共轭，虽然两边虚部改变符号，但仍然相等。

$$\hat{A}^* \psi_i^* = a_i^* \psi_i^* \quad (1.3-11)$$

用 ψ_i^* 左乘(1.3-10)式，并对变量的全部区域积分

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_i d\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (1.3-12)$$

类似的，用 ψ_i 左乘(1.3-11)式，并对变量的全部区域积分

$$\int \psi_i \hat{A}^* \psi_j^* d\tau = a_i^* \int \psi_j^* \psi_i d\tau \quad (1.3-13)$$

因为 \hat{A} 是厄米算符，由(1.3-9)式定义可知，(1.3-12)式左边和(1.3-13)式左边相等，因此这两个等式右边也相等

$$\begin{aligned} a_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau &= a_i^* \int \psi_j^* \psi_i d\tau \\ (a_i - a_i^*) \int \psi_j^* \psi_i d\tau &= 0 \end{aligned} \quad (1.3-14)$$

因为 ψ_i 是平方可积的， $\int \psi_j^* \psi_i d\tau \neq 0$ ， $a_i - a_i^* = 0$ ， $a_i = a_i^*$ ， a_i 是实数。

§ 1.4 算符与力学量

(1.2-1)式的哈密顿函数 H 如何变成(1.3-8)式的哈密顿算符 \hat{H} ？一般的讲，一个经典力学的力学量如何变成量子力学算符？量子力学第二个假设指出：经典力学中的每个力学量在量子力学中有个线性厄米算符相对应，构成这种算符的规则如下：

(1) 将经典力学的力学量写成时间 t 、坐标 q_i 和线动量 P_i 的函数。

(2) t 和 q_i 的算符就是它们自身，线动量 P_i 的算符是 $\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i}$ 。

(3) 保留经典力学力学量表示式中的 t 和 q_i 不变，将 P_i 换成 $\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial q_i}$ 。

按照以上规则就把一个经典力学力学量变成量子力学的线性厄米算符了。但有时要适当调整经典力学表示式中的因子，使所

得算符是厄米的。例如对表示式 xP_x ，直接应用算符化规则，得到的算符 $\frac{(\hbar/2\pi)}{i} x \frac{\partial}{\partial x}$ 不是厄米的，如果把 xP_x 写成 $\frac{1}{2} (xP_x + P_x x)$ ，应用算符化规则，得到的算符 $\frac{(\hbar/2\pi)}{2i} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + 1 \right)$ 则是厄米算符。

应用算符化规则，很容易把(1.2-1)式的 H 变成 \hat{H}

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &\quad + v(x, y, z) \\ &= -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)\end{aligned}$$

这正是(1.3-8)式。

第二个假设表明，体系的每一个可观测量都可以用一个线性厄米算符代表。

任一力学量 A 的观测值和它的算符 \hat{A} 有什么联系呢？量子力学的第三个假设指出：对体系任何可观测量 A 作测量时，观测值总是算符 \hat{A} 的本征值之一。

正如本征方程(1.3-10)所示，当体系处于 \hat{A} 的本征态 ψ_i ，对力学量 A 测量的结果，观测值总是 a_i ，当体系不处在本征态时（见 §1.7），观测值是本征值 $a_j (j=1, 2, 3, \dots)$ 的可能取值之一。观测值总是实数，所以在量子力学中要求 \hat{A} 是厄米算符，以保证 a_i 是实数。

§ 1.5 薛定谔方程与状态迭加

在经典力学中，牛顿第二定律可写为

$$f = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2s(t)}{dt^2}$$

如果知道粒子的起始坐标和速度，对上式积分，则可确定下一时刻粒子的坐标和速度，即确定下一时刻的状态。在量子力学中，体系的状态是由波函数描写的。如果已经知道 t_0 时刻的波函数 $\Psi(q, t_0)$ ，有没有一个和牛顿第二定律相平行的微分方程来决定下一时刻的波函数呢？量子力学第四个假设指出：体系所有的波函数 $\Psi(q, t)$ 满足时间依赖的薛定谔方程

$$\tilde{H}\Psi(q, t) = -\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (1.5-1)$$

也就是说，描写体系状态的全部波函数 $\Psi(q, t)$ 都是 (1.5-1) 式的解。因为方程中包含 i ，故解一般是复数。

这里 \tilde{H} 是 q, t 的函数。例如，粒子在非保守场中运动时，位能是 $V(q, t)$ ，此时哈密顿算符用 \tilde{H} 而不能用 \hat{H} 表示。 \tilde{H} 只能称为哈密顿算符，不能同时称为能量算符。 \hat{H} 可以同时称为能量算符。

因为 \tilde{H} 和 $-\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial t}$ 都是线性算符，如果 $\Psi_1(q, t), \Psi_2(q, t), \Psi_3(q, t), \dots, \Psi_n(q, t)$ 是 (1.5-1) 式的解，不难验证 $c_1\Psi_1(q, t) + c_2\Psi_2(q, t) + c_3\Psi_3(q, t) + \dots + c_n\Psi_n(q, t)$ 也是 (1.5-1) 式的解， $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ 是任意常数。这一原理称为状态迭加原理。由此可见，体系可能的状态是无限的，它们都满足 (1.5-1) 式。

如果欲测的力学量是总能量 E ，根据假设三，力学量算符应是 \hat{H} ， E 应该是 \hat{H} 的本征值， E 是常数。如果体系处于 \hat{H} 的本征态 $\Psi(q, t)$ ，本征方程为

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (1.5-2)$$

根据假设四， $\Psi(q, t)$ 也应该满足 (1.5-1) 式。(1.5-1) 式中的 \tilde{H} 一般是 q 和 t 的函数，当 \tilde{H} 只是 q 的函数时，(1.5-1)

式也应该成立。设 \tilde{H} 只是 q 的函数，用 \hat{H} 代替 \tilde{H} ，(1.5-1)式变为

$$\hat{H}\Psi(q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (1.5-3)$$

$\Psi(q, t)$ 取什么形式才能使(1.5-3)式和(1.5-2)式一致起来？这就需要(1.5-3)式作变量分离。如果

$$\Psi(q, t) = \psi(q)\phi(t) \quad (1.5-4)$$

(1.5-3)式仍然有解，则将(1.5-4)式代入(1.5-3)式

$$\hat{H}\Psi(q, t) = -\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \psi(q) \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (1.5-5)$$

(1.5-2)式代入(1.5-5)式

$$E\Psi(q, t) = -\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \psi(q) \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (1.5-6)$$

用 $\Psi(q, t)$ 除(1.5-6)式

$$E = -\frac{(\hbar/2\pi)}{i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (1.5-7)$$

(1.5-7)式是一个常微分方程，其解为

$$\phi(t) = \exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right) \quad (1.5-8)$$

将(1.5-8)式代入(1.5-4)式

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right) \quad (1.5-9)$$

当(1.5-2)式和(1.5-3)式中的 $\Psi(q, t)$ 用(1.5-9)中的 $\Psi(q, t)$ 代替时，(1.5-2)式和(1.5-3)式就一致起来了。

將(1.5-9)式代入(1.5-3)式

$$\begin{aligned} & \hat{H}\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right) \\ &= -\frac{(\hbar/2\pi)}{i}\frac{\partial}{\partial t}\left[\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)\right] \\ &= E\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right) \end{aligned} \quad (1.5-10)$$

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \quad (1.5-11)$$

(1.5-11)式称为定态薛定谔方程。化学上处理的体系多数是定态体系，经常使用的是定态薛定谔方程。

实际上，將(1.5-2)式代入(1.5-3)式

$$-\frac{(\hbar/2\pi)}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q,t) = E\Psi(q,t) \quad (1.5-12)$$

从(1.5-12)式看， $-\frac{(\hbar/2\pi)}{i}\frac{\partial}{\partial t}$ 正是能量算符。

从(1.5-10)式看，由于 \hat{H} 只是 q 的函数，所以尽管 $\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)$ 随时间变化而变化，但是 $\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)$ 始终是 \hat{H} 的属于本征值 E 的本征函数。换句话说，虽然状态随时间而变，但是 E 不随时间而变。我们把能量不随时间而改变的状态 $\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)$ 称作稳定态，简称定态。在定态，由于

$$\begin{aligned} \Psi^*(q;t)\Psi(q;t) &= \psi^*(q)\exp\left(\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right) \\ &= \psi^*(q)\psi(q) = |\psi(q)|^2 \end{aligned}$$

我们也把几率密度不随时间而改变的状态 $\psi(q)\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)$

称作稳定态。

在定态,由于依赖于时间的指数项 $\exp\left(-\frac{iEt}{(\hbar/2\pi)}\right)$ 对能量、粒子分布和任一力学量 A 的平均值没有什么影响(见§1.8),因此通常不考虑它。

根据(1.5-11)式,我们完全可以给定态下另一个定义:不依赖于时间的哈密顿算符 \hat{H} 的本征函数 $\psi(q)$ 称为定态。

由于 \hat{H} 是线性算符,所以,如果 ψ 是 \hat{H} 的本征函数,则 $a\psi$ (a 为任意常数)也是 \hat{H} 的本征函数。但是,如果 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 是 \hat{H} 的本征函数,那么这些本征函数的线性组合是否还是 \hat{H} 的本征函数?

先考虑简并的情况。设 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 是属于 E 的不同(即彼此线性无关)的本征函数,由于 \hat{H} 是线性算符,根据状态迭加原理

$$\begin{aligned}\psi &= c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots + c_n\psi_n \\ &= \sum_n c_n\psi_n\end{aligned}\quad (1.5-13)$$

$c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ 是组合系数。 ψ 也是(1.5-11)式的解。将(1.5-13)式代入(1.5-11)式

$$\hat{H}\psi = E \sum_n c_n\psi_n = E\psi \quad (1.5-14)$$

所以,属于同一能量本征值 E 的不同本征函数的任意线性组合还是 \hat{H} 的本征函数。此时, ψ 还是稳定态。

然而,一般的说,能量是非简并的。这时,(1.5-14)式只能写作

$$\hat{H}\psi = \sum_n c_n E_n \psi_n \quad (1.5-15)$$

(1.5-15)式右边不能写成 $E \sum_n c_n \psi_n$ 的形式, 因此 Ψ 不是 \hat{H} 的

本征函数, Ψ 不是稳定态。这说明与时间无关的状态 Ψ 是无穷多的, 这些状态并不都是稳定态。

能量本征方程(1.5-11)式只不过是任意力学量本征方程的一个特例, 不难证明, 对任意力学量本征方程(1.3-10)式, 也有(1.5-13)~(1.5-15)式相类似的表达式。

§ 1.6 厄米算符本征函数的性质

在 § 1.4 已经介绍了厄米算符的一个特性, 即厄米算符的本征值是实数。这里还要介绍厄米算符的另外两个特性: 同一厄米算符的本征函数可以形成正交集; 同一厄米算符的本征函数集合是完全集合。

首先证明同一厄米算符不同本征值的本征函数彼此正交。

设 \hat{A} 是厄米算符, ψ_i 是属于本征值为 a_i 的本征函数, ψ_j 属于本征值为 a_j 的本征函数。按照厄米算符的定义

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau &= a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \int \psi_i (\hat{A} \psi_i)^* d\tau \\ &= a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau \end{aligned} \quad (1.6-1)$$

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1.6-2)$$

因为 $a_i \neq a_j$, 故

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1.6-3)$$

满足(1.6-3)式条件的 ψ_i 和 ψ_j 被说成是正交的。

如果 $a_i = a_j$, 此时不要求 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$, 说明简并态的波

函数不一定正交。

和能量简并的情况相似，在力学量 A 简并的情况下，属于本征值 a_n 的 n 个不同本征函数的线性组合，还是 a_n 的本征函数。由于从 n 个线性独立的本征函数只能组合成 n 个新的线性独立的本征函数，所以利用斯密特正交化方法，可以组合成属于本征值 a_n 的 n 个本征函数，它们是线性独立的并且互相正交。

下面仅以两个函数为例，说明如何用斯密特正交化方法构成正交函数。

设 ψ_1, ψ_2 是非正交的线性独立函数； ψ_1, ψ_2 是归一化的，且知道

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = S \quad (1.6-4)$$

如果我们保持 ψ_1 不变，令一个新的函数

$$\psi'_2 = \psi_2 - S\psi_1 \quad (1.6-5)$$

则 ψ_1 和 ψ'_2 是正交的

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \psi'_2 d\tau &= \int \psi_1^* (\psi_2 - S\psi_1) d\tau \\ &= \int \psi_1^* \psi_2 d\tau - S \int \psi_1^* \psi_1 d\tau \\ &= S - S = 0 \end{aligned}$$

ψ'_2 需要重新归一化。以上方法对多个线性独立函数也适用。

总之，同一厄米算符的本征函数形成正交集，或者可以作成正交集。

如果有一个函数集合，集合中的函数彼此都正交而且归一，则称该集合是正交归一的函数集合，并且表示为

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (1.6-6)$$

δ 称为克朗耐克 *delta*, 意义如上式所示。

数学上定义矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 的标量积为 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = ab \cos \theta$, 若 $\theta = 90^\circ$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0$, 此时称 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 正交。从矢量的类似性来看, 我们知道, 在三维空间中只有三个互相垂直的单位矢量, 在 n 维空间有 n 个正交单位矢量。函数的正交归一集合相当于正交单位矢量的集合。

若有一个正交归一的函数集合, 同时不存在具有相同边界条件的其他函数和该集合中的任一个函数正交, 则称该集合是函数的正交归一完全集合。关于集合的完全性, 虽然是量子化学的一个假设, 但是对量子化学中的所有算符来说都是正确的。

就我们的目的来说, 正交归一完全集合的意义在于: 集合中没有一个函数包含了其他函数的成分。下面予以证明。

设集合中的 ψ_1 可写成集合中其他函数 $\psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ 的线性组合

$$\psi_1 = c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_n \psi_n = \sum_{i=2}^n c_i \psi_i \quad (1.6-7)$$

用 $\psi_j^* (j=2, 3, \dots, n)$ 乘(1.6-7)式, 并对变量的全部区域积分

$$\int \psi_j^* \psi_1 d\tau = \sum_{i=2}^n c_i \int \psi_j^* \psi_i d\tau \quad (1.6-8)$$

因为 $j \neq 1$, 不同函数彼此正交, 所以(1.6-8)式左边积分为零。因为集合中的函数正交归一, 所以(1.6-8)式右边求和号

内积分 $\int \psi_i^* \psi_i d\tau$ 的值, $i=j$ 时为 1, $i \neq j$ 时为 0, 因此

$$0 = \sum_{i=2}^n c_i \delta_{ij} = c_j \quad (j=2, 3, \dots, n) \quad (1.6-9)$$

这就证明了 ψ_1 不含有集合中其他函数的成分。对其余函数也可作类似证明, 因此, 集合中的函数是相互独立的。

§ 1.7 波函数的展开

这一节介绍一个在处理量子力学问题时经常使用的技巧: 任意函数向正交归一完全集合中的函数展开。

设 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 是正交归一完全集合中的函数。这些函数都具有单值、有限、连续这一合格条件。数学上可以证明, 凡具有合格条件的并且已经归一化了的函数 ψ 都可以向该集合展开

$$\begin{aligned} \psi &= c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots + c_n \psi_n + \dots \\ &= \sum_n c_n \psi_n \end{aligned} \quad (1.7-1)$$

从矢量的类似性看, 在三维空间, 任意一个矢量可以向三个互相正交的单位矢量展开。在 n 维空间, 任意一个矢量也可以向 n 个相互正交的单位矢量展开, (1.7-1) 式和 n 维空间中的任意矢量的展开相类似。

§ 1.5 介绍过, 能量或任意力学量的非简并的本征函数的线性组合一般不再是本征态, 而是任意状态。现在体系的任意状态函数可以向某力学量的本征函数的正交归一完全集合展开, 展开系数如何求呢?

设 \hat{A} 的本征函数 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 形成正交归一完全集合, ψ 不是 \hat{A} 的本征态, ψ 可以写成 (1.7-1) 式的形式。当然 ψ 也可以

写成

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m \quad (1.7-2)$$

用集合中的任一函数 ψ_n^* ($n=1, 2, 3, \dots$) 乘(1.7-2)式, 并对变量的全部区域积分

$$\int \psi_n^* \psi d\tau = \sum_m c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (1.7-3)$$

因为集合中的函数是正交归一的, 故

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = \delta_{mn} \quad (1.7-4)$$

(1.7-4)式代入(1.7-3)式

$$\int \psi_n^* \psi d\tau = \sum_m c_m \delta_{mn} = c_n \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.7-5)$$

下面说明 $|c_n|^2$ 的物理意义。

正如本征方程(1.3-10)式所指出的, 当体系处于 \hat{A} 的本征态 ψ_1 时, A 的观测值总是 a_1 , 当体系处于本征态 ψ_2 时, A 的观测值总是 a_2 , \dots , 当体系处于任意状态 ψ 时, 观测值是各种可能的本征值之一。设测得 a_1 值的几率为 $p(a_1)$, 测得 a_2 值的几率为 $p(a_2)$, \dots 。因为 ψ 是归一化的, 故有

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.7-6)$$

实际上, 所有粒子取各种可能本征值的几率都包含在(1.7-6)式中了

$$\int \psi^* \psi d\tau = p(a_1) + p(a_2) + \dots = 1 \quad (1.7-7)$$

将(1.7-1)式和(1.7-2)式代入(1.7-6)式

$$\begin{aligned}\int \psi^* \psi d\tau &= \int \sum_n c_n^* \psi_n^* \sum_m c_m \psi_m d\tau \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau = 1\end{aligned}\quad (1.7-8)$$

在(1.7-8)式中,因为也必须对 $\int \psi_1 \psi_2 d\tau, \int \psi_1 \psi_3 d\tau, \dots$ 这些积分求和,所以使用两个求和指标。由于集合中的函数是正交归一的

$$\begin{aligned}\sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n c_n^* c_n \\ &= \sum_n |c_n|^2\end{aligned}\quad (1.7-9)$$

(1.7-9)式代入(1.7-8)式

$$\begin{aligned}\int \psi^* \psi d\tau &= \sum_n |c_n|^2 = |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 + \dots \\ &= 1\end{aligned}\quad (1.7-10)$$

比较(1.7-7)式和(1.7-10)式

$$\begin{aligned}|c_1|^2 &= p(a_1), \quad |c_2|^2 = p(a_2), \quad \dots, \\ |c_n|^2 &= p(a_n), \dots\end{aligned}\quad (1.7-11)$$

$|c_1|^2, |c_2|^2, \dots$ 正是力学量 A 分别取 a_1, a_2, \dots 的几率。

总之,在观测任一力学量 A 时,如果体系处于 A 的本征态 ψ_j ,观测值总是本征值 a_j ,观测到 a_j 的几率是1;如果体系

处于任意状态 ψ ，观测值是 A 的各种可能的本征值 a_1, a_2, \dots ，相应的几率分布 $|c_1|^2, |c_2|^2, \dots$ 是完全确定的。至此，对用波函数描写体系状态则有了明确的了解。

§ 1.8 力学量的平均值

上一节指出，如果体系不处在 \hat{A} 的本征态，而是任意状态 ψ ，对无数个相同状态的体系作力学量 A 的测定，观测值无确定值，只有一定的取值几率分布。若把所有测量值相加并除以总的测量次数，则得到平均值 \bar{A} ，如何由 ψ 计算 \bar{A} 呢？量子力学第五个假设指出：如果体系所处状态不是 \hat{A} 的本征态，而是归一化的任意状态 ψ ，则对 A 作一系列测量的平均值为

$$\bar{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1.8-1)$$

令 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ 是 \hat{A} 的本征函数的正交归一完全集合，和 (1.7-1) 式或 (1.7-2) 式相同，将 ψ 按照这一集合展开

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

或
$$\psi = \sum_m c_m \psi_m$$

用 \hat{A} 从左边作用于 (1.7-1) 式，并考虑到 ψ_n 是属于本征值 a_n 的本征函数

$$\hat{A} \psi = \sum_n c_n \hat{A} \psi_n = \sum_n c_n a_n \psi_n \quad (1.8-2)$$

对 (1.7-2) 式取复数共轭

$$\psi^* = \sum_m c_m^* \psi_m^* \quad (1.8-3)$$

用(1.8-3)式左边乘(1.8-2)式左边, 用(1.8-3)式右边乘(1.8-2)式右边, 并对变量的全部区域积分

$$\begin{aligned}
 \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau &= \int \sum_m c_m^* \psi_m^* \sum_n c_n a_n \psi_n d\tau \\
 &= \sum_m \sum_n c_m^* c_n a_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau \\
 &= \sum_n \sum_m c_m^* c_n a_n \delta_{mn} \\
 &= \sum_n c_n^* c_n a_n = \sum_n |c_n|^2 a_n \quad (1.8-4)
 \end{aligned}$$

将(1.7-11)式代入(1.8-4)式

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \sum_n a_n p(a_n) \quad (1.8-5)$$

(1.8-5)式右边正是 A 的权重平均

$$\overline{A} = \sum_n a_n p(a_n) \quad (1.8-6)$$

(1.8-6)式代入(1.8-5)式得(1.8-1)式。

$(a_n - \overline{A})$ 可以是正值或负值, 求平均时为了防止不同的 $(a_n - \overline{A})$ 发生正负抵消, 采用 $(a_n - \overline{A})^2$, 则都是正值。我们定义

$$(\overline{\Delta A})^2 = \sum_n (a_n - \overline{A})^2 p(a_n) \quad (1.8-7)$$

$(\overline{\Delta A})^2$ 称为力学量 A 的差方平均值。和(1.8-1)式类似

$$\begin{aligned}
 (\overline{\Delta A})^2 &= \int \psi^* (\Delta \hat{A})^2 \psi d\tau \\
 &= \int \psi^* (\hat{A} - \overline{A})^2 \psi d\tau \quad (1.8-8)
 \end{aligned}$$

从(1.8-6)式看出, 当体系处于本征态 ψ_n 时, A 的平均值就是本征值 a_n

当 ψ 不是归一化波函数时, 根据归一化条件, 令

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad c^2 = \frac{1}{\int |\psi|^2 d\tau}$$

由于 \hat{A} 是线性算符, 故有 $\hat{A}(c\psi) = c\hat{A}\psi$, 此时

$$\overline{A} = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1.8-9)$$

当我们做实验时, A 的观值 a_n 总是实数, 因而 \overline{A} 也是实数, 即

$$\overline{A} = (\overline{A})^* \quad (1.8-10)$$

对(1.8-1)式取复数共轭

$$(\overline{A})^* = \int \psi \hat{A}^* \psi^* d\tau \quad (1.8-11)$$

将(1.8-1)和(1.8-11)式代入(1.8-10)式

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi \hat{A}^* \psi^* d\tau \quad (1.8-12)$$

按照厄米算符定义, \hat{A} 恰好是厄米算符。

在定态, A 的平均值

$$\begin{aligned} \overline{A} &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \exp\left(\frac{iEt}{\hbar/2\pi}\right) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar/2\pi}\right) \\ &\times \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \end{aligned} \quad (1.8-13)$$

说明用定态完整波函数 $\overline{\psi}$ 和只用空间部分 ψ 算得结果相同, \overline{A} 和时间无关。

§ 1.9 算符对易的量子力学意义, 测不准关系

首先证明两个定理。

定理一 如果 \hat{A} 和 \hat{B} 的共同本征函数不是一个, 而是 ψ_n ($n=1, 2, 3, \dots$), 所有的共同本征函数形成完全集合, 则 \hat{A} 、 \hat{B} 对易。

证明 已知

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n, \quad \hat{B}\psi_n = b_n\psi_n \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.9-1)$$

用 \hat{B} 和 \hat{A} 分别作用于 $\hat{A}\psi_n$ 和 $\hat{B}\psi_n$

$$\left. \begin{aligned} \hat{B}\hat{A}\psi_n &= \hat{B}a_n\psi_n = a_nb_n\psi_n \\ \hat{A}\hat{B}\psi_n &= \hat{A}b_n\psi_n = a_nb_n\psi_n \end{aligned} \right\} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.9-2)$$

由(1.9-2)式得到

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n = 0 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.9-3)$$

由于 ψ_n 形成完全集合, 任意函数 ϕ 可以表示为

$$\phi = \sum_n c_n \psi_n \quad (1.9-4)$$

利用(1.9-3)式

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\phi &= \sum_n c_n (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n = 0 \\ (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\phi &= 0 \end{aligned} \quad (1.9-5)$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (1.9-6)$$

如果不是所有的 $\psi_n (n=1, 2, 3, \dots)$, 只是某个 ψ_k 满足

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_k = 0$$

则(1.9-5)式和(1.9-6)式不为零。

定理二 如果 \hat{A} 和 \hat{B} 对易, 则存在 \hat{A} 和 \hat{B} 的共同本征函数集合, 而且是完全集合。

证明 这里仅就本征函数是非简并的情况加以证明。假设 ψ_n 是 \hat{A} 的非简并的本征函数, $\psi_n (n=1, 2, 3, \dots)$ 形成完全集合。对任一 ψ_n , 有本征方程

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad (1.9-7)$$

既然 \hat{A} 和 \hat{B} 对易, 对任意函数 ϕ 都有

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\phi = 0 \quad (1.9-8)$$

对所有的 $\psi_n (n=1, 2, 3, \dots)$, 当然也满足

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_n = 0 \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (1.9-9)$$

用 \hat{B} 左乘(1.9-7)式

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n \quad (1.9-10)$$

因为, 对任一个 ψ_n 来说, \hat{A} 、 \hat{B} 都对易, 故有

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n = a_n\hat{B}\psi_n \quad (1.9-11)$$

从(1.9-7)式和(1.9-11)式看, ψ_n 和 $\hat{B}\psi_n$ 都是 \hat{A} 的本征函数, 具有相同的本征值 a_n 。我们已经假设, 属于 a_n 的本征函数 ψ_n 是非简并的, 因此 ψ_n 和 $\hat{B}\psi_n$ 描写了体系同一状态, 它们之间只能相差一个常数 b_n , 即

$$\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n \quad (1.9-12)$$

从(1.9-12)式看, ψ_n 又是 \hat{B} 的本征函数, 因此, ψ_n 同时是 \hat{A} 和 \hat{B} 的本征函数。

ψ_n 本来是 \hat{A} 的本征函数的完全集合, 现在证明了 ψ_n 是 \hat{A} 和 \hat{B} 的共同本征函数集合, 因此 ψ_n 也是 \hat{B} 的本征函数的完全集合。

定理二只是讲, 两个算符存在共同本征函数集合的条件是两个算符对易。我们不应该把定理二理解为: 因为两个算符对易, 一个算符的任何本征函数必然是另一个算符的本征函数。在本征函数非简并的情况下, 这个结论是对的。在本征函数简并的情况下, 这个结论不成立。

把定理一和定理二合起来得到下列定理: 两个算符存在共同本征函数完全集合的充分而又必要的条件是两个算符对易。

上述定理可以推广到多个算符彼此对易的情况。例如, 在这种情况下, 定理一可以叙述为: 在一组可观测量力学量的算符中, 如果任意两个算符都对易, 则存在一个函数集合, 该集合是这组算符的共同本征函数完全集合。这就是量子力学中算符对易的重要意义。显然, 当体系处于一组算符的共同本征函数所描写的状态时, 这些算符所代表的力学量同时有确定值。

人们对分子的能量、轨道对称性以及电子的轨道角动量(包括分量和轨道角动量的平方)感兴趣的原因就是因为: 对许多分子来说, 这些力学量的某些算符是对易的, 相应的力学量可以同时取确定值。

我们还可以通过一组力学量来完全确定体系的状态, 这种完全确定体系状态的一组力学量称为力学量的完全集合。完全集合中力学量的数目一般等于体系在经典力学中的自由度数。

完全集合中各个力学量的算符彼此对易，因而各个力学量同时取确定值。例如，在三维空间运动的一个自由粒子，自由度是3，由于 $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ 彼此对易，所以 P_x, P_y, P_z 完全描写了它的运动状态。

两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 不对易时， A 和 B 通常不能同时取确定值。(1.8-7)式定义了 A 的方差平均值 $(\overline{\Delta A})^2$ ， B 的方差平均值 $(\overline{\Delta B})^2$ 也有类似的表达式。如果人们同时观测 A 和 B ，利用 $\Delta\hat{A}$ 和 $\Delta\hat{B}$ 的厄米算符性质，可以证明

$$(\overline{\Delta A})^2(\overline{\Delta B})^2 \geq \frac{1}{4} \left[\int \psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \psi d\tau \right]^2 \quad (1.9-13)$$

如果 $A=x, B=P_x$ ，利用 $[x, \hat{P}_x] = i(\hbar/2\pi)$ 和 ψ 是归一化的波函数，得到

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta x})^2(\overline{\Delta P_x})^2 &\geq \frac{1}{4} \left[\int \psi^* i^2 (\hbar/2\pi) \psi d\tau \right]^2 \\ &= \frac{(\hbar/2\pi)^2}{4} \end{aligned}$$

定义 $\Delta x = \sqrt{(\overline{\Delta x})^2}, \Delta P_x = \sqrt{(\overline{\Delta P_x})^2}$

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \frac{(\hbar/2\pi)}{2} \quad (1.9-14)$$

对坐标和动量的其他两个分量也可写出类似的表达式

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta P_x &\geq \frac{(\hbar/2\pi)}{2} \\ \Delta y \cdot \Delta P_y &\geq \frac{(\hbar/2\pi)}{2} \\ \Delta z \cdot \Delta P_z &\geq \frac{(\hbar/2\pi)}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1.9-15)$$

(1.9-15)式称为坐标和动量的测不准关系式。 Δq_i 越小, ΔP_i 越大。反之亦然。(1.9-15)式并不说明坐标或动量是测不准的, 而是说不可能用经典力学的方法同时确定粒子的坐标和动量。

习 题

1.1 室温下 H_2 分子大约以 1.77×10^3 米秒⁻¹ 的平均速度作热运动, 求德布罗依波波长是多少 Å?

1.2 对光子而言, 动量 $mc = \frac{h}{\lambda}$, $\lambda \nu = c$. 这两个公式对实物微粒是否适用?

1.3 一维谐振子第一激发态波函数 $\psi = ce^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$, $-\infty < x < \infty$,

$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar/2\pi}}$, 求归一化因子 c .

1.4 求证 $\frac{\partial}{\partial x}$ 不是厄米算符, 而 $\hat{P}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ 是厄米算符。

1.5 下列算符哪个是线性算符? 哪个不是线性算符?

(1) $\hat{A}f_1 = af_1$ (3) $\hat{C}f_1 = f_1^2$

(2) $\hat{B}f_1 = f_1^*$ (4) $\hat{D}f_1 = \frac{1}{f_1}$

1.6 证明 $(\overline{AA})^2 = \overline{A^2} - (\overline{A})^2$.

第二章 简单体系的精确解

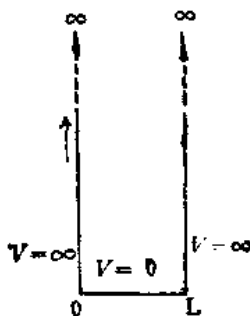
§ 2.1 一维势箱

质量为 m 的粒子，在 $0 \rightarrow L$ 的直线上运动，在这个范围内位能是一常数（不妨设为 0），粒子不受力。在端点和端点以外，位能是无穷大，这样的模型（见图 2.1）叫做一维势箱。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ \infty & x \leq 0, x \geq L \end{cases} \quad (2.1-1)$$

薛定谔方程为

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



箱外粒子方程为

图 2.1 一维势箱

$$-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (\infty - E)\psi(x) = 0 \quad (2.1-2)$$

只有箱外各点的 $\psi(x)$ 都是 0，(2.1-2) 式才能满足。箱内粒子的薛定谔方程为

$$-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.1-3)$$

令 $k = \frac{2mE}{(\hbar/2\pi)^2}$ ，(2.1-3) 式变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k\psi = 0 \quad (2.1-4)$$

这是二阶线性齐次常微分方程。设

$$\psi = e^{rx} \quad (2.1-5)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = r^2 e^{rx} \quad (2.1-6)$$

(2.1-5)式和(2.1-6)式代入(2.1-4)式

$$r^2 e^{rx} + k e^{rx} = 0 \quad e^{rx}(r^2 + k) = 0$$

因为 $e^{rx} \neq 0$, 只有 $r^2 + k = 0, r = \pm i\sqrt{k}$

$$\psi = e^{\pm i\sqrt{k}x} \quad (2.1-7)$$

(2.1-7)式按尤拉公式展开

$$\psi_1 = \cos \sqrt{k}x + i \sin \sqrt{k}x \quad (2.1-8)$$

$$\psi_2 = \cos \sqrt{k}x - i \sin \sqrt{k}x \quad (2.1-9)$$

ψ_1 和 ψ_2 的线性组合仍然是(2.1-4)式的解

$$\frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2) = \cos \sqrt{k}x \quad \frac{1}{2i}(\psi_1 - \psi_2) = \sin \sqrt{k}x$$

(2.1-4)式的通解

$$\psi = c_1 \cos \sqrt{k}x + c_2 \sin \sqrt{k}x \quad (2.1-10)$$

箱外粒子的 $\psi = 0$, 为了保证 ψ 是连续的, 在 $x = 0$ 和 $x = L$ 处, ψ 也应该为 0

$$\psi(0) = c_1 \cos \sqrt{k}(0) + c_2 \sin \sqrt{k}(0) = 0$$

$$\cos 0^\circ = 1, c_1 = 0, \sin 0^\circ = 0, c_2 \neq 0$$

$$\psi(x) = c_2 \sin \sqrt{k} x = c_2 \sin (\sqrt{2mE}x/(\hbar/2\pi)) \quad (2.1-11)$$

$$\psi(L) = c_2 \sin (\sqrt{2mEL}/(\hbar/2\pi)) = 0, \sin (\sqrt{2mEL}/(\hbar/2\pi)) = 0, \sqrt{2mEL}/(\hbar/2\pi) = n\pi$$

$$E = \frac{n^2 \pi^2 (\hbar/2\pi)^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (2.1-12)$$

(2.1-12)式中 $n \neq 0$ 的原因是：粒子在箱内运动， $\psi(x)$ 处处为0是不合理的。 n 取负整数时，(2.1-11)式的 $\psi(x)$ 变为 $-\psi(x)$ ， $\psi(x)$ 和 $-\psi(x)$ 描写了体系的同一状态，为了保证 $\psi(x)$ 是单值的，通常取 $\psi(x)$ 就可以了。

(2.1-12)式代入(2.1-11)式

$$\psi(x) = c_2 \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (2.1-13)$$

c_2 由归一化条件求得

$$\begin{aligned} \int_0^L c_2^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx &= c_2^2 \frac{L}{n\pi} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} d\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ &= c_2^2 \frac{L}{n\pi} \int_0^L \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L}\right) d\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = c_2^2 \frac{L}{2} = 1 \end{aligned}$$

$$\text{取 } c_2 = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (0 < x < L) \\ 0 & (x \leq 0, x \geq L) \end{cases} \quad (2.1-14)$$

图2-2画出了前三个状态的 $\psi(x)$ 和 $\psi^2(x)$ 的图形。

(2.1-12)式告诉我们, 能量是量子化的。\$\psi(x)=0\$ 的点称为节点, \$n\$ 越大, 节点越多, 能级越高。能级间隔随 \$n\$ 的增大而增大, 随 \$m\$ 和 \$L\$ 的增大而减小, 当 \$m\$ 和 \$L\$ 很大时, 能级间隔太小, 以致难以察测, 所以宏观物体的平动能变成连续的了。

下面计算坐标和动量的平均值, 并验证测不准关系。

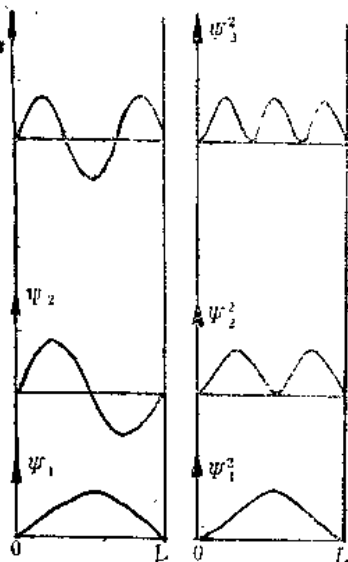


图2.2 一维势箱的 \$\psi\$ 和 \$\psi^2\$

$$\bar{x} = \int_0^L \psi^*(x) x \psi(x) dx$$

$$= \int_0^L x \psi^2(x) dx$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2L}{n^2 \pi^2} \int_0^{n\pi} u \sin^2 u du$$

$$= \frac{2L}{n^2 \pi^2} \left[\frac{u^2}{2} - \frac{u \sin 2u}{4} - \frac{\cos 2u}{8} \right]_0^{n\pi} = \frac{L}{2}$$

$$\bar{P}_x = \int_0^L \psi^*(x) \hat{P}_x \psi(x) dx$$

$$= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dx} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$$

$$= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) d \left[\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right]$$

$$= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{2}{L} \left[\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right]_0^L = 0$$

说明粒子取 \$+|P_x|\$ 和 \$-|P_x|\$ 的可能性相同, 因而 \$\bar{P}_x = 0\$

根据习题1.6的证明, $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - (\overline{x})^2$

$$\begin{aligned}\overline{x^2} &= \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2L^2}{n^2\pi^2} \int_0^{\pi} u^2 \sin^2 u du \\ &= \frac{2L^2}{n^2\pi^2} \int_0^{\pi} u^2 \frac{1 - \cos 2u}{2} du = \frac{L^2}{n^2\pi^2} \left[\frac{u^3}{3} \right]_0^{\pi} - 0 \\ &= \frac{L^2}{3}\end{aligned}$$

$$\overline{x^2} - (\overline{x})^2 = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{4} = \frac{L^2}{12}$$

$$\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - (\overline{x})^2} = \sqrt{\frac{L^2}{12}} = \frac{L}{2\sqrt{3}}$$

$$\begin{aligned}\overline{P_x^2} &= \int_0^L \psi^*(x) \left(-(\hbar/2\pi)^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) dx \\ &= -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \left(-\frac{d^2}{dx^2} \right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{2n^2\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^3} \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{2n\pi(\hbar/2\pi)^2}{L^2} \\ &\quad \cdot \int_0^{\pi} \sin^2 u du = \frac{2n\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^2} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} (1 - \cos 2u) du \\ &= \frac{n^2\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^2} - \frac{n\pi(\hbar/2\pi)^2}{L^2} \int_0^{\pi} \cos 2u du = \frac{n^2\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^2} \\ \overline{P_x^2} - (\overline{P_x})^2 &= \frac{n^2\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^2}\end{aligned}$$

$$\Delta P_x = \sqrt{\overline{P_x^2} - (\overline{P_x})^2} = \sqrt{\frac{n^2\pi^2(\hbar/2\pi)^2}{L^2}} = \frac{n\pi(\hbar/2\pi)}{L}$$

取 $n = 1$, 粒子最小动量的不确定程度是 $\frac{\pi(\hbar/2\pi)}{L}$,

$$\Delta x \cdot \Delta P_x = \left(\frac{L}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{\pi(h/2\pi)}{L} \right) = 0.907(h/2\pi) > \frac{(h/2\pi)}{2}$$

这和测不准关系是符合的。

共轭烯烃中的 π 电子可以近似的用一维势箱的模型来处理，假设核和其他电子对 π 电子产生的位能是常数，因而 π 电子的运动不受力的作用。由于 π 电子活动范围超出 C 链长度，假设每一端超出半个 C—C 键键长。按照经典式，将共轭分子中所有的 C=C 键键长和 C—C 键键长相加，再额外加一个 C—C 键键长，则得到 L 值，代入(2.1-12)和(2.1-14)式，得到能量和波函数表达式。再根据保里原理，每个能级只能容纳自旋相反的两个电子，从而得到 π 电子在各个能级上的分布情况。

§ 2.2 类氢离子的角度函数

一、变量分离

当氢原子或类氢离子的核外电子在原子核的库仑场中运动时，如果不考虑质心的平动，可以取质心作为坐标原点，电子和核相对于质心坐标系的运动可以简化为约化质量为 μ 的质点以距离 r （电子和核之间的距离）绕质心运动，约化质量为 μ 的质点所受的力就是核和电子之间的库仑力，力心在质心上。

$$\mu = \frac{mM}{m+M}, V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2.2-1)$$

m 为电子质量， M 为核的质量。即使是氢原子，电子质量也只有核质量的 $\frac{1}{1836}$ ， $\mu \approx m$ ，质心接近核。我们近似地认为，质

心在核上，核是不动的，约化质量为 μ 的质点的坐标 (x, y, z) 就是电子的坐标。

如果质点受力的作用线始终通过某定点力心，则说质点受的力是中心力。可以证明，中心力是保守力。位能 V 只是力心到质点距离 r 的函数，这种力场称为中心力场。

粒子在中心力场运动时，哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (2.2-2)$$

将(2.2-1)式的 $V(r)$ 代入(2.2-2)式，得到氢原子和类氢离子中电子运动的哈密顿算符。因为 $V(r)$ 只是 r 的函数，故将 ∇^2 换成球坐标中的表达式（见附录 I），

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

氢原子和类氢离子的薛定谔方程为

$$-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi - \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi \quad (2.2-3)$$

用变量分离法解(2.2-3)式，设

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.2-4)$$

将(2.2-4)式代入(2.2-3)式，乘以 $-\frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} \frac{r^2}{RY}$ ，重排，得到

$$\frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mZe^2 r}{(\hbar/2\pi)^2} + \frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} r^2 E_r \right] R =$$

$$= -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y \quad (2.2-5)$$

(2.2-5)式左边只是 r 的函数,右边只是 θ, ϕ 的函数,要使两边相等,必须等于共同常数 λ 。例如,当 r 改变时,如果左边不等于常数,因此右边也随着 r 的改变而改变,这就违背了 θ, ϕ 是独立变量的假设。

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mZe^2r}{(\hbar/2\pi)^2} + \frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} r^2 E \right] \times R(r) = \lambda R(r) \quad (2.2-6)$$

$$- \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \times Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi) \quad (2.2-7)$$

(2.2-7)式和位能 $V(r)$ 无关,对任何形式的 $V(r)$ 都成立。由(2.2-7)式解得的结果,对任何中心力场都是适用的。

仍然用变量分离的方法解(2.2-7)式,令

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.2-8)$$

(2.2-8)式代入(2.2-7)式,乘以 $\frac{\sin^2 \theta}{\Theta\Phi}$, 得到

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right] \Theta \\ &= -\frac{1}{\Phi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \Phi \end{aligned} \quad (2.2-9)$$

(2.2-9)式左边只是 θ 的函数,右边只是 ϕ 的函数,为了使得左右相等,应该等于共同的常数 c 。

$$\left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right] \Theta = c \Theta \quad (2.2-10)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi = -c \Phi \quad (2.2-11)$$

由 Ψ 的归一化条件可以导出 R 、 Θ 、 Φ 的归一化条件。

$$\int |\psi|^2 d\tau = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R \Theta \Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = 1$$

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1, \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta = 1, \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi = 1$$

二、 Φ 方程的解

将(2.2-11)式的偏微分改为全微分

$$\frac{d^2}{d\phi^2} \Phi + c \Phi = 0 \quad (2.2-12)$$

(2.2-12)式和(2.1-4)式形式相同，两个特解是

$$\Phi_1 = A \exp(i\sqrt{c}\phi), \Phi_2 = B \exp(-i\sqrt{c}\phi) \quad (2.2-13)$$

根据波函数的单值条件，当 ϕ 等于 ϕ 和 $\phi + 2\pi$ 时， Φ 值不变

$$\begin{aligned} A \exp[i\sqrt{c}\phi] &= A \exp[i\sqrt{c}(\phi + 2\pi)] \\ &= A \exp[i\sqrt{c}\phi] \cdot \exp i\sqrt{c} 2\pi \\ \exp i\sqrt{c} 2\pi &= 1, \exp i\sqrt{c} 2\pi \\ &= \cos(2\pi\sqrt{c}) + i \sin(2\pi\sqrt{c}) = 1 \end{aligned}$$

$\sqrt{c} = m, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, c = m^2$ ，保证了 $c > 0$ ，如果 $c < 0$ ， $\exp i\sqrt{c}\phi$ 变为 $\exp(-\sqrt{|c|}\phi)$ ， $\exp(-\sqrt{|c|}\phi)$ 不能用尤拉公式展开

$$\exp(-\sqrt{|c|}\phi) \neq \exp[-\sqrt{|c|}(\phi+2\pi)]$$

所以 $\exp(\pm i\sqrt{c}\phi)$ ($c < 0$) 是不合格的解。

对(2.2-13)式中 Φ 的复函数归一化

$$\Phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i|m|\phi),$$

$$\Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i|m|\phi) \quad (2.2-14)$$

(2.2-14)式的 Φ 也是正交的。当 $m \neq m'$ 时，对 $\Phi_{|m|}$ ，有

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i|m|\phi) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i|m'|\phi) d\phi \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[i(|m| - |m'|)\phi] d\phi \\ &= \left[\frac{\exp[i(|m| - |m'|)\phi]}{i(|m| - |m'|)2\pi} \right]_0^{2\pi} = 0 \end{aligned}$$

根据(2.2-14)式，当 $m = 0$ 时，(2.2-12)式有归一化的实数解 $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ ， $m \neq 0$ 时，(2.2-14)式的解都是复数形式。为了求得 $m \neq 0$ 时的实数解，将(2.2-14)式作线性组合，因为组合后还要归一化，所以 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 可不考虑。

$$\begin{aligned} \exp(\pm i|m|\phi) &= \cos|m|\phi \pm i \sin|m|\phi \\ \frac{\exp(i|m|\phi) + \exp(-i|m|\phi)}{2} &= \cos|m|\phi \end{aligned} \quad (2.2-15)$$

$$\frac{\exp(i|m|\phi) - \exp(-i|m|\phi)}{2i} = \sin|m|\phi \quad (2.2-16)$$

将(2.2-15)式归一化

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (c_1 \cos |m|\phi)^2 d\phi &= c_1^2 \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} (1 + \cos 2|m|\phi) d\phi \\ &= \left[c_1^2 \frac{\phi}{2} \right]_0^{2\pi} + \frac{c_1^2}{4|m|} \int_0^{2\pi} \cos 2|m|\phi d(2|m|\phi) \\ &= c_1^2 \pi + 0 = 1 \end{aligned}$$

取 $c_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$, 上述归一化过程中, 要求 $|m| \neq 0$, 否则, $\frac{1}{4|m|} \rightarrow \infty$, 同理, 求得(2.2-16)式的归一化系数也是 $\frac{1}{\sqrt{\pi}}$. Φ 的实数解 Φ' 是

$$\begin{cases} \Phi_0 = \Phi'_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & (m=0) \\ \Phi'_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m|\phi & (m=1, 2, 3, \dots) \\ \Phi'_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m|\phi & (m=-1, -2, -3, \dots) \end{cases} \quad (2.2-17)$$

三、联属勒让德多项式和球谐函数

(2.2-10)式可以写为

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta + \lambda \sin^2 \theta \Theta = m^2 \Theta \quad (2.2-18)$$

(2.2-18)式就是联属勒让德微分方程。在解该方程以前, 我们先考虑一下勒让德微分方程。在(2.2-18)式中, 令 $m=0$, 给出

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta + \lambda \sin^2 \theta \Theta = 0 \quad (2.2-19)$$

引入新的变量 $Z = \cos \theta$, Z 的变化区域是 $-1 \leq Z \leq 1$, 用 $P(Z)$ 代替 $\Theta(\theta)$, 并注意到

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dZ}{d\theta} \frac{d}{dZ} = -\sin \theta \frac{d}{dZ},$$

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} = -\sin^2 \theta \frac{d}{dZ}$$

(2.2-19)式变为

$$\begin{aligned} -\sin^2 \theta \frac{d}{dZ} \left(-\sin^2 \theta \frac{d}{dZ} \right) P(Z) + \lambda \sin^2 \theta P(Z) &= 0 \\ -\frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \frac{dP(Z)}{dZ} \right] + \lambda P(Z) &= 0 \end{aligned} \quad (2.2-20)$$

$$\begin{aligned} (1-Z^2) \frac{d^2 P(Z)}{dZ^2} - 2Z \frac{dP(Z)}{dZ} + \lambda P(Z) \\ = 0 \end{aligned} \quad (2.2-21)$$

(2.2-21)式就是勒让德微分方程。在 $Z = 0$ 附近, 我们来求它的级数解。设

$$P(Z) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r Z^r \quad (2.2-22)$$

$$\frac{dP(Z)}{dZ} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r Z^{r-1} \quad (2.2-23)$$

$$\frac{d^2 P(Z)}{dZ^2} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) Z^{r-2} \quad (2.2-24)$$

将(2.2-22)式、(2.2-23)式和(2.2-24)式代入(2.2-21)式

$$\begin{aligned}
 & (1 - Z^2) \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) Z^{r-2} - 2Z \sum_{r=0}^{\infty} a_r r Z^{r-1} \\
 & + \lambda \sum_{r=0}^{\infty} a_r Z^r = 0
 \end{aligned} \tag{2.2-25}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) Z^{r-2} - \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) Z^r \\
 & - 2 \sum_{r=0}^{\infty} a_r r Z^r + \lambda \sum_{r=0}^{\infty} a_r Z^r = 0
 \end{aligned} \tag{2.2-26}$$

(2.2-26)式左边第一个求和项可写为

$$\begin{aligned}
 \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) Z^{r-2} &= \sum_{r=2}^{\infty} a_r r(r-1) Z^{r-2} \\
 &= \sum_{r=0}^{\infty} a_{r+2} (r+2)(r+1) Z^r
 \end{aligned} \tag{2.2-27}$$

(2.2-27)式代入(2.2-26)式

$$\begin{aligned}
 & \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ a_{r+2} (r+2)(r+1) - a_r [r(r+1) - \lambda] \right\} Z^r \\
 & = 0
 \end{aligned} \tag{2.2-28}$$

要使(2.2-28)式成立, Z 不同幂次的系数都应该为0

$$a_{r+2} (r+2)(r+1) - a_r [r(r+1) - \lambda] = 0$$

$$a_{r+2} = \frac{r(r+1) - \lambda}{(r+2)(r+1)} a_r \tag{2.2-29}$$

(2.2-29)式说明, 知道 a_0 , 则可算出 a_2, a_4, a_6, \dots , 知道 a_1 , 则可算出 a_3, a_5, a_7, \dots . r 很大时, $a_{r+2} \approx a_r$, 在 $Z = \pm 1$ 时, (2.2-22)式的级数将不收敛, 欲使级数收敛, 即使级数到某一项 $a_r Z^r$ 为止, 可令(2.2-29)式的 $a_{r+2} = 0$, 这样, a_{r+2} 和 a_{r+2} 以后的系数都是0, 要使 $a_{r+2} = 0$, 只要令(2.2-29)式的分子为0

$$r(r+1) - \lambda = 0, \quad \lambda = r(r+1)$$

用 l 代替 r 的终值

$$\lambda = l(l+1) \quad (2.2-30)$$

(2.2-30)式代入(2.2-29)式

$$a_{r+2} = -\frac{(l-r)(l+r+1)}{(r+2)(r+1)} a_r \quad (2.2-31)$$

由(2.2-31)式得到

$$\begin{aligned} a_2 &= -\frac{l(l+1)}{2!} a_0 & a_3 &= -\frac{(l-1)(l+2)}{3!} a_1 \\ a_4 &= -\frac{(l-2)(l+3)}{4 \times 3} a_2 & a_5 &= \frac{l(l-2)(l+1)(l+3)}{4!} a_1 \\ a_6 &= -\frac{(l-3)(l+4)}{5 \times 4} a_3 & &= \frac{(l-1)(l-3)(l+2)(l+4)}{5!} a_1 \end{aligned}$$

类似的还可求得其他系数。因此

$$\begin{aligned} P_l(z) &= a_0 \left(1 - \frac{l(l+1)}{2!} Z^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(l-2)(l+1)(l+3)}{4!} Z^4 - \dots \right) \\ &\quad + a_1 \left(Z - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} Z^3 \right. \end{aligned}$$

$$+ \frac{(l-1)(l-3)(l+2)(l+4)}{5!} Z^5 - \dots) \quad (2.2-32)$$

$|Z| < 1$ 时, 级数收敛. (2.2-21)式是二阶微分方程, 它的解应该包含两个任意常数, 设这两个任意常数是(2.2-32)式中的 a_0 和 a_1 . 设 l 是正整数, 当 l 为偶数时, 选取 $a_1 = 0$; 当 l 为奇数时, 选取 $a_0 = 0$. l 是偶数时的 a_0 和 l 是奇数时的 a_1 由 $P_l(1) = 1$ 确定. 由此算出的头几个勒让德多项式如下

$$\begin{aligned} P_0(Z) &= 1 & P_1(Z) &= Z \\ P_2(Z) &= \frac{1}{2}(3Z^2 - 1) & P_3(Z) &= \frac{1}{2}(5Z^3 - 3Z) \\ P_4(Z) &= \frac{1}{8}(35Z^4 - 30Z^2 + 3) \\ P_5(Z) &= \frac{1}{8}(63Z^5 - 70Z^3 + 15Z) \end{aligned}$$

上述勒让德多项式也可由下列微分公式产生出来

$$P_l(Z) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dZ} \right)^l (Z^2 - 1)^l \quad (2.2-33)$$

需要注意的是, 由(2.2-32)式或(2.2-33)式求得的 $P_l(Z)$ 是正交的, 但不是归一的. 可以证明,

$$\int_{-1}^1 P_l(Z) P_l'(Z) dZ = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad (2.2-34)$$

因此正交归一完全集中的勒让德函数为 $\left(\frac{2l+1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} P_l(Z)$.

下面讨论联属勒让德方程的解. 从(2.2-20)式的导出过程看, (2.2-18)式变为

$$\sin^2\theta \frac{d}{dZ} \left(\sin^2\theta \cdot \frac{d}{dZ} \right) P(Z) + \lambda \sin^2\theta P(Z) - m^2 P(Z) = 0 \quad (2.2-35)$$

用 $\sin^2\theta$ 除(2.2-35)式, 并将(2.2-30)式代入

$$\frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \cdot \frac{dP(Z)}{dZ} \right] + [l(l+1) - \frac{m^2}{(1-Z^2)}] P(Z) = 0 \quad (2.2-36)$$

(2.2-36)式是联属勒让德方程的标准形式. 令

$$P(Z) = [(1-Z^2)^{\frac{1}{2}}]^{l+1} G(Z) \quad (2.2-37)$$

$G(Z)$ 如何确定呢? 将(2.2-37)式代入(2.2-36)式

$$\frac{d}{dZ} \left\{ (1-Z^2) \cdot \frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2)^{\frac{m}{2}} G(Z) \right] \right\} + [l(l+1) - \frac{m^2}{(1-Z^2)}] [(1-Z^2)^{\frac{1}{2}}]^{l+1} G(Z) = 0 \quad (2.2-38)$$

展开并用 $(1-Z^2)^{\frac{m}{2}}$ 除(2.2-38)式

$$(1-Z^2) \cdot \frac{d^2 G(Z)}{dZ^2} - 2(|m|+1) Z \frac{dG(Z)}{dZ} + [l(l+1) - |m|(|m|+1)] G(Z) = 0 \quad (2.2-39)$$

对(2.2-20)式求导 $|m|$ 次, 根据莱布尼兹法则

$$\begin{aligned} (uv)^{(m)} &= u^{(m)}v + |m|u^{(m-1)}v' + \frac{|m|(|m|-1)}{2!}u^{(m-2)}v'' \\ &+ \dots + \frac{|m|(|m|-1)\dots(|m|-k+1)}{k!} \\ &\cdot u^{(m-k)}v^{(k)} + \dots + uv^{(m)} \end{aligned}$$

最后得到

$$\begin{aligned} & (1-Z^2) \frac{d^{l+m+1} P_l(Z)}{dZ^{m+1}} - 2(|m| \\ & + 1) Z \frac{d^{l+m+1} P_l(Z)}{dZ^{m+1}} + [l(l+1) - |m|(|m| \\ & + 1)] \frac{d^m P_l(Z)}{dZ^m} = 0 \end{aligned} \quad (2.2-40)$$

比较(2.2-39)式和(2.2-40)式, $G(Z)$ 和勒让德函数 $P_l(Z)$ 的关系是

$$G(Z) = \frac{d^{m_l}}{dZ^{m_l}} P_l(Z) \quad (2.2-41)$$

(2.2-41)式代入(2.2-37)式

$$P(Z) = P_l^{m_l}(Z) = (1-Z^2)^{\frac{m_l}{2}} \frac{d^{m_l}}{dZ^{m_l}} P_l(Z) \quad (2.2-42)$$

$P(Z)$ 或 $P_l^{m_l}(Z)$ 是联属勒让德多项式, 它是根据勒让德多项式而定义的。

下面简单证明 $P_l^{m_l}(Z)$ 是正交的。

用 $P_l^{m_l}$ 左乘(2.2-36)式

$$\begin{aligned} & P_l^{m_l}(Z) \frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \frac{dP_l^{m_l}(Z)}{dZ} \right] \\ & + P_l^{m_l}(Z) \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{(1-Z^2)} \right] P_l^{m_l}(Z) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (2.2-43)$$

类似的, 有

$$P_l^{m_l}(Z) \frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \frac{dP_l^{m_l}(Z)}{dZ} \right]$$

$$+ P_l^m(Z) \left[l'(l'+1) - \frac{m^2}{(1-Z^2)} \right] P_{l'}^m(Z) \\ = 0 \quad (2.2-44)$$

(2.2-43)式减(2.2-44)式并在-1和1之间积分,得

$$\int_{-1}^1 \left\{ P_l^m(Z) \frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \frac{dP_{l'}^m(Z)}{dZ} \right] \right. \\ \left. - P_{l'}^m(Z) \frac{d}{dZ} \left[(1-Z^2) \frac{dP_l^m(Z)}{dZ} \right] \right\} dZ \\ + [l(l+1) - l'(l'+1)] \cdot \int_{-1}^1 P_l^m(Z) P_{l'}^m(Z) dZ \\ = 0$$

$$\int_{-1}^1 \frac{d}{dZ} \left\{ (1-Z^2) \left[P_l^m(Z) \frac{dP_{l'}^m(Z)}{dZ} \right. \right. \\ \left. \left. - P_{l'}^m(Z) \frac{dP_l^m(Z)}{dZ} \right] \right\} dZ + [l(l+1) \\ - l'(l'+1)] \cdot \int_{-1}^1 P_l^m(Z) P_{l'}^m(Z) dZ = 0 \quad (2.2-45)$$

(2.2-45)式左边第一个积分是0,所以,如果 $l \neq l'$

$$\int_{-1}^1 P_l^m(Z) P_{l'}^m(Z) dZ = 0 \quad (2.2-46)$$

此外,还可证明

$$\int_{-1}^1 |P_l^m(Z)|^2 dZ = - \int_1^{-1} |P_l^m(\cos \theta)|^2 d \cos \theta \\ = \int_0^\pi |P_l^m(\cos \theta)|^2 \sin \theta d\theta$$

$$= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}$$

正交归一的联后勒让德多项式为

$$\Theta_l^m(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) \quad (2.2-47)$$

$\Theta_l^m(\theta)$ 不但和 θ 有关, 而且和 $|m|$ 有关. 表2.1列出了头几个 $\Theta_l^m(\theta)$ 函数.

表2.1 $\Theta_l^m(\theta)$ 函 数

l	m	$\Theta_l^m(\theta)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
2	0	$\frac{1}{4} \sqrt{10} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$
3	0	$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{7}{2}} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$
	± 1	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{2}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
	± 2	$\frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$
	± 3	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{2}} \sin^3 \theta$

$Y = \Theta\Phi$, Y 称为球谐函数。如果球谐函数的相因子取为+1,由(2.2-14)式和(2.2-17)式可知,正交归一的球谐函数

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot P_l^m(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (2.2-48)$$

(2.2-43)式的 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 形成正交归一完全集合。

化学上常常需要实的波函数,有没有可能将复波函数改造成实波函数呢?

$\psi = R\Theta\Phi$, 由于 R, Θ 是实函数, Φ 满足 $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i|m|\phi) \times |m|\phi = -m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i|m|\phi)$, $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i|m|\phi) = -m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i|m|\phi)$, 由(2.2-3)式的 $\nabla^2(r, \theta, \phi)$ 可知, 如果 $R\Theta$ 相同, $R\Theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i|m|\phi)$ 和 $R\Theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-i|m|\phi)$ 是具有相同能量的简并态。当 $m=0$ 时, 将 Φ_m 和 Φ_{-m} 作线性组合, 得到(2.2-17)式的 Φ'_m 和 Φ'_{-m} , Φ'_m 和 Φ'_{-m} 是线性独立的, 因此 $R\Theta\Phi'_m$ 和 $R\Theta\Phi'_{-m}$ 也是线性独立的。将简并态 $R\Theta\Phi_m$ 和 $R\Theta\Phi_{-m}$ 作线性组合, 得到的 $R\Theta\Phi'_m$ 和 $R\Theta\Phi'_{-m}$ 也应该是简并态。 $R\Theta\Phi'_m, R\Theta\Phi'_{-m}$ 与 $R\Theta\Phi_m, R\Theta\Phi_{-m}$ 有共同的能量本征值。事实上,

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\phi = -m^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\phi,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\phi = -m^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\phi$$

参看(2.2-3)式, 上述结论不难验证。下面还会讲到, $R\Theta\Phi_m, R\Theta\Phi_{-m}$ 与 $R\Theta\Phi'_m, R\Theta\Phi'_{-m}$ 轨道角动量平方的本征值相同。

$\Theta \Phi'_m$ 或 $\Theta \Phi'_{-m}$ ($m \neq 0$) 的归一化因子为 $\left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}}$ 。

既然有一组线性独立的复波函数 $R_n \Theta_l^m \Phi_m$ 、 $R_n \Theta_l^m \Phi_{-m}$ ，对应的就有一组线性独立的实波函数 $R_n \Theta_l^m \Phi'_m$ 、 $R_n \Theta_l^m \Phi'_{-m}$ ，而且它们的能量本征值相等，角动量平方的本征值也相等，故可用实波函数代替相应的复波函数。

在 (θ, ϕ) 方向上，从极坐标原点起，取其长度正比于该方向的实的球谐函数的数值。将所有的端点联成曲面，则得到角度分布图。因为

$$\frac{R_n \Theta_{l_1}^{m_1} \Phi'_{m_1}}{R_n \Theta_{l_2}^{m_2} \Phi'_{m_2}} = \frac{\Theta_{l_1}^{m_1} \Phi'_{m_1}}{\Theta_{l_2}^{m_2} \Phi'_{m_2}}$$

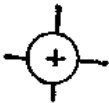




所以图上不同方向上角度函数的数值之比，代表同一球面不同方向的波函数的相对大小。当原子轨道发生重迭，构成分子轨道时，通常用原子轨道的角度分布图来代替原子轨道。有关的球谐函数和角度分布图列在表2.2中。



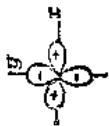

对于实波函数 ψ ，有

$$\begin{aligned} dP &= \int_{r=0}^{\infty} \psi^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = [\Theta_l^m \Phi'_m]^2 \sin \theta d\theta d\phi \\ &= [\Theta_l^m \Phi'_m]^2 d\Omega \end{aligned}$$

$[\Theta_l^m \Phi'_m]^2$ 代表 (θ, ϕ) 方向附近的小立体角 $d\Omega$ 内，单位立体角内找到电子的几率。 $[\Theta_l^m \Phi'_m]^2$ 是和实波函数对应的电子云角度分布，它是变量 (θ, ϕ) 的函数。将 $[\Theta_l^m \Phi'_m]^2$ 用图形表示出来，就是电子云角度分布图。电子云角度分布图都是正的，*p*、*d*、*f* 轨道的电子云角度分布图比相应的角度分布图要瘦些，也就是方向性更强了。

表2.2 球 谐 函 数

l	m	$\Theta_l^m \Phi_m$	$\Theta_l^m \Phi_m'$ (极坐标)	$\Theta_l^m \Phi_m$ (直角坐标)	符号	角度分布图
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	s	
1	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} z$	P_z	
	+1	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \exp(i\phi)$	$\left\{ \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi \right.$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} x$	P_x	
	-1	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \exp(-i\phi)$	$\left. \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi \right\}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}} y$	P_y	
2	0	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	d_{z^2}	

$2+1$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(i\phi)$	}	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{x^2}{r^2}$	d_{xz}	
-1	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp(-i\phi)$		$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{y^2}{r^2}$	d_{yz}	
$+2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\exp(2i\phi)$	}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$	$d_{x^2-y^2}$	
-2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\exp(-2i\phi)$		$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\frac{xy}{r^2}$	d_{xy}	

§ 2.3 类氢原子的径向函数

将(2.2-39)式代入(2.2-6)式, 展开, 把偏微分改为全微分

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{(\hbar/2\pi)^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2.3-1)$$

我们只考虑电子与核处于结合态的情况, 因而 $E < 0$, 令

$$\frac{2mE}{(\hbar/2\pi)^2} = -B^2, \quad \frac{2mZe^2}{(\hbar/2\pi)^2} = c, \quad \rho = 2rB \quad (2.3-2)$$

$$\frac{dR}{dr} = 2B \frac{dR}{d\rho}, \quad \frac{d^2 R}{dr^2} = 4B^2 \frac{d^2 R}{d\rho^2} \quad (2.3-3)$$

(2.3-2)式、(2.3-3)式代入(2.3-1)式

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[\frac{c}{2B} \frac{1}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0$$

令 $\frac{c}{2B} = n$,

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (2.3-4)$$

当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, (2.3-4)式变为

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{R}{4} = 0 \quad (2.3-5)$$

(2.3-5)式有解 $\exp\left(\pm \frac{\rho}{2}\right)$, 当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, $\exp\left(\frac{\rho}{2}\right) \rightarrow \infty$, 故取

$$R = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$$

将(2.3-4)式写成

$$-\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) + \left[\frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right](\rho R) = 0 \quad (2.3-6)$$

当 $\rho \rightarrow 0$ 时, $\frac{l(l+1)}{\rho^2}$ 大于 $\frac{n}{\rho}$ 和 $\frac{1}{4}$, (2.3-6)式变为

$$-\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho R) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}(\rho R) = 0 \quad (2.3-7)$$

不难验证, $R = \rho^l$ 是(2.3-7)式的一个解, 当 $\rho \rightarrow 0$ 时这个解是合理的。当 ρ 在 0 和 ∞ 之间变化时, R 可以振荡, 设完整的径向函数

$$R(\rho) = \rho^l u(\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \quad (2.3-8)$$

未知函数 u 是一个多项式。如何确定 u 呢?

$$\frac{dR}{d\rho} = \left[\rho^l \frac{du}{d\rho} + l\rho^{l-1}u - \frac{1}{2}\rho^l u \right] \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \quad (2.3-9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R}{d\rho^2} = & \left[\rho^l \frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{2} \rho^l \frac{du}{d\rho} + 2l\rho^{l-1} \frac{du}{d\rho} \right. \\ & - \frac{1}{2} \rho^l \frac{du}{d\rho} + l(l-1)\rho^{l-2}u - l\rho^{l-1}u \\ & \left. + \frac{1}{4} \rho^l u \right] \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.3-10)$$

将(2.3-8)式至(2.3-10)式代入(2.3-4)式, 并用 ρ^{l-1} 除

$$\rho \frac{d^2 u}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{du}{d\rho} + (n-l-1)u = 0 \quad (2.3-11)$$

(2.3-11)式称为联属拉盖尔微分方程。自变量 ρ 的变化区域是 $0 \leq \rho \leq \infty$ ，我们要求 u 在该区域是合格函数，在 $\rho=0$ 附近，求(2.3-11)式的级数解。设

$$u(\rho) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \rho^r \quad (2.3-12)$$

$$\frac{du}{d\rho} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r \rho^{r-1} \quad (2.3-13)$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) \rho^{r-2} \quad (2.3-14)$$

将(2.3-12)式至(2.3-14)式代入(2.3-11)式

$$\begin{aligned} & \rho \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) \rho^{r-2} + (2l+2-\rho) \sum_{r=0}^{\infty} a_r r \rho^{r-1} \\ & + (n-l-1) \sum_{r=0}^{\infty} a_r \rho^r = 0 \end{aligned} \quad (2.3-15)$$

展开 r 的求和项，合并 ρ 的同幂次项

$$\begin{aligned} & \sum_{r=0}^{\infty} \rho^r [(r+1)(r+2l+2)a_{r+1} \\ & - (r+1+l-n)a_r] = 0 \end{aligned} \quad (2.3-16)$$

要使(2.3-16)式满足，每个 ρ^r 的系数都必须为 0，故有

$$a_{r+1} = \frac{(r+1+l-n)}{(r+1)(r+2l+2)} a_r \quad (2.3-17)$$

从(2.3-17)式看,由 a_0 可求 a_1 ,由 a_1 可求 a_2, \dots 当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, (2.3-12)式的级数并不趋于0,因为(2.3-12)式的系数 a_r 和 $\rho = 0$ 附近 $\exp(\rho)$ 的展开系数性质相似

$$\begin{aligned} \exp(\rho) &= \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\rho^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} b_r \rho^r = 1 + \frac{\rho}{1!} \\ &+ \frac{\rho^2}{2!} + \dots + \frac{\rho^r}{r!} + \frac{\rho^{r+1}}{(r+1)!} + \dots \quad (2.3-18) \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{b_{r+1}}{b_r} &= \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{(r+1)!}}{\frac{1}{r!}} = \frac{1}{r} \end{aligned}$$

从(2.3-17)式看,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{a_{r+1}}{a_r} = \frac{1}{r}$$

所以 $u(\rho)$ 的行为与 $\exp(\rho)$ 相似,当 $\rho \rightarrow \infty$ 时, $\exp(\rho)$ 发散, $u(\rho)$ 也发散.为了使(2.3-12)式的级数展开终止在 a_r 系数项,可设 $a_{r+1} = 0$,根据(2.3-17)式,要求

$$n = l + 1 + r \quad (2.3-19)$$

显然, $n \geq l + 1$, l 可取 $0, 1, 2, \dots$, r 是求和指标,也可取 $0, 1, 2, \dots$, 所以 n 可取 $1, 2, 3, \dots$, $n \neq 0$. 对任一给定的 n , l 的取值随 r 而变, l 的可能取值是 $0, 1, 2, \dots, n-2, n-1$. 根据(2.3-19)式,对一定的 n, l , r 可取 $0, 1, 2, \dots, n-l-1$. 由(2.3-17)式、(2.3-12)式,求得

$$u(\rho) = a_l \left[1 + \frac{(1+l-n)}{(2l+2)} \rho \right]$$

$$+ \frac{(1+l-n)(2+l-n)}{2(2l+2)(2l+3)} \rho^2 + \dots \quad (2.3-20)$$

(2.3-20)式代入(2.3-8)式, 得到 $R_{n,l}(\rho)$, 根据 $R_{n,l}(\rho)$ 的归一化条件和积分公式 $\int_0^\infty x^n e^{-\lambda x} dx = n! \left(\frac{1}{\lambda^{n+1}} \right)$, 可以确定 a_n , 这样求得的前几个 $R_{n,l}(\rho)$ 列在表2.3中。

表2.3 $R_{n,l}(\rho)$ 函 数

n	l	$R_{n,l}(\rho)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) (2 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \right) \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{9\sqrt{3}} \right) (6 - 6\rho + \rho^2) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{9\sqrt{6}} \right) (4 - \rho) \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{9\sqrt{30}} \right) \rho^2 \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$

由于 $n = \frac{c}{2B}$, $4n^2 B^2 = c^2$, 参看(2.3-2)式,

$$4n^2 \left(-\frac{2m_e E}{(h/2\pi)^2} \right) = \left(\frac{2m_e Z e^2}{(h/2\pi)^2} \right)^2$$

$$E = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2n^2 (h/2\pi)^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{2r_0} = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} \quad (2.3-21)$$

$$\text{玻尔半径 } r_0 = \frac{(\hbar/2\pi)^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA}, \quad \rho = 2rB = 2r \left(-\frac{2m_e E}{(\hbar/2\pi)^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \\ \left(\frac{2r}{(\hbar/2\pi)} \right) \cdot \left(2m_e \frac{Z^2}{n^2} - \frac{e^2}{2r_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2Z}{nr_0} \cdot r \quad (2.3-22)$$

对于中心力场中的单粒子体系, E 一般和 n, l 有关, 类氢离子的 $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, E 只和 n 有关, 在给定的 n 下, 当 l 改变时, m 取值的总数是 $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 。一个能量 E_n , 存在着 n^2 个独立状态 $\psi_{n,l,m}$, 则称能量简并度是 n^2 。

将(2.3-20)式的 a_l 换成适当系数, 就得到联属拉盖尔多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 是(2.3-11)式的解, 它代表对拉盖尔多项式 $L_{n+l}(\rho)$ 求导 $2l+1$ 次。

令(2.3-11)式中的 $2l+1=0$, 并将 $u(\rho)$ 改为 $L_{n+l}(\rho)$, 则得到拉盖尔微分方程

$$\rho \frac{d^2 L_{n+l}(\rho)}{d\rho^2} + (1-\rho) \frac{dL_{n+l}(\rho)}{d\rho} \\ + (n+l)L_{n+l}(\rho) = 0 \quad (2.3-23)$$

为了书写简单, 令 $n+l=s$

$$\rho \frac{d^2 L_s(\rho)}{d\rho^2} + (1-\rho) \frac{dL_s(\rho)}{d\rho} \\ + sL_s(\rho) = 0 \quad (2.3-24)$$

为了求(2.3-24)式的级数解, 令

$$L_s(\rho) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r \rho^r \quad (2.3-25)$$

$$\frac{dL_s}{d\rho} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r \rho^{r-1} \quad (2.3-26)$$

$$\frac{d^2 L_s}{d\rho^2} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) \rho^{r-2} \quad (2.3-27)$$

將(2.3-25)式至(2.3-27)式代入(2.3-24)式

$$\begin{aligned} & \rho \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) \rho^{r-2} + (1-\rho) \sum_{r=0}^{\infty} a_r r \rho^{r-1} \\ & + s \sum_{r=0}^{\infty} a_r \rho^r = 0 \end{aligned} \quad (2.3-28)$$

展开, 合并同幂次项

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_r r^2 \rho^{r-1} - \sum_{r=0}^{\infty} a_r (r-s) \rho^r = 0 \quad (2.3-29)$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_{r+1} (r+1)^2 \rho^r - \sum_{r=0}^{\infty} a_r (r-s) \rho^r = 0 \quad (2.3-30)$$

ρ^r 的系数应为 0

$$a_{r+1} (r+1)^2 = a_r (r-s)$$

$$a_{r+1} = -\frac{s-r}{(r+1)^2} a_r \quad (2.3-31)$$

为了使级数收敛, 设 r 可取到 s 。设 $a_0 = 1$, 根据(2.3-31)式和(2.3-25)式

$$a_1 = -s, \quad a_2 = -\frac{s-1}{2^2}, \quad a_3 = \frac{s(s-1)}{(2!)^2},$$

$$a_3 = -\frac{s-2}{3!} a_2 = -\frac{s(s-1)(s-2)}{(3!)^2}, \dots$$

$$L_s(\rho) = 1 - s\rho + \frac{s(s-1)}{(2!)^2}\rho^2 - \frac{s(s-1)(s-2)}{(3!)^2}\rho^3 + \dots \quad (2.3-32)$$

由(2.3-32)式可得

$$\begin{aligned} L_0 &= 1 & L_1 &= 1 - \rho \\ L_2 &= \frac{1}{2}(2 - 4\rho + \rho^2) & L_3 &= \frac{1}{6}(6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3) \\ L_4 &= \frac{1}{4!}(24 - 96\rho + 72\rho^2 - 16\rho^3 + \rho^4) \\ L_5 &= \frac{1}{5!}(120 - 600\rho + 600\rho^2 - 200\rho^3 + 25\rho^4 - \rho^5) \\ &\vdots \end{aligned}$$

上述拉盖尔多项式也可由下式直接算出

$$L_s = \exp(\rho) \frac{d^s}{d\rho^s} [\rho^s \exp(-\rho)] \quad (2.3-33)$$

将 s 换成 $n+1$,

$$L_{n+1}(\rho) = \exp(\rho) \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} [\rho^{n+1} \exp(-\rho)] \quad (2.3-34)$$

利用莱布尼兹法则, 对(2.3-23)式求 $2l+1$ 阶导数, 得到

$$\begin{aligned} \rho \frac{d^2 L_{n+1}^{2l+1}(\rho)}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{d L_{n+1}^{2l+1}(\rho)}{d\rho} \\ + (n-l-1) L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = 0 \end{aligned} \quad (2.3-35)$$

比较(2.3-11)式和(2.3-35)式, 说明拉盖尔多项式 $L_{n+1}(\rho)$ 的

$2l+1$ 阶导数就是(2.3-35)式的解。因此

$$\begin{aligned} L_{n+1}^{2l+1}(\rho) &= \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} L_{n+1}(\rho) \\ &= \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left\{ \exp(\rho) \frac{d^{n+1}}{d\rho^{n+1}} [\rho^{n+1} \exp(-\rho)] \right\} \end{aligned} \quad (2.3-36)$$

数学上可以证明

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left[\rho^l \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \right]^2 \rho^2 d\rho \\ &= \frac{2n[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \\ & \int_0^\infty \left[\rho^l \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \right]^2 r^2 dr \\ &= \left(\frac{nr_0}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty \left[\rho^l \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \right]^2 \rho^2 d\rho \\ &= \frac{2n[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!} \left(\frac{nr_0}{2Z}\right)^3 \end{aligned} \quad (2.3-37)$$

表2.3列出的归一化径向波函数 $R_{nl}(\rho)$ ，同样可以由下式确定

$$\begin{aligned} R_{nl}(\rho) &= -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{nr_0}\right)^3} \\ &\quad \times \rho^l \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_{n+1}^{2l+1}(\rho) \end{aligned} \quad (2.3-38)$$

可以验证，归一化的 $R_{nl}(r)$ 满足

$$\int_0^\infty R_l^* R_l r^2 dr = \delta_{ll}$$

根据(2.3-38)式， $l=0$ 时， $\rho^0=1$ ， $R_{n0}(0) \neq 0$ ，当 $l > 0$

时, $R_{n,0}(0) = 0$. 和其他状态不同, s 态的 $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. 因此, s 态波函数和其他状态波函数有两点差别: $r = 0$ 时, $\psi_s \neq 0$, 其他的 $\psi = 0$; ψ_s 是球对称的, 其他的 ψ 不是球对称的.

根据测不准关系式(1.9-15)式, 如果电子趋近于核, 当电子衰减到半径 r 以内, ΔP 约大于 $\frac{(\hbar/2\pi)}{2r}$, 平均动能 $\bar{T} = \frac{\bar{P}^2}{2m_e} > \frac{(\hbar/2\pi)^2}{8m_e r^2}$. 当 $r \rightarrow 0$ 时, $\bar{T} \rightarrow \infty$ 的速度快, $-\frac{Ze^2}{r} \rightarrow -\infty$ 的速度慢, 因此具有一定总能量的电子不会消失在 $r = 0$ 处. 尽管 ψ_s^2 在核上有最大值, 但处于 s 态的电子却不会落在核上.

电子离核的平均距离

$$\begin{aligned}\bar{r}_{n,l} &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}^*[r] \psi_{n,l,m}[r] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= \int_0^\infty r^3 R_{n,l}^2 dr = \frac{n^2 r_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right]\end{aligned}\quad (2.3-39)$$

n 增大时, $\bar{r}_{n,l}$ 增大. z 增大时, 核对电子吸引力增大, $\bar{r}_{n,l}$ 减小. $\bar{r}_{n,l}$ 大致衡量了 ψ 的大小.

在 (θ, ϕ) 决定的射线方向上, $r \rightarrow r + dr$ 内, 单位长度上电子出现的几率和 R^2 成正比. 但是如果考虑 $r \rightarrow r + dr$ 的球壳层中的几率 dp , 则和 θ, ϕ 无关

$$\begin{aligned}dp &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 R_{n,l}^2 dr = D_{n,l}(r) dr \\ D_{n,l}(r) &= r^2 R_{n,l}^2(r)\end{aligned}\quad (2.3-40)$$

$D_{n,l}(r)$ 称为径向分布函数，它代表 $r \rightarrow r + dr$ 夹层内，单位厚度的球夹层中电子出现的几率。对 r 画图，所得曲线称为径向分布曲线（见图2.3）。可以证明（见习题2.6），径向分布曲线有 $n-l$ 个极大值和 $n-l-1$ 个极小值。

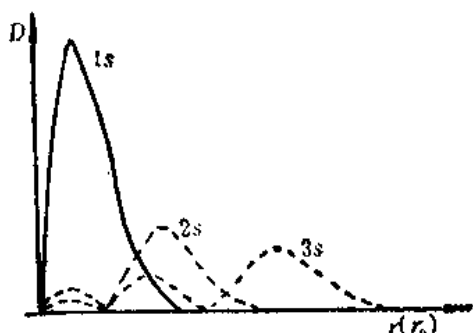


图2.3 1s、2s、3s 径向分布曲线

$$\text{令 } \frac{dD_{1,0}(r)}{dr} = 0,$$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{4r^2 Z^3}{r_0^3} e^{-2Zr/r_0} \right) = \frac{8rZ^3}{r_0^3} \left(1 - \frac{Zr}{r_0} \right) e^{-2Zr/r_0} = 0$$

$$1 - \frac{Zr}{r_0} = 0, \quad \underline{r}_{1,0} = \frac{r_0}{Z}$$

$\underline{r}_{1,0}$ 就是 1s 电子的最可几距离。意思是指，在半径 $\underline{r}_{1,0}$ 的球面上，1s 电子出现的几率最大。

§ 2.4 轨道角动量

粒子作直线运动时，线动量是粒子运动量的度量。粒子转动时，角动量（又称动量矩）是粒子转动量的度量。在化学上，角动量的概念也很重要，例如，运用这一概念，可对原子的状态很好地进行分类。

粒子作圆周运动时，角动量的数值 $M = mrv = r p$ ，方向是垂直于 r 和 p 所决定的平面。对于粒子的一般转动，我们定义角动量矢量

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} \quad (2.4-1)$$

\mathbf{M} 的方向, 由右手法则确定。如果 \mathbf{r} 和 \mathbf{P} 之间的夹角为 θ , 则

$$M = rP \sin \theta \quad (2.4-2)$$

若令 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 为互相垂直的三个单位矢量, 则

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

$$\mathbf{P} = P_x\mathbf{i} + P_y\mathbf{j} + P_z\mathbf{k}$$

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mathbf{r} \times \mathbf{P} = (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k})(P_x\mathbf{i} + P_y\mathbf{j} + P_z\mathbf{k}) \\ &= xP_x\mathbf{i} \times \mathbf{i} + xP_y\mathbf{i} \times \mathbf{j} + xP_z\mathbf{i} \times \mathbf{k} + yP_x\mathbf{j} \times \mathbf{i} \\ &\quad + yP_y\mathbf{j} \times \mathbf{j} + yP_z\mathbf{j} \times \mathbf{k} + zP_x\mathbf{k} \times \mathbf{i} \\ &\quad + zP_y\mathbf{k} \times \mathbf{j} + zP_z\mathbf{k} \times \mathbf{k} \\ &= (yP_z - zP_y)\mathbf{i} + (zP_x - xP_z)\mathbf{j} \\ &\quad + (xP_y - yP_x)\mathbf{k} \end{aligned} \quad (2.4-3)$$

即
$$\mathbf{M} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix} \quad (2.4-4)$$

由(2.4-3)式

$$\begin{aligned} M_x &= yP_z - zP_y, \quad M_y = zP_x - xP_z, \\ M_z &= xP_y - yP_x \end{aligned} \quad (2.4-5)$$

按照算符化规则

$$\begin{aligned}\hat{M}_x &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{M}_y &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{M}_z &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (2.4-6)$$

(2.4-6)式在球坐标中的表示式(见附录 I)为

$$\begin{cases} \hat{M}_x = i(h/2\pi) \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{M}_y = i(h/2\pi) \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{M}_z = -i(h/2\pi) \frac{\partial}{\partial \phi} \end{cases}\quad (2.4-7)$$

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{M} = M^2, \quad M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$$

将(2.4-7)式的 \hat{M}_x 、 \hat{M}_y 和 \hat{M}_z 分别取平方相加,

$$\begin{aligned}\hat{M}^2 &= -(h/2\pi)^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]\end{aligned}\quad (2.4-8)$$

下面讨论角动量算符与哈密顿算符以及角动量算符之间的对易关系。

不难证明, \hat{M}_x 、 \hat{M}_y 、 \hat{M}_z 和 \hat{H} 是对易的。

$$\begin{aligned}[\hat{M}_x, \hat{H}] &= [\hat{M}_y, \hat{H}] = [\hat{M}_z, \hat{H}] \\ &= [\hat{M}^2, \hat{H}] = 0\end{aligned}\quad (2.4-9)$$

例如，在中心力场中运动的质量为 m 的粒子，

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right. \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r)\end{aligned}$$

由(2.4-7)式可知， \hat{M}_z 与 \hat{H} 表达式的每一项都可以对易，因此， $\hat{M}_z \hat{H} = \hat{H} \hat{M}_z$ ， $[\hat{M}_z, \hat{H}] = 0$

$$\begin{aligned}[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = & -(\hbar/2\pi)^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ & + (\hbar/2\pi)^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ = & (\hbar/2\pi)^2 \left(-yz \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - y \frac{\partial}{\partial x} + xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right. \\ & + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} - zx \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + zy \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ & - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \\ & \left. + x \frac{\partial}{\partial y} \right) = (\hbar/2\pi)^2 \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ = & i(\hbar/2\pi) \hat{M}_z\end{aligned}\quad (2.4-10)$$

同理可以证明

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i(\hbar/2\pi) \hat{M}_x, [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i(\hbar/2\pi) \hat{M}_y \quad (2.4-11)$$

利用(1.3-3)式至(1.3-5)式以及(2.4-10)式和(2.4-11)式，可以证明

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \quad (2.4-12)$$

$$\begin{aligned}
\text{例如, } [\hat{M}^2, \hat{M}_z] &= [\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2, \hat{M}_z] \\
&= [\hat{M}_x^2, \hat{M}_z] + [\hat{M}_y^2, \hat{M}_z] + [\hat{M}_z^2, \hat{M}_z] \\
&= [\hat{M}_x, \hat{M}_z] \hat{M}_x + \hat{M}_x [\hat{M}_x, \hat{M}_z] \\
&\quad + [\hat{M}_y, \hat{M}_z] \hat{M}_y + \hat{M}_y [\hat{M}_y, \hat{M}_z] \\
&\quad + [\hat{M}_z, \hat{M}_z] \hat{M}_z + \hat{M}_z [\hat{M}_z, \hat{M}_z] \\
&= -i(\hbar/2\pi) \hat{M}_y \hat{M}_x - i(\hbar/2\pi) \hat{M}_x \hat{M}_y \\
&\quad + i(\hbar/2\pi) \hat{M}_x \hat{M}_y + i(\hbar/2\pi) \hat{M}_y \hat{M}_x = 0
\end{aligned}$$

从(2.4-9)式和(2.4-12)式看, 三个算符 \hat{M}^2 , \hat{H} , \hat{M}_z (或 \hat{M}_x , \hat{M}_y) 中, 任意两个都对易。因此, \hat{H} 的本征函数同时是 \hat{M}^2 以及 \hat{M}_z (或 \hat{M}_x , \hat{M}_y) 的本征函数。在给定时刻, 任意两个角动量分量的值不可能同时严格测定, 只有角动量平方以及角动量在一个方向分量 (M_x , M_y 或 M_z) 的值可以同时严格测定。由于 \hat{M}_z 在球极坐标中形式简单, 故取 \hat{M}_z 的本征值 M_z 为同时可测量的分量。但是, 原子是球对称的, 无法指定一个特殊方向为 z 轴方向, 当把原子放在外磁场或外电场中时, 外场方向可取作 z 轴方向。

根据(2.4-7)式和(2.2-48)式,

$$\hat{M}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m(\hbar/2\pi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.4-13)$$

$$M_z = m(\hbar/2\pi), (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (2.4-14)$$

磁量子数 m 决定了轨道角动量在外磁场方向的分量。不难验证, 实函数 $\Theta_l^m \Phi_l^m$ 不是 \hat{M}_z 的本征函数。注意到(2.4-8)式的 \hat{M}^2 比(2.2-7)式左端算符多一个 $(\hbar/2\pi)^2$, 结合(2.2-30)式,

$$\hat{M}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)(\hbar/2\pi)^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.4-15)$$

$$M^2 = l(l+1)(h/2\pi)^2, \quad M = \sqrt{l(l+1)} (h/2\pi),$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (2.4-16)$$

角量子数 l 决定了轨道角动量的大小。由于 Φ_m 和 Φ'_m 是 $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ 的具有相同本征值的本征函数，根据(2.4-8)式， $Y_{l,m}$ 和 $\Theta_l^m \Phi_m'$ 具有相同的角动量平方本征值。 n 和 l 一定时， m 可取 $2l+1$ 个值，相当于 M 在空间有 $2l+1$ 种取向，因而有 $2l+1$ 个状态，这些状态的 E 、 M 相同， M_z 不同， M_x 和 M_y 不确定。例如 $l=1$ 时， $m=0, \pm 1$ ， $M = \sqrt{2} (h/2\pi)$ ， $M_z = (h/2\pi), 0, -(h/2\pi)$ ，按照矢量模型， M 的末端可落在内接于球的三个圆周的任一点上(图2.4)，因而 M_z 有不同的确定值， M_x, M_y 无确定值。

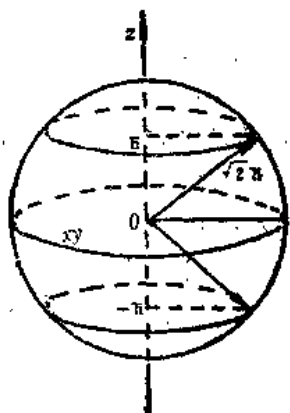


图2.4 角动量在 z 轴上的投影

我们已经通过解本征值方程，算得 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的本征值。实际上，还可以从一些角动量算符(其中包括升、降算符)的定义出发，按照算符的对易关系， \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的本征值是这些关系的必然结果。这里仅介绍一下升、降算符的定义和有关的关系式。定义轨道角动量的升算符

$$\hat{M}_+ = \hat{M}_x + i\hat{M}_y \quad (2.4-17)$$

定义轨道角动量的降算符

$$\hat{M}_- = \hat{M}_x - i\hat{M}_y \quad (2.4-18)$$

\hat{M}_+ 和 \hat{M}_- 有以下的性质

$$\hat{M}_+ Y_{l,m} = [l(l+1) - m(m+1)]^{1/2} (h/2\pi) Y_{l,m+1} \quad (2.4-19)$$

$$\hat{M}_- Y_{l,m} = [l(l+1) - m(m-1)]^{\frac{1}{2}} (h/2\pi) Y_{l,m-1} \quad (2.4-20)$$

对 $Y_{l,m}$, \hat{M}_+ 每作用一次, \hat{M}_z 的本征值升高 $(h/2\pi)$, \hat{M}_- 每作用一次, \hat{M}_z 的本征值下降 $(h/2\pi)$, 但是 \hat{M}^2 的本征值相同。属于 \hat{M}_z 的 $Y_{l,m}$ 的本征值如果达到最大 ($m=l$ 时), $\hat{M}_+ Y_{l,l} = 0$ 。利用 \hat{M}_+ 和 \hat{M}_- , 可以将 \hat{M}^2 写成容易进行运算的算符形式

$$\begin{aligned} \hat{M}_+ \hat{M}_- &= (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) \\ &= \hat{M}_x^2 - i\hat{M}_x \hat{M}_y + i\hat{M}_y \hat{M}_x + \hat{M}_y^2 \\ &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - i(\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x) \\ &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - i[i(h/2\pi)\hat{M}_z] \\ &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + (h/2\pi)\hat{M}_z \end{aligned} \quad (2.4-21)$$

$$\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 = \hat{M}_+ \hat{M}_- - (h/2\pi)\hat{M}_z \quad (2.4-22)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_+ \hat{M}_- + \hat{M}_z^2 - (h/2\pi)\hat{M}_z \quad (2.4-23)$$

同样可以证明

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_- \hat{M}_+ + \hat{M}_z^2 + (h/2\pi)\hat{M}_z \quad (2.4-24)$$

§ 2.5 刚性转子

原子质量为 m_a 和 m_b 的双原子分子, 如果不考虑分子振动, 可将两个原子看成是由刚性键联接起来的。分子绕质心转动时, 若不考虑质心的平动, 可将质心固定在坐标原点上 (图 2.5)。描写两个粒子的运动需要六个独立坐标变量, 然而根据杠杆规则

$$\begin{cases} m_a r_a = m_b r_b \\ r_a + r_b = r \end{cases} \quad (2.5-1)$$

$$r_a = \frac{m_b}{m_a + m_b} r, \quad r_b = \frac{m_a}{m_a + m_b} r \quad (2.5-2)$$

转动惯量

$$\begin{aligned} I &= m_a r_a^2 + m_b r_b^2 = m_a \left(\frac{m_b}{m_a + m_b} r \right)^2 \\ &\quad + m_b \left(\frac{m_a}{m_a + m_b} r \right)^2 = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r^2 \\ &= \mu r^2 \end{aligned} \quad (2.5-3)$$

式中 $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ ，称为折合（约化）质量。

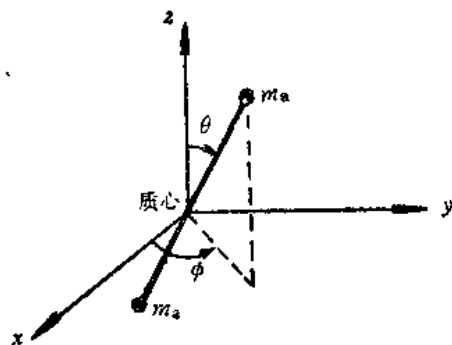


图2.5 刚性转子

r_a, r_b 固定， r 也是定值。这就相当于质量为 μ 的粒子，在球面上以固定距离绕原点转动。由原点到质量 μ 的粒子的方位就是矢径 r 的方位，也是核间轴的方位。 (θ, ϕ) 描写了核间轴在空间的取向。转动的角动量 $M = I\omega$ ， ω 为角速度。转动能

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2I} (I\omega)^2 = \frac{1}{2I} M^2 \quad (2.5-3)$$

利用(2.4-8)式，将 T 变成 \hat{T}

$$\hat{T} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

由于转动时，力是沿着核间轴而作用的，因而位能 V 和角度无关，设 $V = 0$ ，体系的薛定谔方程为

$$-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = E Y(\theta, \phi) \quad (2.5-4)$$

从(2.4-15)式看， $Y(\theta, \phi)$ 正是球谐函数，

$$E = \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.5-5)$$

J 称为转动量子数。对于给定的 J ，量子数 $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ 。 J 和 M 相当于 l, m 。

§ 2.6 谐振子

双原子分子振动时，位移大约达到原子间平衡距离的百分之一，按照经典力学的考虑，这种振动相当于质量为 μ 的质点作简谐振动

$$T = \frac{P^2}{2\mu}, \quad V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2.6-1)$$

式中 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ， k 是力常数， x 是拉伸或压缩时两个原子间的距离与平衡时两个原子间距离的差。相应的薛定谔方程为

$$-\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{(\hbar/2\pi)^2} \left(E - \frac{kx^2}{2} \right) \psi = 0 \quad (2.6-2)$$

设 $\alpha = \frac{2\mu E}{(\hbar/2\pi)^2}$ ，(2.6-2)式变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\alpha - \frac{k\mu}{(\hbar/2\pi)^2 x^2} \right) \psi = 0 \quad (2.6-3)$$

为了导出标准的微分方程，还需要用新的变量 y 代替变量 x ，设

$$y = \sqrt{v} x, \quad v = \frac{\sqrt{k\mu}}{(\hbar/2\pi)} \quad (2.6-4)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2\psi}{dy^2} v \quad (2.6-5)$$

将(2.6-4)式和(2.6-5)式代入(2.6-3)式

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + \left(\frac{\alpha}{v} - y^2 \right) \psi = 0 \quad (2.6-6)$$

让我们来求(2.6-6)式的渐近解。考虑函数

$$\psi = \exp\left(\pm \frac{y^2}{2}\right) \quad (2.6-7)$$

(2.6-7)式的函数 ψ 满足

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + (\mp 1 - y^2) \psi = 0 \quad (2.6-8)$$

当 y^2 很大时，(2.6-8)式中的 ∓ 1 和 (2.6-6) 式中的 $\frac{\alpha}{v}$ 都可忽略，说明 y^2 很大时，(2.6-8)式和(2.6-6)式性质相同。由于 y 趋向无穷大时， $\exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \rightarrow \infty$ ，故不考虑。当 y 取一般数值时，设(2.6-6)式有解

$$\psi(y) = \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H(y)$$

$$= \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H(\sqrt{v} x) \quad (2.6-9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi(y)}{dy} &= \left[-yH(y) + \frac{dH(y)}{dy}\right] \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ \frac{d^2\psi(y)}{dy^2} &= -y \left[-yH(y) + \frac{dH(y)}{dy}\right] \\ &\quad \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) + \left[-H(y) - y \frac{dH(y)}{dy} + \frac{d^2H(y)}{dy^2}\right] \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \\ &= \left[\frac{d^2H(y)}{dy^2} - 2y \frac{dH(y)}{dy} + y^2 H(y) - H(y)\right] \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \quad (2.6-10) \end{aligned}$$

将(2.6-10)式代入(2.6-6)式, 消去 $\exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$

$$\frac{d^2H(y)}{dy^2} - 2y \frac{dH(y)}{dy} + \left(\frac{\alpha}{v} - 1\right)H(y) = 0 \quad (2.6-11)$$

设 $\frac{\alpha}{v} - 1 = 2n$, (2.6-11)式变为

$$\frac{d^2H(y)}{dy^2} - 2y \frac{dH(y)}{dy} + 2nH(y) = 0 \quad (2.6-12)$$

(2.6-12)式称为厄米微分方程, 其解为厄米多项式。

$$\begin{aligned} H_n(y) &= (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n}{dy^n} [\exp(-y^2)] \\ &\quad (n=0, 1, 2, 3, \dots) \quad (2.6-13) \end{aligned}$$

因为 $[\exp(-y^2)]' = -2y \exp(-y^2)$

$$[\exp(-y^2)]' = (4y^2 - 2)\exp(-y^2)$$

$$[\exp(-y^2)]''' = (12y - 8y^3)\exp(-y^2)$$

⋮

所以(2.6-13)式是一个 n 次多项式, $H_n(y)$ 最高的 y^n 次项是由 $\exp(-y^2)$ 微分 n 次而出现的, 因此最高次项 y^n 的系数是 $(-1)^n(-2)^n = 2^n$ 。按照(2.6-13)式算出的头几个厄米多项式如下

$$H_0(y) = 1$$

$$H_1(y) = 2y$$

$$H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

$$H_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$$

我们还可按幂级数展开, 求得厄米多项式的系数递推关系。设

$$H_n(y) = \sum_{r=0}^{\infty} a_r y^r \quad (2.6-14)$$

$$\frac{dH(y)}{dy} = \sum_{r=0}^{\infty} a_r r y^{r-1} \quad (2.6-15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 H(y)}{dy^2} &= \sum_{r=0}^{\infty} a_r r(r-1) y^{r-2} = \sum_{r=2}^{\infty} a_r r(r-1) y^{r-2} \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} a_{r+2} (r+2)(r+1) y^r \end{aligned} \quad (2.6-16)$$

将(2.6-14)式至(2.6-16)式代入(2.6-11)式, 重排, 合并同幂次项

$$\sum_{r=0}^{\infty} a_{r+2}(r+2)(r+1)y^r - \sum_{r=0}^{\infty} 2a_r r y^r$$

$$+ \left(\frac{\alpha}{v} - 1 \right) \sum_{r=0}^{\infty} a_r y^r = 0$$

$$a_{r+2}(r+2)(r+1) - \left(2r - \frac{\alpha}{v} + 1 \right) a_r = 0$$

$$a_{r+2} = - \frac{2rv + v - \alpha}{(r+2)(r+1)v} a_r \quad (2.6-17)$$

当 $y \rightarrow \infty$ 时, (2.6-14) 式的级数不收敛, 为了使其收敛, 必须要求该级数在某个 r 项终止, 设 (2.6-17) 式的 $a_{r+2} = 0$, 故要求

$$2rv + v - \alpha = 0, \quad \alpha = v(2r+1)$$

该级数最后一项的 $r = n, n = 0, 1, 2, \dots$

$$\alpha = v(2n+1) \quad (2.6-18)$$

(2.6-18) 式代入 (2.6-17) 式

$$a_{r+2} = - \frac{2(n-r)}{(r+2)(r+1)} a_r \quad (2.6-19)$$

根据 (2.6-19) 式, 知道 a_0 , 可求 a_2, a_4, a_6, \dots ; 知道 a_1 , 可求 a_3, a_5, a_7, \dots . 可以验证, 前面按 (2.6-13) 式算出的头几个厄米多项式中的系数关系是按 (2.6-19) 式的规律相联系的。

将 α 的值代入 (2.6-18) 式

$$\frac{2\mu E}{(\hbar/2\pi)^2} = v(2n+1) \quad (2.6-20)$$

结合 (2.6-4) 式

$$\frac{2\mu E}{(\hbar/2\pi)^2} = \frac{(k\mu)^{\frac{1}{2}}}{(\hbar/2\pi)^2} (2n+1)$$

$$E_n = (\hbar/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.6-21)$$

式中 $\nu = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ 。当 $n=0$ 时, $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$, 这就是零点能效应。

(2.6-13)式代入(2.6-9)式, 按照归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| N \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H_n(y) \right|^2 dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left| N \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) H_n(y) \right|^2 dy = 1$$

作 n 次分部积分, 得到归一化因子

$$N = \left(\frac{\nu}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} (2^n n!)^{-\frac{1}{2}}$$

最后得到谐振子波函数

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\nu}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} (2^n n!)^{-\frac{1}{2}} H_n(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

$$(2.6-22)$$

表2.4列出了前5个谐振子波函数。图2.6画出了这些波函数的图形。 $\psi_n(y)$ 有 n 个节点, 能级越高, 节点越多。

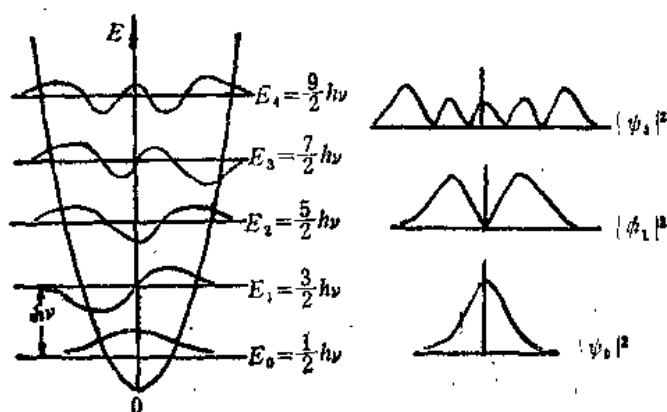
对于经典力学谐振子来说, 在速度小的位置, 粒子停留的时间长。对于量子力学谐振子来说, 情况并不完全如此。例如, 在 $n=0$ 的最低状态, 在点 $x=0$ 处, 振幅最大, 动能最大, 位能最低。

谐振子的一个能级只对应于一个波函数, 当 n 是偶数时, 厄

米多项式是偶函数，因而谐振子波函数也是偶函数；当 n 是奇数时，厄米多项式是奇函数，因而谐振子波函数也是奇函数。

表2.4 几个谐振子波函数

n	$\psi_n(x)$
0	$\left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\nu x^2}{2}\right)$
1	$\left(\frac{4}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \nu^{\frac{3}{4}} x \exp\left(-\frac{\nu x^2}{2}\right)$
2	$\left(\frac{\nu}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (-1 + 2\nu x^2) \exp\left(-\frac{\nu x^2}{2}\right)$
3	$\left(\frac{9\nu}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(-\nu^{\frac{1}{2}} x + \frac{2}{3} \nu^{\frac{3}{2}} x^3\right) \exp\left(-\frac{\nu x^2}{2}\right)$
4	$\left(\frac{\nu}{36\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{3}{2} - 6\nu x^2 + 2\nu^2 x^4\right) \exp\left(-\frac{\nu x^2}{2}\right)$



(a) 谐振子的位能函数和波函数

(b) 几率密度

图2.6

$$\begin{aligned}\psi_n(x) &= \psi_n(-x) \quad (n=0, 2, 4, \dots) \\ \psi_n(x) &= -\psi_n(-x) \quad (n=1, 3, 5, \dots)\end{aligned}$$

从几率分布来看, 除掉 $n=0$ 的状态外, ψ_n^2 最大值的位置都不在中间而在外面(图2.6(b)), 而且随着 n 的增大, ψ_n^2 最大值的位置往外移动, 由于 $\psi_n^2(x) = \psi_n^2(-x)$ ($n=0, 1, 2, \dots$), 即 $\psi_n^2(x)$ 是偶函数, 因此 $x\psi_n^2(x)$ 是奇函数, 所以任一状态下 x 的平均值为 0.

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx = 0 \quad (2.6-23)$$

显然, 任一状态下 x^2 的平均值不为 0. 具体的计算表明, n 越大, \bar{x}^2 越大, 表明质点平均离原点更远.

习 题

- 2.1 证明一维势箱的不同波函数是正交的.
- 2.2 证明中心力场中, 一个粒子的坐标算符 \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} 和哈密顿算符 \hat{H} 不对易, 说明这一结果的物理意义是什么?
- 2.3 计算氢原子和类氢离子的 $1s$ 电子距核的平均距离 \bar{r} .
- 2.4 已知 HF 的键长为 0.917 \AA , 计算 HF 的前四个转动能级.
- 2.5 已知氢原子处于基态, 请计算: (1) 在 $0.5 r_0$ 到 r_0 之间电子出现的几率; (2) $3r_0$ 以上电子出现的几率.
- 2.6 氢原子和类氢离子径向波函数可写作

$$R_{nl}(r) = \left[c_1 + c_2 \frac{r}{r_0} + \dots + c_n \frac{r^{n-1}}{r_0} \right] \left(\frac{r}{r_0} \right)^l e^{-\frac{2r}{nr_0}}$$

试证明, 当 $0 < r < \infty$ 时径向分布曲线有 $n-l$ 个极大值和 $n-l-1$ 个极小值点.

- 2.7 质量为 1.67×10^{-24} 克的一个微粒, 由一个弹簧和固定点相连, 弹簧的力常数 $k = 10^4$ 达因/厘米 (1 达因 = 10^{-5} 牛), 求零点振动能.

2.8 计算氢原子 $1s$ 电子的平均位能, 证明平均位能的负值等于平均动能的两倍。

2.9 利用谐振子波函数 ψ_0 , 证明位能 $\frac{1}{2}kx^2$ 的平均值等于动能平均值 (动能算符为 $-\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2}$)。

2.10 证明 $\hat{M}_+ Y_{1,0} = \sqrt{2} (\hbar/2\pi) Y_{1,1}$, $\hat{M}_+ Y_{1,1} = 0$,
 $\hat{M}_- Y_{1,0} = \sqrt{2} (\hbar/2\pi) Y_{1,-1}$, $\hat{M}_- Y_{1,-1} = 0$ 。

第三章 矩阵初步

§ 3.1 矩阵

矩阵是遵循一定结合规律的一组数的矩形排列。例如

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

矩阵 A 有 m 行 n 列, 称为 m 行 n 列矩阵, 或 $m \times n$ 阶矩阵。第 i 行 j 列的元素 a_{ij} ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$) 称为矩阵 A 的矩阵元素。矩阵 A 也可以记为 $(a_{ij})_{m \times n}$ 。

如果两个 $m \times n$ 阶矩阵 A, B 的对应元素相等, $a_{ij} = b_{ij}$ ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$), 则称矩阵 A 等于矩阵 B , $A = B$ 。

两个 $m \times n$ 阶矩阵 A, B 相加, 就是两个矩阵的对应元素相加, $c_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$ ($i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$), $C = A + B$ 。因为数的相加满足结合律和交换律, 所以矩阵的相加满足结合律和交换律。

矩阵 A 和常数 k 相乘, 则是 A 的每个元素和 k 相乘。

如果矩阵 A 的列数等于矩阵 B 的行数, A 和 B 可以相乘, $C = AB$, C 的元素

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj} \quad (3.1-1)$$

如果 A 是 $m \times n$ 阶矩阵, B 是 $n \times p$ 阶矩阵, A 的 i 行和 B

j 列相乘, 得到 C 的 i 行 j 列的元素。

$$c_{ij} = (a_{i1} a_{i2} \cdots a_{in}) \begin{pmatrix} b_{1j} \\ b_{2j} \\ \vdots \\ b_{nj} \end{pmatrix} = a_{i1}b_{1j} + a_{i2}b_{2j} + \cdots + a_{in}b_{nj} \quad (3.1-2)$$

只含有一行或一列的矩阵, 分别叫做行矩阵和列矩阵。如果 A 是 $m \times n$ 阶矩阵, B 是 $n \times 1$ 阶的列矩阵, $C = AB$, 结果得到列矩阵 C , C 的矩阵元素

$$c_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_k \quad (3.1-3)$$

c_i, b_k 的列指标 $j=1$ 已经略去。一般的讲, 矩阵的乘法不满足交换律, $AB \neq BA$, 但是满足结合律, $(AB)C = A(BC)$ 。

对于矩阵 $(a_{ij})_{m \times n}$, 当 $m=n$ 时, 可记为 $(a_{ij})_{n \times n}$, 并称为 n 阶方阵。方阵 $(a_{ij})_{n \times n}$ 主对角线上的元素 $a_{11}, a_{22}, \cdots, a_{nn}$ 的和称为方阵的迹。对于方阵 A, B , 虽然 $AB \neq BA$, 但是可以证明, 它们的迹相等。利用 (3.1-1) 式, $C = AB$ 的迹

$$T_r(AB) = T_r C = \sum_{i=1}^n (AB)_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{ki}$$

BA 的迹

$$T_r(BA) = \sum_{i=1}^n (BA)_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n b_{ik} a_{ki}$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{ki} = T_r(AB)$$

当方阵的对角线上分布着方块，其他元素都是零，这种方阵称为分块因子矩阵，如果 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 是同阶次同结构的分块因子矩阵，例如

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_1 & & 0 \\ & A_2 & \\ 0 & & A_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_1 & & 0 \\ & B_2 & \\ 0 & & B_3 \end{pmatrix}$$

不但 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 同阶次，而且 $A_1, B_1; A_2, B_2; A_3, B_3$ 同阶次。此时 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 相乘具有下列简单形式

$$\mathbf{AB} = \begin{pmatrix} A_1 B_1 & & 0 \\ & A_2 B_2 & \\ 0 & & A_3 B_3 \end{pmatrix}$$

一个方阵，除了主对角线上的元素外，其他元素都是零，这样的方阵叫做对角阵。主对角线上元素都是 1 的对角阵称为单位矩阵。单位矩阵 \mathbf{E} 的任意一个元素

$$(\mathbf{E})_{ij} = \delta_{ij} \quad (3.1-4)$$

方阵 \mathbf{A} 和同阶次的单位矩阵 \mathbf{E} 相乘，结果 \mathbf{A} 不变。首先证明 $\mathbf{EA} = \mathbf{A}$

$$(\mathbf{EA})_{ij} = \sum_{k=1}^n \mathbf{E}_{ik} \mathbf{A}_{kj} = \sum_{k=1}^n \delta_{ik} a_{kj} = a_{ij}$$

类似的，有 $\mathbf{AE} = \mathbf{A}$

如果 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 是同阶次的方阵，并且如果 $\mathbf{AB} = \mathbf{BA} = \mathbf{E}$ ，我们说 \mathbf{B} 是 \mathbf{A} 的逆矩阵。 \mathbf{A} 的逆矩阵以 \mathbf{A}^{-1} 代表， $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{B}$ 。类

似的, $B^{-1} = A$. 因此 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$. 因为 $EE = E$, 所以 $E^{-1} = E$. 可以证明 $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$. 根据逆矩阵的定义,

$$(AB)^{-1}(AB) = (AB)(AB)^{-1} = E \quad (3.1-5)$$

$$\begin{aligned} B^{-1}A^{-1}(AB) &= B^{-1}(A^{-1}A)B = B^{-1}EB \\ &= B^{-1}B = E \end{aligned} \quad (3.1-6)$$

$$\begin{aligned} (AB)B^{-1}A^{-1} &= A(BB^{-1})A^{-1} = AEA^{-1} \\ &= AA^{-1} = E \end{aligned} \quad (3.1-7)$$

(3.1-6) 式、(3.1-7) 式和 (3.1-5) 式相比, 可见 $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$.

下面介绍逆矩阵的求法. 假设方阵 A 的行列式

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

根据拉普拉斯定理, 按照第 i 行展开,

$$\begin{aligned} |A| &= a_{i1}A_{i1} + a_{i2}A_{i2} + \cdots + a_{in}A_{in} \\ &= \sum_{s=1}^n a_{is}A_{is} \quad (i=1, 2, \cdots, n) \end{aligned} \quad (3.1-8)$$

A_{is} 为元素 a_{is} 的代数余子式. 将行列式 i 行 s 列的元素划去, 得到 a_{is} 的余子式, 该余子式乘以 $(-1)^{i+s}$, 得到 a_{is} 的代数余子式. 如果在 (3.1-8) 式中, 令 k 行元素等于第 i 行元素 ($k \neq i$), $a_{ij} = a_{ki}$ ($j=1, 2, \cdots, n$), 按照第 k 行展开

$$|A| = a_{k1}A_{k1} + a_{k2}A_{k2} + \cdots + a_{kn}A_{kn}$$

$$= \sum_{s=1}^n a_{is} A_{ks} = 0 \quad (3.1-9)$$

假设 \mathbf{A} 、 \mathbf{B} 是同阶的方阵， $\mathbf{AB} = \mathbf{E}$ 等价于下列等式。

$$\sum_{s=1}^n a_{is} b_{si} = \delta_{ii} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.1-10)$$

$$\sum_{s=1}^n a_{is} b_{sk} = \delta_{ik} = 0 \quad (k \neq i; i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (3.1-11)$$

(3.1-8)式和(3.1-9)式分别写作

$$\sum_{s=1}^n a_{is} \frac{A_{is}}{|\mathbf{A}|} = 1 \quad (\text{设 } |\mathbf{A}| \neq 0) \quad (3.1-12)$$

$$\sum_{s=1}^n a_{is} \frac{A_{ks}}{|\mathbf{A}|} = 0 \quad (k \neq i) \quad (3.1-13)$$

从 $\mathbf{AB} = \mathbf{E}$ 看， \mathbf{B} 是 \mathbf{A} 的逆矩阵。(3.1-10)、(3.1-11)式说明， $E_{ii} = 1, E_{ik} = 0$ 。式(3.1-12)、(3.1-13)和式(3.1-10)、(3.1-11)完全相似。故取 $b_{si} = \frac{A_{is}}{|\mathbf{A}|} (i, s = 1, 2, \dots, n)$ ，这就是 \mathbf{A}^{-1} (即 \mathbf{B}) 的矩阵元素。因此

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{s1} & b_{s2} & \dots & b_{sn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} = \frac{1}{|\mathbf{A}|} \begin{bmatrix} A_{11} & A_{21} & \dots & A_{n1} \\ A_{12} & A_{22} & \dots & A_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1n} & A_{2n} & \dots & A_{nn} \end{bmatrix} \quad (3.1-14)$$

假设 \mathbf{A} 是任意一个矩阵，对 \mathbf{A} 的每一个元素取复数共轭，

则得到复数共轭矩阵 \mathbf{A}^* 。

假设 \mathbf{A} 是任意一个矩阵，每个元素的行和列互换，则得到转置矩阵 $\tilde{\mathbf{A}}$ 。因此， $\tilde{\mathbf{A}}$ 中的元素 $a_{ij} = a_{ji} (i, j = 1, 2, \dots, n)$ 。

对 \mathbf{A} 中的每个元素取复数共轭，然后进行转置，得到的矩阵 \mathbf{A}^+ 称为转置共轭矩阵。因此 \mathbf{A}^+ 中的元素 $a_{ij}^+ = a_{ji}^* (i, j = 1, 2, \dots, n)$ 。可以证明： $(\mathbf{AB})^* = \mathbf{A}^* \mathbf{B}^*$, $(\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{B}} \tilde{\mathbf{A}}$, $(\mathbf{AB})^+ = \mathbf{B}^+ \mathbf{A}^+$ 。

这里仅证明第一个等式 $\left[\sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj} \right]^* = \sum_{k=1}^n a_{ik}^* b_{kj}^*$ ，所以 $(\mathbf{AB})^* = \mathbf{A}^* \mathbf{B}^*$ 。

如果方阵 \mathbf{A} 和它的转置共轭矩阵相等，则称 \mathbf{A} 为厄米方阵。 $\mathbf{A} = \mathbf{A}^+$ ，即 $a_{ij} = a_{ji}^*$ ，当 $i = j$ 时， $a_{ii} = a_{ii}^* (i = 1, 2, \dots, n)$ ，厄米方阵的主对角元必须是实数。

如果 $\mathbf{A}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}}$ ， \mathbf{A} 称为正交阵。方阵 \mathbf{A} 的逆方阵若等于 \mathbf{A} 的转置共轭方阵， \mathbf{A} 称为酉阵。即

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^+ \quad (3.1-15)$$

根据(3.1-15)式和逆方阵的定义，则有

$$\mathbf{A} \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A} \mathbf{A}^+ = \mathbf{E} \quad (3.1-16)$$

$$\mathbf{A}^{-1} \mathbf{A} = \mathbf{A}^+ \mathbf{A} = \mathbf{E} \quad (3.1-17)$$

注意到 $a_{ki}^+ = a_{ik}^*$ ，(3.1-16)式相当于

$$\sum_{k=1}^n a_{ik} a_{ki}^+ = \sum_{k=1}^n a_{ik} a_{ik}^* = 1,$$

$$\sum_{k=1}^n a_{ik} a_{kj}^+ = \sum_{k=1}^n a_{ik} a_{jk}^* = 0 \quad (i \neq j)$$

或合并写为

$$\sum_{k=1}^n a_{ik} a_{jk}^* = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.1-18)$$

类似的可以证明, (3.1-17)式相当于

$$\sum_{k=1}^n a_{ki}^* a_{kj} = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.1-19)$$

对于方阵 S , 如果方阵 T 的行列式 $|T| \neq 0$, 并构成乘积 $T^{-1}ST$, 则称对 S 作了相似变换. 令 $R = T^{-1}ST$, R 和 S 是相似矩阵.

对于线性联立方程组

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = b_n \end{cases} \quad (3.1-20)$$

可以写成下列矩阵方程

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}$$

该方程可以简写为

$$AX = B \quad (3.1-21)$$

这里 X 和 B 是列矩阵, A 是 n 阶方阵. 如果系数矩阵 A 的 $|A| \neq 0$, A^{-1} 存在. 用 A^{-1} 左乘 (3.1-21) 式,

$$X = A^{-1}B \quad (3.1-22)$$

解非齐次线性方程组, 相当于找出 A^{-1} .

§ 3.2 矢量和矩阵的关系

在笛卡尔坐标系中,任一矢量

$$\mathbf{r} = r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k} \quad (3.2-1)$$

如果将 r_x, r_y, r_z 写作行矩阵, 单位矢量 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 写作列矩阵

$$\mathbf{r} = (r_x r_y r_z) \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} = r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k} \quad (3.2-2)$$

\mathbf{r}, \mathbf{S} 的标积

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} &= (r_x r_y r_z) \begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{j} \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}) \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} \\ &= (r_x r_y r_z) \begin{pmatrix} \mathbf{i} \cdot \mathbf{i} & \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} & \mathbf{i} \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{j} \cdot \mathbf{i} & \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} & \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} & \mathbf{k} \cdot \mathbf{j} & \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} \\ &= (r_x r_y r_z) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} \\ &= (r_x r_y r_z) \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} = r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z \end{aligned} \quad (3.2-3)$$

以 \mathbf{r} 为例, 常常写作 r_x, r_y, r_z 的行矩阵或列矩阵, 如果以行矩阵表示, 则称为行矢量。无论是把 \mathbf{r} 看作行矢量或列矢量, 实质上指的还是(3.2-1)式。按照列矢量看, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 可以分别

写作 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$

笛卡尔坐标系是三维的实空间。一般情况下，在 n 维复空间，列矢量可以由 n 个复分量构成的列矩阵表示。狄拉克称列矢为右矢，以符号 $|>$ 表示。例如列矢量

$$|x\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

列矢量的转置共轭是行矢量。狄拉克称行矢量为左矢，以符号 $\langle|$ 表示。 x 写成左矢

$$\langle x| = (x_1^* x_2^* \cdots x_n^*)$$

$\langle x|$ 和 $|y\rangle$ 的标积(内积)用符号 $\langle x|y\rangle$ 表示

$$\langle x|y\rangle = (x_1^* x_2^* \cdots x_n^*) \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^n x_i^* y_i \quad (3.2-4)$$

左矢和右矢的乘积(标积)为一个数。

如果 $\langle x|y\rangle = 0$ ，称 x, y 正交。当 $x = y$ 时， $\left(\sum_{i=1}^n |x_i|^2\right)^{\frac{1}{2}}$ 称为矢量 x 的长度。如果矢量的长度是 1，该矢量是归一的。

从(3.1-18)式看， $i = j$ 时， $\delta_{ij} = 1$ ，酉阵任一行元素模的平方和等于 1； $i \neq j$ 时， $\delta_{ij} = 0$ ，酉阵任一行的元素与另一行对应元素共轭复数乘积之和为零，说明酉阵的每个行向量是归

一的, 不同的行向量互相正交. 同样的, (3.1-19)式说明, 酉阵的每个列向量都是归一的, 不同的列向量彼此正交.

矩阵对坐标的变换可以通过图 3.1 说明. 平面直角坐标系中一点 $P(x, y)$, 坐标反时针旋转 θ 角, 得到另一坐标系, 此时 P 点的坐标为 (x', y') . 见图 3.1.

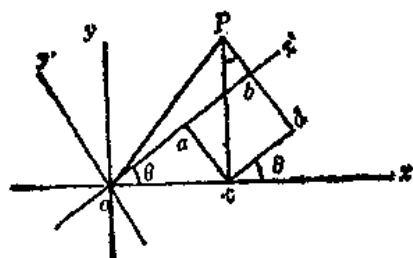


图3.1 坐标的变换

$$\begin{aligned}x' &= \overline{ob} = \overline{oa} + \overline{ab} = \overline{oa} + \overline{cd} = \overline{oc} \cos \theta + \overline{pc} \sin \theta \\&= x \cos \theta + y \sin \theta\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y' &= \overline{pb} = \overline{pd} - \overline{bd} = \overline{pd} - \overline{ac} = \overline{pc} \cos \theta - \overline{oc} \sin \theta \\&= -x \sin \theta + y \cos \theta\end{aligned}$$

如果坐标顺时针旋转 θ 角, 则用 $-\theta$ 代替 θ ,

$$\begin{aligned}x' &= x \cos(-\theta) + y \sin(-\theta) = x \cos \theta - y \sin \theta \\y' &= -x \sin(-\theta) + y \cos(-\theta) = x \sin \theta + y \cos \theta\end{aligned}$$

写成矩阵

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.2-5)$$

一般的讲, 从 (x, y) 到 (x', y') 的坐标变换可以表示为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.2-6)$$

§ 3.3 本征值和本征矢

设 A 是某个未指定阶次的方阵, 如果

$$AX^{(n)} = \lambda_n X^{(n)} \quad (3.3-1)$$

$X^{(n)}$ 代表非零的列向量, 矩阵元素为 $x_1^{(n)}, x_2^{(n)}, \dots, \lambda_n$ 是常数。我们称 $X^{(n)}$ 是矩阵 A 的属于本征值 λ_n 的本征矢。矩阵 A 可以有許多不同的本征矢, 故用角标 (n) 来区分它们, 不难证明: 如果 $X^{(n)}$ 是 A 的本征矢, 本征值是 λ_n , 那末 $cX^{(n)}$ 也是 A 的本征矢, 本征值为 λ_n 。如果 $X^{(m)}$ 和 $X^{(n)}$ 是矩阵 A 具有相同本征值 λ 的本征矢, 那末 $c_1X^{(m)} + c_2X^{(n)}$ 也是矩阵 A 具有本征值 λ 的本征矢。

由于我们只对厄米矩阵的本征值和本征矢感兴趣, 故令 (3.3-1) 式中的 A 为厄米矩阵, 因此 $A = A^+$ 。对 (3.3-1) 式取转置共轭, 则有

$$[AX^{(n)}]^+ = X^{(n)+}A^+ = X^{(n)+}A, [\lambda_n X^{(n)}]^+ = \lambda_n^* X^{(n)+}$$

因此, 对于厄米矩阵

$$X^{(n)+}A = \lambda_n^* X^{(n)+} \quad (3.3-2)$$

假设 $X^{(m)}$ 是 A 的另一本征矢, $X^{(m)}$ 满足

$$AX^{(m)} = \lambda_m X^{(m)} \quad (3.3-3)$$

现在考虑阵积 $X^{(n)+}AX^{(m)}$ 。利用 (3.3-2) 式, 则有

$$X^{(n)+}AX^{(m)} = \lambda_n^* X^{(n)+}X^{(m)} \quad (3.3-4)$$

根据 (3.3-3) 式, 则有

$$X^{(n)+}AX^{(m)} = \lambda_m X^{(n)+}X^{(m)} \quad (3.3-5)$$

(3.3-5) 式减 (3.3-4) 式

$$(\lambda_m - \lambda_n^*) X^{(n)+}X^{(m)} = 0 \quad (3.3-6)$$

当 $m = n$ 时, (3.3-6) 式变为 $(\lambda_n - \lambda_n^*)X^{(n)} + X^{(n)} = 0$, 根据假设, $X^{(n)}$ 不是零矢量, 对于同一个列向量, 则有

$$X^{(n)} + X^{(n)} = |x_1^{(n)}|^2 + |x_2^{(n)}|^2 + \dots > 0$$

必须有 $\lambda_n - \lambda_n^* = 0$, $\lambda_n = \lambda_n^*$. 这就证明了厄米矩阵的本征值是实数. 当 $m \neq n$ 时, 如果 $\lambda_m \neq \lambda_n$, (3.3-6) 式的 $X^{(n)} + X^{(m)} = 0$. 这就证明了, 对应于不同本征值的厄米矩阵的本征函数是正交的. 当 $\lambda_m = \lambda_n$ 时, 和 (1.6-4)、(1.6-5) 式相似, 可以由 $X^{(m)}$ 、 $X^{(n)}$ 组成两个正交的本征矢. 因此, 可以选择厄米矩阵的本征矢构成正交集.

怎样寻找厄米矩阵的本征值和本征矢呢? 将 (3.3-1) 式写作

$$(A - \lambda_n E)X^{(n)} = 0 \quad (3.3-7)$$

这里 0 代表零矩阵, $AX^{(n)}$ 和 $EX^{(n)}$ 都是列矩阵, 利用 (3.1-3) 式和 (3.1-4) 式, 构成列矩阵 $AX^{(n)}$ 、 $EX^{(n)}$ 第 i 行的矩阵元素, (3.3-7) 式相当于久期方程

$$\sum_{k=1}^n (a_{ik} - \lambda_n \delta_{ik}) x_k^{(n)} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (3.3-8)$$

这是一个线性齐次方程组, 当 $i = 1$ 时, 得到第一个方程, $i = 2$ 时得到第二个方程……. $x_1^{(n)}$, $x_2^{(n)}$, …是未知的. 为了得到非零解, 系数行列式必须为零, 即 $|A - \lambda_n E| = 0$, 因此

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda_n & a_{12} & \dots \\ a_{21} & a_{22} - \lambda_n & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.3-9)$$

(3.3-9) 式是 λ_n 的多项式. 如果 A 是对角阵, 本征值等于 A 的

对角元素。一般情况下，可求得多项式的根 λ_n ，将每个本征值 λ_n 代入联立方程(3.3-8)式，假设可以求出 $x_1^{(n)}$, $x_2^{(n)}$, \dots ，为了形成本征矢的方阵 X ，我们将列矢量 $X^{(n)}$ 并排地放在一起。

$$X = (X^{(1)} X^{(2)} \dots) = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \dots \end{pmatrix} \quad (3.3-10)$$

以 A 的本征值作为对角元，构成对角阵 V

$$V = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ & \lambda_2 \\ 0 & \dots \end{pmatrix} \quad (3.3-11)$$

我们断言，由(3.3-1)式($n=1, 2, \dots$)形成的矩阵方程组可以写作一个矩阵方程

$$AX = XV \quad (3.3-12)$$

为了证明(3.3-12)式，我们证明等式两边矩阵元素相等。见(3.3-10)式，考虑 A 的 i 行和 X 的 n 列相乘，利用(3.3-8)式，则有

$$\begin{aligned} (AX)_{in} &= \sum_k a_{ik} x_k^{(n)} = \sum_k \lambda_n \delta_{ik} x_k^{(n)} \\ &= \lambda_n x_i^{(n)} \\ (XV)_{in} &= \sum_k x_i^{(k)} (V)_{kn} = \sum_k x_i^{(k)} \delta_{kn} \lambda_n \\ &= x_i^{(n)} \lambda_n \end{aligned}$$

说明(3.3-12)式成立。

如果 A 是厄米矩阵, 正如前面证明的, 本征矢 $X^{(n)}$ 可以选成是正交的; 根据对(3.1-19)式的解释, 可选 X 矩阵为首阵. 酉阵 X 的逆矩阵 $X^{-1} = X^+$. 用 X^{-1} 左乘(3.3-12)式, $X^{-1}AX = X^{-1}XV = EV = V$, 因此

$$V = X^{-1}AX \text{ 或 } V = X^+AX \quad (3.3-13)$$

结果是: A 是厄米矩阵, 由它的本征矢构成酉阵 X , X 对 A 作相似变换, A 变换成对角元是本征值的对角阵. 这种过程叫做 A 的对角化. 厄米矩阵可以通过酉相似变换对角化. 前面介绍过, 为了求本征值, 需要解久期方程(3.3-8)式. 现在, 若能找到 X , 将 A 对角化, 本征值则是 $V = X^+AX$ 的对角元. 在实厄米矩阵的特殊情况下, 所有的本征矢必须是实的 (从实线性联立方程组的解看出, 本征矢的元素是实的), X 是一个实酉阵, 即正交阵. 因此, 实对称矩阵可以通过正交相似变换对角化.

§ 3.4 矩阵与量子力学

从历史上看, 差不多是在同时, 薛定谔从波动力学观念, 海森堡则从矩阵力学观念阐明了量子力学的基本原理. 本节将择例说明, 量子力学公式如何按矩阵加以表示.

正如在(3.3-1)式中指出的, A 是一个方阵. 实际上, A 对应于量子力学算符 \hat{A} . 我们将一般的来证明这个问题. 我们将积分

$$\int \psi_i^* \hat{F} \psi_j d\tau = F_{ij} \quad (3.4-1)$$

称为矩阵元, 令 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 为品优函数 (不需要是 \hat{F} 的本征函数) 的完全正交集. 对所有的 i, j 构成(3.4-1)式的积

分，并将它们排成方阵

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix} \quad (3.4-2)$$

完全集合中的函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots$ 称为基函数。F 称为算符 \hat{F} 的矩阵表示。假设基函数无限多，那末 \mathbf{F} 的阶次也是无限的。在具体的量子力学体系中，往往涉及到一组算子 \hat{F}, \hat{G}, \dots ，它们遵循某些关系（例如对易关系等），我们要证明的是，由这些算符形成的矩阵和算符遵循同样的关系，因此在有关的计算中，可以用相应的矩阵代替算符。 \hat{F} 和 \hat{G} 如果按三种方式结合：两者相加或相乘，乘以一个常数。首先考虑相加的情况，假设 $\hat{I} = \hat{F} + \hat{G}$ ，根据 (3.4-1) 式矩阵元的定义，矩阵 \mathbf{I} 的矩阵元

$$\begin{aligned} I_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{I} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* (\hat{F} + \hat{G}) \psi_j d\tau \\ &= \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j d\tau + \int \psi_i^* \hat{G} \psi_j d\tau = F_{ij} + G_{ij} \end{aligned}$$

因为对于所有的矩阵元素都满足 $I_{ij} = F_{ij} + G_{ij}$ ，因此 $\mathbf{I} = \mathbf{F} + \mathbf{G}$ ，三个矩阵的关系和算符的关系相同。在乘以一个常数 k 的情况下，我们假设 $k\hat{F} = \hat{J}$ ， \mathbf{J} 的矩阵元

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{J} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* k\hat{F} \psi_j d\tau = k \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j d\tau \\ &= kF_{ij} \end{aligned}$$

kF_{ij} 是矩阵 $k\mathbf{F}$ 的矩阵元，故有 $\mathbf{J} = k\mathbf{F}$ ，和 $\hat{J} = k\hat{F}$ 关系相同。最后讨论 $\hat{F}\hat{G} = \hat{K}$ 的情况。

$$K_{ij} = \int \psi_i^* \hat{K} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* \hat{F} \hat{G} \psi_j d\tau \quad (3.4-3)$$

任意函数 ψ ，按照完全集合 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots$ 展开，

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k = \sum_{k=1}^{\infty} \int \psi_k^* \psi d\tau \psi_k \quad (3.4-4)$$

(3.4-4)式中的 ψ 用 $\hat{G}\psi$ 代替

$$\hat{G}\psi = \sum_{k=1}^{\infty} \left[\int \psi_k^* \hat{G}\psi d\tau \right] \psi_k = \sum_{k=1}^{\infty} G_{ki} \psi_k \quad (3.4-5)$$

$G_{ki} = \int \psi_k^* \hat{G}\psi d\tau$, G_{ki} 为常数。(3.4-5)式代入(3.4-3)式

$$K_{ij} = \int \psi_i^* \hat{F} \hat{G} \psi_j d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} G_{kj} \int \psi_i^* \hat{F} \psi_k d\tau$$

$$K_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} F_{ik} G_{kj} \quad (3.4-6)$$

$$F_{ik} = \int \psi_i^* \hat{F} \psi_k d\tau. \text{ 根据矩阵乘法法则, (3.4-6)}$$

式正是 $\mathbf{K} = \mathbf{F}\mathbf{G}$ ，和 $\hat{F}\hat{G} = \hat{K}$ 的关系相同。因此由(3.4-1)式和(3.4-2)式形成的矩阵 \mathbf{F} 和算符 \hat{F} 服从同样的关系。例如，已知 $x p_x - p_x x = i(\hbar/2\pi)$ ，如果分别以矩阵元 $x_{ij} = \int \psi_i^* x \psi_j d\tau$ 、 $(P_x)_{ij} = \int \psi_i^* \hat{P}_x \psi_j d\tau$ 形成矩阵 \mathbf{X} 和 \mathbf{P}_x ，相应的矩阵方程 $\mathbf{X}\mathbf{P}_x - \mathbf{P}_x\mathbf{X} = i(\hbar/2\pi)\mathbf{E}$ 成立。 \mathbf{E} 是单位矩阵， ψ_i 或 ψ_j ($i, j = 1, 2, \dots$) 构成完全正交集。

当然，算符的矩阵表示形式和基函数有关。(3.4-5)式表明，算符 \hat{G} 对基函数的影响是通过矩阵元 G_{ki} 起作用的。因为

一个任意的品优函数都可以按完全集合 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k, \dots$ 展开，因此知道矩阵 \mathbf{G} ，也就确定了算符 \hat{G} 对任意函数的影响。因为 \hat{G} 是厄米算符，由 \hat{G} 形成的矩阵元满足 $G_{ij} = (G_{ji})^*$ ，所以代表算符 \hat{G} 的矩阵 \mathbf{G} 为厄米矩阵， $\mathbf{G} = \mathbf{G}^*$ 。

我们已经建立了方阵和算符之间的对应关系。下面考虑如何用一列列矢代表一个函数。设 ψ 是一个任意的品优函数，按完全集合展开

$$\psi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k = (\psi_1 \psi_2 \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.4-7)$$

这里已经将基矢量或单位矢量的集合写成行矢

$$\Phi = (\psi_1 \psi_2 \dots)$$

系数 c_k 的集合写成列矢

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

值得注意的是，(3.4-7)式的 ψ 只是 Φ 的许多可能的线性组合之一。第 m 个 ψ 以 $\psi^{(m)}$ 表示

$$\psi^{(m)} = \Phi \Psi^{(m)} = (\psi_1 \psi_2 \dots) \begin{pmatrix} c_{1,m} \\ c_{2,m} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.4-8)$$

行矢和列矢互为转置共轭。 Φ 为行矢，它的列矢

$$\Phi' = \begin{pmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$[\Phi\Psi^{(m)}]^+ = \Psi^{(m)+}\Phi^+$, 参照(3.2-3)式

$$\begin{aligned}\int \psi^{(m)*} \psi^{(n)} d\tau &= \int [\Phi\Psi^{(m)}]^+ [\Phi\Psi^{(n)}] d\tau \\ &= \Psi^{(m)+} \left(\int \Phi^+ \Phi d\tau \right) \Psi^{(n)} \\ &= \Psi^{(m)+} \mathbf{E} \Psi^{(n)} = \Psi^{(m)+} \Psi^{(n)} \quad (3.4-9)\end{aligned}$$

从(3.4-7)式看, $\psi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \psi_k$, 如果不直接给出 ψ , 而给出列矢 Ψ , 当然是等价的。通常称描写 ψ 的展开系数的列矢为态矢。考虑到 $\psi^{(m)}$ 、 $\psi^{(n)}$ 的正交性和归一性, 利用狄拉克算符, (3.4-9)式可写为

$$\begin{aligned}\int \psi^{(m)*} \psi^{(n)} d\tau &= \langle \psi^{(m)} | \psi^{(n)} \rangle = (c_{1m}^* c_{2m}^* \cdots) \begin{pmatrix} c_{1n} \\ c_{2n} \\ \vdots \end{pmatrix} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} c_{km}^* c_{kn} = \delta_{mn} \quad (3.4-10)\end{aligned}$$

为了说明用展开数组成的列矢可以描写状态函数 ψ , 我们假设算符 \hat{G} 作用于函数 D 得到函数 h , $h = \hat{G}D$, 可以证明, 相应的矩阵方程 $\mathbf{h} = \mathbf{G}\mathbf{D}$ 成立。 \mathbf{h} 和 \mathbf{D} 是描写 h 和 D 的列矢, \mathbf{G} 是和 \hat{G} 对应的方阵。假设基函数是 $\psi_i (i=1, 2, \dots)$, 将函数 h 对正交归一完全集合 $\psi_i (i=1, 2, \dots)$ 展开, 展开系数

$$c_i^{(h)} = \int \psi_i^* h d\tau = \langle \psi_i | h \rangle = \langle \psi_i | \hat{G} | D \rangle \quad (3.4-11)$$

在 \hat{G} 和 $|D\rangle$ 之间插入恒等算子 $\hat{1}$, 并不影响(3.4-11)的值, 但是, 对于分立谱, 恒有

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \hat{1} \quad (3.4-12)$$

因此

$$\begin{aligned} c_i^{(h)} &= \langle \psi_i | \hat{G} \hat{1} | D \rangle = \sum_j \langle \psi_i | \hat{G} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | D \rangle \\ &= \sum_j G_{ij} c_j^{(D)} \quad (i, j = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (3.4-13)$$

(3.4-13)式相当于

$$\begin{pmatrix} c_1^{(h)} \\ c_2^{(h)} \\ \vdots \\ c_i^{(h)} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1j} & \cdots \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ G_{i1} & G_{i2} & \cdots & G_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(D)} \\ c_2^{(D)} \\ \vdots \\ c_j^{(D)} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.4-14)$$

$$\mathbf{h} = \mathbf{G}\mathbf{D} \quad (3.4-15)$$

\mathbf{h} 和 \mathbf{D} 是相应的列矩阵, \mathbf{G} 是相应的方阵。类似的, 还可以证明积分

$$\begin{aligned} \int \psi^{(m)*} \hat{G} \psi^{(n)} d\tau &= \langle \psi^{(m)} | \hat{G} | \psi^{(n)} \rangle \\ &= \Psi^{(m)*} \mathbf{G} \Psi^{(n)} \end{aligned} \quad (3.4-16)$$

$\Psi^{(m)}$ 、 $\Psi^{(n)}$ 为列矢量。

令 θ_n 和 λ_n 是 \hat{F} 的本征函数和本征值

$$\hat{F}\theta_n = \lambda_n\theta_n \quad (3.4-17)$$

假设品优函数 ψ_1, ψ_2, \dots 形成完全正交集, 将未知本征函数 θ_n 向完全正交集展开

$$\theta_n = \sum_j c_j^{(n)} \psi_j \quad (3.4-18)$$

$c_j^{(n)}$ 的上标代表展开的是哪个本征函数。(3.4-18)式代入(3.4-17)式, 左乘 ψ_i^* , 对整个空间积分, 并利用函数的正交性

$$\begin{aligned}\sum_j c_j^{(n)} \hat{F} \psi_j &= \lambda_n \sum_j c_j^{(n)} \psi_j \\ \sum_j c_j^{(n)} \int \psi_j^* \hat{F} \psi_j d\tau &= \lambda_n \sum_j c_j^{(n)} \int \psi_j^* \psi_j d\tau \\ &= \lambda_n \sum_j c_j^{(n)} \delta_{jj} \\ \sum_j F_{ij} c_j^{(n)} &= \lambda_n c_i^{(n)}, \quad (i=1, 2, 3, \dots) \quad (3.4-19)\end{aligned}$$

$$\sum_j (F_{ij} - \lambda_n \delta_{ij}) c_j^{(n)} = 0, \quad (i=1, 2, 3, \dots) \quad (3.4-20)$$

(3.4-20)式是奇次线性方程组，要求 $c_1^{(n)}, c_2^{(n)}, \dots$ 不是零，这些系数的行列式必须是零

$$\det(F_{ij} - \lambda_n \delta_{ij}) = 0 \quad (3.4-21)$$

久期行列式(3.4-21)式的根 λ_n 就是 \hat{F} 的本征值。将每个根代入(3.4-20)式，得到一组系数 $c_j^{(n)}$ ，根据(3.4-18)式，得到 \hat{F} 的本征函数 θ_n 。

如果 \hat{F} 的表示矩阵为 \mathbf{F} ，(3.4-19)式可以写为矩阵方程

$$\mathbf{F}\mathbf{C}^{(n)} = \lambda_n \mathbf{C}^{(n)} \quad (3.4-22)$$

$\mathbf{C}^{(n)}$ 是以 $c_1^{(n)}, c_2^{(n)}, \dots$ 为元素的列矩阵。 λ_n 和 $\mathbf{C}^{(n)}$ 是矩阵 \mathbf{F} 的本征值和本征矢，因此求算符 \hat{F} 的本征函数和本征值相当于求矩阵 \mathbf{F} 的本征矢和本征值。算符的本征值和本征值相同，列本征矢 $\mathbf{C}^{(n)}$ 是本征函数 θ_n 的表示(以 ψ_1, ψ_2, \dots 为基)。

因为 \hat{F} 是厄米算符， \mathbf{F} 是厄米矩阵，它的本征矢可以选成正交的。令 \mathbf{C} 是由 \mathbf{F} 的列本征矢构成的酉方阵

$$\mathbf{C} = (\mathbf{C}^{(1)} \mathbf{C}^{(2)} \mathbf{C}^{(3)} \dots) \quad (3.4-23)$$

(3.3-12)式表明, $n = 1, 2 \dots$ 的(3.4-22)式的一组方程, 可以写为

$$FC = CV \quad (3.4-24)$$

$$V = C^{-1}FC = C^+FC \quad (3.4-25)$$

这里 V 是对角阵, 对角元是本征值。这些在上一节已经讨论过, 本节进一步强调, 是因为将来有实际的应用。

习 题

3.1 在下列矩阵中, (1) 哪个是正交阵? (2) 哪个是酉阵?

$$A = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} i & i \\ i & i \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$$

3.2 假设 A 、 B 、 C 是非零的方阵, 它们的阶次相同。如果 $AB = AC$, B 和 C 未必相等。试解释之。

3.3 根据分块因子矩阵的乘法规则, 下列方阵的积

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} = ?$$

3.4 求矩阵 A 的逆矩阵 A^{-1}

$$A = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

3.5 如果考虑基矢量 $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$, 证明(3.2-4)式结果不变。

3.6 证明方阵 A 的迹 $\text{tr} A = \sum_i A_{ii}$, 在酉变换之下不变, 即 $\text{tr} A = \text{tr}(U A U^{-1})$, U 为酉阵。

3.7 将 ψ 看成 n 维行矢量, A 是 $m \times n$ 阶方阵, 写出行矢量和方阵乘积的矩阵元表达式。

第四章 近似方法

第二章所讨论的体系都是有精确解的体系。一维势箱中的粒子本身就是单粒子体系，氢原子和类氢离子、谐振子和刚性转子是当作单粒子处理的，然而化学家感兴趣的多数是一个电子以上的多体问题。多电子体系的 \hat{H} 中，要出现电子 i 、 j 之间的排斥位能 $\frac{e^2}{r_{ij}}$ ， r_{ij} 涉及到两个电子的坐标，给变量分离带来了困难，致使薛定谔方程不能精确求解。即使是氢原子，当它处在外电场或外磁场中时，位能不是球对称的。薛定谔方程也不能精确求解。为此，需要用近似方法，通常使用的近似方法有变分法和微扰法。

§ 4.1 变分法

一、变分法大意

已知某一微观体系的 \hat{H} ，如果要求 \hat{H} 的本征函数和本征值，我们先设一个试探函数。假如所设试探函数是合格的，并且对具体体系来说是合理的，那末能量期望值（能量平均值） \bar{E} 可以通过试探函数计算出来。不断变更试探函数，每给一个试探函数，算出一个能量的期望值，按照变分原理，这样的期望值总是大于体系基态真实的能量本征值 E_0 。所以，人们可以不断更换试探函数，使得算出的能量期望值尽可能低，能量期望值越低，它就越接近体系基态的真实能量 E_0 ，相应的试

探函数就越接近体系基态的真实波函数 ψ_0 ，如果所选试探函数就是体系基态真实波函数，算出的能量期望值就是最小的能量本征值 E_0 。

二、变分原理

设 \hat{H} 为体系的哈密顿算符， E_0 为体系基态的能量本征值， ψ 是满足体系边界条件和波函数合格条件的试探函数，则

$$\overline{E} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad (4.1-1)$$

如果 ψ 是归一化的，(4.1-1)式变为

$$\overline{E} = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau \geq E_0$$

证明：令 $\psi_i (i=0, 1, 2, \dots)$ 为 \hat{H} 的本征函数， E_i 是相应的本征值。我们虽然不知道 ψ_i 和 E_i ，但是我们假设它们存在。故有

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i \quad (i=0, 1, 2, \dots) \quad (4.1-2)$$

由 §1.6 可知， $\psi_i (i=0, 1, 2, \dots)$ 形成正交归一完全集合，任一试探函数 ψ 都可向这一完全集合展开

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (4.1-3)$$

式中 c_i 是未知的，但 ψ_i 是归一的。(4.1-3)式代入(4.1-1)式的分子

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \hat{H} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau$$

$$\begin{aligned}
&= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_j c_j \hat{H} \psi_j \right) d\tau \\
&= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau \quad (4.1-4)
\end{aligned}$$

在(4.1-4)式中, 因为 \hat{H} 是线性算符, 故有

$$\hat{H} c_j \psi_j = c_j \hat{H} \psi_j,$$

我们使用两个求和指标 i, j 的理由是: 因为只有积分 $\int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$ 才可以包括积分 $\int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau, \int \psi_2^* \hat{H} \psi_2 d\tau, \int \psi_3^* \hat{H} \psi_3 d\tau, \dots$ 。根据(4.1-2)式,

$$\begin{aligned}
\int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau &= \int \psi_i^* E_j \psi_j d\tau = E_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau \\
&= E_j \delta_{ij} \quad (4.1-5)
\end{aligned}$$

如果 ψ_i 和 $\psi_j (i \neq j)$ 是简并态, 可通过斯密特正交法 (§1.6)构成彼此正交的本征函数, 所以 ψ_i 和 $\psi_j (i \neq j)$ 是简并态时仍可假设它们是正交的。(4.1-5)式代入(4.1-4)式, 对于给定的 i 来说, 只有 $j=i$ 的项出现, 故将双重求和简化为单重求和

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^* c_i E_i \quad (4.1-6)$$

类似的, (4.1-1)式的分母可简化为

$$\int \psi^* \psi d\tau = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \sum_i c_i^* c_i \quad (4.1-7)$$

现在证明 \bar{E} 总不可能低于 E_1 , 将(4.1-6)式和(4.1-7)式代入(4.1-1)式, 然后考虑 $\bar{E} - E_1$ 。

$$\begin{aligned}
\bar{E} - E_0 &= \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i}{\sum_i c_i^* c_i} - E_0 \\
&= \frac{\sum_i c_i^* c_i E_i - \sum_i c_i^* c_i E_0}{\sum_i c_i^* c_i} \\
&= \frac{\sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0)}{\sum_i c_i^* c_i} \quad (4.1-8)
\end{aligned}$$

因为 E_0 是体系最低的能量本征值, 所以 $E_i - E_0 \geq 0$ 。如果 $c_i = 0$, 则 $c_i^* c_i = 0$; 如果 $c_i \neq 0$, $c_i^* c_i > 0$ 。所有的 c_i 如果都是 0, 这就相当于取试探函数 ψ 为 0, 这不是我们要取的试探函数, 因此 (4.1-8) 式的分母大于 0, 分子不小于 0。改变 c_i , 相当于改变试探函数, 因此对任何试探函数 ψ 来说, $\bar{E} - E_0$ 不小于 0, 也就是 \bar{E} 不低于 E_0 。为了使 $\bar{E} - E_0 = 0$, 必须要求 (4.1-8) 式分子的每个求和项是 0, 因此, 要求每个求和项中, 或者 $c_i^* c_i = 0$, 或者 $E_i = E_0$ 。这说明, 如果 $E_i \neq E_0$, 则要求 $c_i = 0$, 这样, (4.1-3) 式中出现的 ψ_i 都是本征值为 E_0 的本征函数, 它们的线性组合 ψ , 仍然是 \hat{H} 的本征函数, 并具有相同的本征值 E_0 。如果 ψ 不是 \hat{H} 的最小本征值 E_0 的本征函数, 由这样的 ψ 算出的 \bar{E} 大于 E_0 。

三、线性变分法

应用变分原理来处理化学问题时, 首先要选择一个变分函数 (试探函数), 选择的变分函数是不是一定接近体系基态波函数呢? 一般地说, 事先是难以预料的。实际上, 我们可以选

择满足合格条件的一种类型的函数，其中含有一个或几个可调节的参数。最常用的方法就是将变分函数 ψ 表示成其他函数 ϕ_i 的线性组合

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^n c_i\phi_i \quad (4.1-9)$$

式中可调节的参数 $c_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 称为线性组合系数。如果 $\phi_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 代表原子轨道， ψ 代表分子轨道，这样构成的分子轨道称为原子轨道线性组合(LCAO)的分子轨道(MO)。(4.1-9)式代入(4.1-1)式

$$\bar{E} = \frac{\int \sum_{i=1}^n (c_i\phi_i)^* \hat{H} \sum_{j=1}^n c_j\phi_j d\tau}{\int \sum_{i=1}^n (c_i\phi_i)^* \sum_{j=1}^n c_j\phi_j d\tau} \quad (4.1-10)$$

显然 $\bar{E} = \bar{E}(c_1, c_2, \cdots, c_n)$ ，令 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$ ， $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$

$$\bar{E} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4.1-11)$$

下面利用改变参数，使 \bar{E} 值最小的方法来选择参数 $c_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 。用 X 和 Y 代表(4.1-11)式的分子和分母，即 $\bar{E} = \frac{X}{Y}$ 。令

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0 (i=1, 2, \cdots, n), \quad \left(\frac{X}{Y}\right)' = \frac{YX' - XY'}{Y^2} = 0,$$

$$X' - \left(\frac{X}{Y}\right)Y' = 0$$

$$X' - EY' = 0 \quad (4.1-12)$$

将 \bar{E} 改为 E ，是因为经过求极值以后， \bar{E} 已成为体系近似能量。假设 $c_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 是实数， $\phi_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 是实函数。

对(4.1-10)式或(4.1-11)式分子和分母的任一系数 c_k 求偏导数, 例如对 c_j 求导

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial c_j} &= \int \phi_1 \hat{H} (c_1 \phi_1 + \cdots + c_n \phi_n) d\tau + \int (c_1 \phi_1 \\ &\quad + \cdots + c_n \phi_n) \hat{H} \phi_1 d\tau \\ \frac{\partial Y}{\partial c_j} &= \int \phi_1 (c_1 \phi_1 + \cdots + c_n \phi_n) d\tau + \int (c_1 \phi_1 \\ &\quad + \cdots + c_n \phi_n) \phi_1 d\tau\end{aligned}$$

对任一系数 c_k 求导, 且将求和指标 j 改为 i , 则对求和没有影响。

$$X' = \sum_{i=1}^n c_i H_{ki} + \sum_{i=1}^n c_i H_{ik} \quad (k=1, 2, \cdots, n) \quad (4.1-13)$$

$$Y' = \sum_{i=1}^n c_i S_{ki} + \sum_{i=1}^n c_i S_{ik} \quad (k=1, 2, \cdots, n) \quad (4.1-14)$$

(4.1-13)式和(4.1-14)式代入(4.1-12)式

$$\begin{aligned}&\sum_{i=1}^n c_i H_{ki} + \sum_{i=1}^n c_i H_{ik} - E \left(\sum_{i=1}^n c_i S_{ki} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^n c_i S_{ik} \right) = 0\end{aligned} \quad (4.1-15)$$

因为 $\phi_i (i=1, 2, \cdots, n)$ 是实函数, 所以 $s_{ki} = s_{ik}$, 又因为 \hat{H} 是厄米算符

$$\begin{aligned}H_{ki} &= \int \phi_k \hat{H} \phi_i d\tau = \int \phi_i \hat{H}^* \phi_k^* d\tau \\ &= \int \phi_i \hat{H} \phi_k d\tau = H_{ik}\end{aligned}$$

因此, (4.1-15)式可写为

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ki} - E_{s_{ki}}) = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (4.1-16)$$

根据(4.1-16)式, 对每个指标 k , 都可得到一个方程式, 这样的方程有 n 个, 称为久期方程。

要使久期方程中的参数 $c_i (i=1, 2, \dots, n)$ 不同时为 0, 则要求久期方程中 $c_i (i=1, 2, \dots, n)$ 的系数组成的行列式为 0, 这样的行列式叫久期行列式。通过解久期行列式, 可以得到 n 个 E_i , 最低的 E_1 接近体系基态能量 E_0 。将任一个 E_i 的值代入久期方程, 并结合归一化条件

$$\int |(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n)|^2 d\tau = 1 \quad (4.1-17)$$

可能求得和那个 E_i 相对应的 c_1, c_2, \dots, c_n , 从而得到和那个 E_i 对应的波函数 ψ_i 。类似的, 由各个 E_i 可求得所有的 $\psi_i (i=1, 2, \dots, n)$, 和最低 E_1 对应的波函数 (正是我们从这一类变分函数中挑选出的最佳波函数), 它接近体系基态波函数 ψ_0 。按照上述方法选择波函数的系数 $c_i (i=1, 2, \dots, n)$, 称为线性变分法。

根据体系的性质, 如果可以猜测到体系的试探函数, 则可用变分法处理。试探函数应该接近体系真实波函数。

四、应用举例

我们仍以一维势箱为例, 假设不知道体系的精确解, 现在用变分法处理。

一维势箱的边界条件是: $x \leq 0$ 和 $x \geq L$ 时, $\psi(x) = 0$ 。能级越高, 波函数节点越多。一般的说, 我们希望求得和最低能量

相对应的波函数。我们猜测, x 在 $0 \rightarrow L$ 之间变化时, $\psi(x)$ 有一个最大值, 因此, $\psi(x)$ 取抛物线型式

$$\psi(x) = ax^2 + bx + c \quad (4.1-18)$$

式中 a, b, c 为常数。 $\psi(x)$ 应该满足边界条件 $x=0, \psi(0)=0, c=0$ 和 $x=L, \psi(L)=0, aL^2 + bL = 0, a = -\frac{b}{L}$

$$\psi(x) = -\frac{b}{L}x^2 + bx = \frac{b}{L}(-x^2 + Lx) \quad (4.1-19)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \\ &= \frac{\left(\frac{b}{L}\right)^2 \left(-\frac{(h/2\pi)^2}{2m}\right) \int_0^L (-x^2 + Lx) \frac{d^2}{dx^2} (-x^2 + Lx) dx}{\left(\frac{b}{L}\right)^2 \int_0^L (-x^2 + Lx)^2 dx} \\ &= -\frac{(h/2\pi)^2}{2m} \frac{\int_0^L (-x^2 + Lx)(-2) dx}{\int_0^L (x^4 - 2Lx^3 + L^2x^2) dx} \\ &= \frac{2(h/2\pi)^2}{2m} \frac{-\frac{1}{3}L^3 + \frac{1}{2}L^3}{\frac{1}{5}L^5 - \frac{2}{4}L^5 + \frac{1}{3}L^5} = \frac{5(h/2\pi)^2}{2mL^2} \\ &= \frac{5(h/2\pi)^2}{4\pi^2 mL^2} = \frac{0.1267h^2}{mL^2} \end{aligned}$$

\bar{E} 中不含可变参数, 故不必求极值。精确值

$$E_0 = \frac{1}{8} \frac{h^2}{mL^2} = \frac{0.125h^2}{mL^2}$$

说明 $\bar{E} > E_0$

§ 4.2 微扰法

按照和时间的关系分,微扰法分为两类:一是和时间无关的微扰理论,可用来处理定态问题,因此也叫定态微扰理论。二是和时间有关的微扰理论,也叫含时微扰理论。例如,在定态之间跃迁的体系可用含时微扰理论处理。

一、运用微扰法的条件

不能精确求解的体系,如果满足下列三个条件,则可用微扰法成功地近似处理。

1. 设有一个体系,已知哈密顿算符 \hat{H} ,薛定谔方程

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (4.2-1)$$

不能精确求解,但是 \hat{H} 却可分解成两部分之和

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}_1 \quad (4.2-2)$$

式中 λ 是小的参数,称为微扰参数。

2. \hat{H}_0 是 \hat{H} 的主要部分,即

$$\hat{H}_0 \gg \lambda\hat{H}_1 \quad (4.2-3)$$

3. 另有一个与上述体系相类似的体系,哈密顿算符恰好就是(4.2-2)式中的 \hat{H}_0 ,薛定谔方程

$$\hat{H}_0\psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\psi_i^{(0)} \quad (4.2-4)$$

可以精确求解。

从上述三个条件看, $\lambda\hat{H}_1$ 对 \hat{H}_0 构成了一种修正或微扰,即哈密顿算符为 \hat{H} 的体系受到一种微扰作用,该体系称为微扰体系。哈密顿算符为 \hat{H}_0 的体系称为未微扰体系。

实际应用时，有时候取 $\lambda = 1$ ，或将体系的某个物理量取作 λ 。例如，He 原子的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4.2-5)$$

式中 r_1 和 r_2 分别是电子 1 和电子 2 到坐标原点的距离， r_{12} 是电子 1、2 之间的距离。从微扰理论考虑，可取前四项为 \hat{H}_0 ， $\lambda \hat{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}}$ ，当 $\lambda = 0$ 时，两个电子在核库仑场中无相互作用； $\lambda = 1$ 时，微扰“接通”。

二、定态微扰理论

我们只讨论一个能级只对应一个波函数的非简并态情况。（4.2-2）式代入（4.2-1）式

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \psi_i = E_i \psi_i \quad (4.2-6)$$

如果 $\lambda = 0$ ，（4.2-6）式中的 ψ_i 和 E_i 就变为（4.2-4）式中的 $\psi_i^{(0)}$ 和 $E_i^{(0)}$ ，微扰 $\lambda \hat{H}_1$ 的作用就是稍微改变了 $\psi_i^{(0)}$ 和 $E_i^{(0)}$ 的值，结果变为 ψ_i 和 E_i 。因此（4.2-6）式中的 ψ_i 和 E_i 也是 λ 的函数，我们把 ψ_i 和 E_i 展开成 λ 的幂级数

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} + \lambda^2 \psi_i^{(2)} + \dots \quad (4.2-7)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (4.2-8)$$

$\psi_i^{(2)}$ ， $\psi_i^{(3)}$ ，…，以及 $E_i^{(1)}$ ， $E_i^{(2)}$ ，…与 λ 无关。 $\psi_i^{(1)}$ ， $\psi_i^{(2)}$ ，…是这样选择的：每个都可以和 $\psi_i^{(0)}$ 正交。

在一级微扰理论中，保留（4.2-7）式和（4.2-8）式前两项

作为 (4.2-6) 式的解, 由此可求得波函数和能量的一级校正 $\psi_i^{(1)}$ 和 $E_i^{(1)}$; 在二级微扰理论中, 保留 (4.2-7) 式和 (4.2-8) 式的前三项作为 (4.2-6) 式的解, 由此可求得能量和波函数的二级校正 $E_i^{(2)}$ 和 $\psi_i^{(2)}$ 。多数物理问题的计算不会超过二级校正, 波函数通常只算到一级校正。

(4.2-7) 式和 (4.2-8) 式代入 (4.2-6) 式

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 \psi_i^{(0)} + \lambda [\hat{H}_0 \psi_i^{(1)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(0)}] + \lambda^2 [\hat{H}_0 \psi_i^{(2)} \\ & + \hat{H}_1 \psi_i^{(1)}] + \lambda^3 [\hat{H}_0 \psi_i^{(3)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(2)}] + \dots \\ = & E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} + \lambda [E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} + E_i^{(0)} \psi_i^{(1)}] \\ & + \lambda^2 [E_i^{(0)} \psi_i^{(2)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(2)} \psi_i^{(0)}] \\ & + \lambda^3 [E_i^{(0)} \psi_i^{(3)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(2)} + E_i^{(2)} \psi_i^{(1)} \\ & + E_i^{(3)} \psi_i^{(0)}] + \dots \end{aligned} \quad (4.2-9)$$

对于任意小的 λ , (4.2-9) 式都成立, 因此等式两边, λ 同次幂的系数相等。

$$\hat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (4.2-10)$$

$$(\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(1)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} = E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \quad (4.2-11)$$

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(2)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(1)} = E_i^{(2)} \psi_i^{(0)} \\ & + E_i^{(1)} \psi_i^{(1)} \end{aligned} \quad (4.2-12)$$

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(3)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(2)} = E_i^{(3)} \psi_i^{(0)} \\ & + E_i^{(2)} \psi_i^{(1)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(2)} \end{aligned} \quad (4.2-13)$$

⋮

用 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘 (4.2-11) 式, 并对整个空间积分

$$\int \psi_i^{(0)*} (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(1)} d\tau + \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau$$

$$= E_i^{(1)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \quad (4.2-14)$$

\hat{H}_0 是厄米算符, $\psi_i^{(0)}$ 是 \hat{H}_0 的本征函数, $\psi_i^{(0)}$ ($i=1, 2, 3, \dots$) 形成正交归一完全集合。因此

$$\begin{aligned} & \int \psi_i^{(0)*} (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(1)} d\tau \\ &= \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_0 \psi_i^{(1)} d\tau - E_i^{(0)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(1)} d\tau \\ &= \int \psi_i^{(1)} (\hat{H}_0^* \psi_i^{(0)*}) d\tau - E_i^{(0)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(1)} d\tau \\ &= E_i^{(0)} \int \psi_i^{(1)} \psi_i^{(0)*} d\tau - E_i^{(0)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(1)} d\tau \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.2-15)$$

(4.2-15) 式代入 (4.2-14) 式,

$$E_i^{(1)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau \quad (4.2-16)$$

说明能量的一级校正, 正是微扰 \hat{H}_1 在零级波函数下的能量平均值。

为了得到能量的二级校正, 同样的用 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘 (4.2-12) 式, 并对整个空间积分

$$\begin{aligned} & \int \psi_i^{(0)*} (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(2)} d\tau + \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(1)} d\tau \\ &= E_i^{(2)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau + E_i^{(1)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(1)} d\tau \end{aligned} \quad (4.2-17)$$

利用 $\psi_i^{(0)}$ ($i=1, 2, \dots$) 是厄米算符 \hat{H}_0 的本征函数, 同样可以证明

$$\int \psi_i^{(0)*} (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \psi_i^{(2)} d\tau = 0 \quad (4.2-18)$$

(4.2-18) 式代入 (4.2-17) 式, 并且注意到 $\psi_i^{(1)}$ 和 $\psi_i^{(0)}$ 是正

交的

$$E_i^{(2)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(1)} d\tau \quad (4.2-19)$$

根据类似的步骤，可以得到

$$E_i^{(3)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(2)} d\tau \quad (4.2-20)$$

$$E_i^{(n)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(n-1)} d\tau \quad (4.2-21)$$

因为 $\psi_i^{(0)} (i=1, 2, \dots)$ 形成正交归一完全集合，我们将 $\psi_i^{(1)}$ 向这一集合展开

$$\psi_i^{(1)} = \sum_j' a_{ij} \psi_j^{(0)} \quad (4.2-22)$$

式中 a_{ij} 是展开系数。求和号上的一撇代表 $j \neq i$ ，原因是要保证 $\psi_i^{(1)}$ 与 $\psi_i^{(0)}$ 正交，当 $j \neq i$ 时

$$\begin{aligned} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(1)} d\tau &= \int \psi_i^{(0)*} \left(\sum_j' a_{ij} \psi_j^{(0)} \right) d\tau \\ &= \sum_j' a_{ij} \int \psi_i^{(0)*} \psi_j^{(0)} d\tau = 0 \end{aligned}$$

(4.2-22) 式代入 (4.2-11) 式，则

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 - E_i^{(0)}) \sum_j' a_{ij} \psi_j^{(0)} + \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} &= E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \\ \sum_j' a_{ij} (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \psi_j^{(0)} &= -\hat{H}_1 \psi_i^{(0)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (4.2-23)$$

用 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘 (4.2-23) 式，并对整个空间积分

$$\sum_j' a_{ij} (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \int \psi_i^{(0)*} \psi_j^{(0)} d\tau$$

$$= - \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau + E_i^{(1)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \quad (4.2-24)$$

(4.2-24)式左边积分为0，故

$$E_i^{(1)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau \quad (4.2-25)$$

这正是(4.2-16)式。

下面求波函数的一级校正 $\psi_i^{(1)}$ 。

将(4.2-23)式展开

$$\begin{aligned} & a_{i1} (E_1^{(0)} - E_i^{(0)}) \psi_1^{(0)} + a_{i2} (E_2^{(0)} - E_i^{(0)}) \psi_2^{(0)} \\ & + a_{i3} (E_3^{(0)} - E_i^{(0)}) \psi_3^{(0)} + \dots \\ & = - \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} + E_i^{(1)} \psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (4.2-26)$$

在展开式(4.2-26)式中， i 一定不是 j 取过的那些数，我们用 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘(4.2-26)式，并对整个空间积分

$$\begin{aligned} & a_{i1} (E_1^{(0)} - E_i^{(0)}) \int \psi_i^{(0)*} \psi_1^{(0)} d\tau + a_{i2} (E_2^{(0)} - E_i^{(0)}) \int \psi_i^{(0)*} \psi_2^{(0)} d\tau + a_{i3} (E_3^{(0)} - E_i^{(0)}) \int \psi_i^{(0)*} \psi_3^{(0)} d\tau + \dots \\ & = - \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau + E_i^{(1)} \int \psi_i^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad (4.2-27)$$

因为 $\psi_i^{(0)} (i=1, 2, \dots)$ 是正交归一的，故有

$$a_{i1} = - \frac{\int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_1^{(0)} d\tau}{E_1^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (i \neq 1) \quad (4.2-28)$$

类似的，若用 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘(4.2-26)式，并对整个空间积分，则得到

$$a_{i2} = - \frac{\int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (i \neq 2) \quad (4.2-29)$$

在(4.2-23)式的展开式中, j 不可取 i , 用任一个 $\psi_i^{(0)*}$ 左乘(4.2-23)式的展开式, 并对整个空间积分, 则得到

$$a_{i1} = - \frac{\int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (i \neq j) \quad (4.2-30)$$

(4.2-30)式代入(4.2-22)式

$$\begin{aligned} \psi_i^{(1)} &= - \sum_j' \frac{\int \psi_j^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \\ &= \sum_j' \frac{(\hat{H}_1)_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \end{aligned} \quad (4.2-31)$$

式中, $(\hat{H}_1)_{ji} = \int \psi_j^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau$

总之, 由一级微扰理论得到的结果如下:

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} = E_i^{(0)} + \lambda \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau \\ &= E_i^{(0)} + \lambda (\hat{H}_1)_{ii} \end{aligned} \quad (4.2-32)$$

$$\psi_i = \psi_i^{(0)} + \lambda \psi_i^{(1)} = \psi_i^{(0)} + \lambda \sum_j' \frac{(\hat{H}_1)_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \quad (4.2-33)$$

如果能级发生简并, 即 $i \neq j$ 时, $E_i^{(0)} = E_j^{(0)}$, 此时(4.2-33)式没有意义, 所以(4.2-33)式对简并态不适用。

将(4.2-31)式代入(4.2-19)式, 注意到 $(\hat{H}_1)_{ii}$ 是数值

$$E_i^{(2)} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \left(\sum_j' \frac{(\hat{H}_1)_{ji}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \right) d\tau$$

$$= \sum_j' \frac{(\hat{H}_1)_{ji} (\hat{H}_1)_{ij}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (4.2-34)$$

由于 \hat{H} 是厄米算符，因此 \hat{H}_1 也是厄米算符。

$$\begin{aligned} (\hat{H}_1)_{ji} &= \int \psi_j^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_i^{(0)} d\tau = \int \psi_i^{(0)} \hat{H}_1^* \psi_j^{(0)*} d\tau \\ &= \left(\int \psi_i^{(0)*} \hat{H}_1 \psi_j^{(0)} d\tau \right)^* = (\hat{H}_1)_{ij}^* \end{aligned} \quad (4.2-35)$$

(4.2-35) 试代入 (4.2-34) 式

$$E_i^{(2)} = \sum_j' \frac{|(\hat{H}_1)_{ji}|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (4.2-36)$$

对于二级以上的微扰，计算较复杂，人们希望用低级微扰法处理实际体系。如果 (4.2-33) 式右边第二项远远小于第一项 $\psi_i^{(0)}$ ，说明 ψ_i 已经是一个很好的近似，只要用低级微扰法就可以了。根据 (4.2-33) 式，如果

$$|(\hat{H}_1)_{ji}| \ll \text{能级间隔 } |E_i^{(0)} - E_j^{(0)}| \quad (4.2-37)$$

则适合用微扰法处理。

三、应用举例

现在利用和时间无关的微扰理论计算氢原子基态的能量。

我们取 (4.2-5) 式的前四项为 \hat{H}_0 ， $\hat{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}}$ ， $\lambda = 1$ 。根据对氢原子和类氢离子的讨论，可以知道，未微扰体系的薛定谔方程

$$\hat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}$$

可以精确求解。每个电子的基态波函数恰好是类氢离子的基态

波函数。电子 1 和电子 2 的基态波函数分别为

$$\psi_1^{(0)} = \left(\frac{Z^3}{\pi r_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho_1}{2}\right), \quad \rho_1 = \frac{2Zr_1}{r_0}$$

$$\psi_2^{(0)} = \left(\frac{Z^3}{\pi r_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho_2}{2}\right), \quad \rho_2 = \frac{2Zr_2}{r_0}$$

未微扰体系的基态波函数

$$\psi^{(0)} = \psi_1^{(0)} \psi_2^{(0)} = \frac{Z^3}{\pi r_0^3} \exp\left(-\frac{\rho_1}{2}\right) \exp\left(-\frac{\rho_2}{2}\right) \quad (4.2-38)$$

未微扰体系的基态能量

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= 2(Z)^2 E_H = 2 \times 4 \times (-13.6) \\ &= -108.8 \text{ eV} \end{aligned} \quad (4.2-39)$$

积分取的体积元

$$\begin{aligned} d\tau &= d\tau_1 d\tau_2 = (r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1) \\ &\quad \cdot (r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2) \\ &= \frac{r_0^5}{2^5 Z^5} (\rho_1^2 \sin \theta_1 d\rho_1 d\theta_1 d\phi_1) \\ &\quad \cdot (\rho_2^2 \sin \theta_2 d\rho_2 d\theta_2 d\phi_2) \end{aligned} \quad (4.2-40)$$

$$\begin{aligned} \text{令} \quad \rho_{12} &= \frac{2Zr_{12}}{r_0} \\ \frac{e^2}{r_{12}} &= \frac{2Ze^2}{\rho_{12}r_0} \end{aligned} \quad (4.2-41)$$

将(4.2-38)式、(4.2-40)式和(4.2-41)式代入(4.2-16)式

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int \psi^{(0)*} \hat{H}_1 \psi^{(0)} d\tau \\ &= \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 r_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\exp(-\rho_1 - \rho_2)}{\rho_{12}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times (\rho_1^2 \sin \theta_1 d\rho_1 d\theta_1 d\phi_1) \\ & \times (\rho_2^2 \sin \theta_2 d\rho_2 d\theta_2 d\phi_2) \end{aligned} \quad (4.2-42)$$

上述积分已经算出〔注〕

$$E^{(1)} = -\frac{5}{4} ZH_H \quad (4.2-43)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{计算}} &= -108.8 - \frac{5}{4}(2)(-13.6) \\ &= -74.8 \text{ eV} \end{aligned} \quad (4.2-44)$$

$E_{\text{实验}} = -79.0 \text{ eV}$, 和实验值比较, $E_{\text{计算}}$ 的误差是 5.3%.

习 题

4.1 如果变分法的试探函数就是体系真实波函数 $\psi^{(0)}$, 证明平均能量 \bar{E} 就是 $\psi^{(0)}$ 状态的能量本征值 $E^{(0)}$.

$$\begin{aligned} 4.2 \text{ 证明 } E^{(1)} &= \int \psi^{(1)*} \hat{H}_1 \psi^{(2)} d\tau - E^{(2)} \int \psi^{(1)*} \psi^{(1)} d\tau \\ &= E^{(1)} \int \psi^{(1)*} \psi^{(2)} d\tau. \end{aligned}$$

4.3 电子在单位长度的一维势箱中运动, 假设试探函数 $\psi = N x^a (1 - x^2)$, a 是参数, N 是归一化因子. 用变分法计算电子的最低能量 ($\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$).

4.4 试证明折合质量为 μ 、位能为 $\frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2$ 的谐振子, 微扰 ($\hat{H}_1 = ax^3$ (a 为小的参数)) 对基态 ($n = 0$) 能量的一级校正没有贡献。

注: 见 L. 泡令, E. B. 威耳孙著, 陈洪生译《量子力学导论》, 科学出版社, 1964年, P414

第五章 多电子原子

§5.1 氢原子和中心力场近似

在原子、分子结构中，为了简化哈密顿算符的形式，常常采用原子单位(a.u.)。令

$$1 \text{ 原子单位长度} = r_0 = \frac{(\hbar/2\pi)^2}{m_e e^2}$$

$$1 \text{ 原子单位电量} = e$$

$$1 \text{ 原子单位质量} = m_e$$

$$1 \text{ 原子单位能量} = \frac{e^2}{r_0} = 27.210 \text{ eV}$$

因为 $m_e = 1$, $e = 1$, $\frac{(\hbar/2\pi)^2}{m_e e^2} = 1$, 所以 $(\hbar/2\pi)^2 = 1$ 。表5.1列出了能量原子单位(哈崔)和其他能量单位的换算关系。

表5.1 能量单位的换算关系

	hartree	eV	erg	Kcal mol ⁻¹
1hartree	1	27.21	4.359×10^{-11}	6.275×10^2
1eV	3.675×10^{-2}	1	1.602×10^{-12}	23.06
1cm ⁻¹	4.556×10^{-5}	1.239×10^{-4}	1.986×10^{-16}	2.859×10^{-3}
1erg	2.294×10^{10}	6.242×10^{11}	1	1.439×10^{13}
1Kcalmole ⁻¹	1.594×10^{-3}	4.336×10^2	6.947×10^{-14}	1

注: 1cal = 4.184j, 1erg = 10⁻⁷j

在多电子原子中，如果不考虑电子运动的相对论效应、自旋——轨道耦合以及核自旋和电子轨道角动量之间的耦合。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.1-1)$$

(5.1-1) 式右边第三项的 r_{ij} 代表电子 i 、 j 之间的距离。要乘 $\frac{1}{2}$ 的原因是：如按求和指标计算电子 1、2 之间的排斥能，

$\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{21}}$, $r_{12} = r_{21}$, 电子 1 对电子 2 的排斥能等于电子 2 对电子 1 的排斥能，故要乘 $\frac{1}{2}$ 。 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}}$ 也可用 $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ 代替，求和

指标 $i < j$ 的意思是：先对所有的 j 求和，对于每个 j 值，再对小于 j 的所有 i 求和。结果，每两个电子之间的排斥作用只计算了一次。多电子原子薛定谔方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.1-2)$$

如果不考虑电子自旋， $\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$, $|\psi|^2 d\tau = |\psi|^2 dr_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$, 代表电子 1 出现在 $d\tau_1$, 电子 2 出现在 $d\tau_2$, ..., 电子 n 出现在 $d\tau_n$ 中的几率。

由于 r_{ij} 和两个电子坐标有关，(5.1-2) 式不能作变量分离，必须用近似方法处理。我们按照独立电子模型(轨道近似)考虑，即每个电子，不受其他电子的作用，独立地绕核运动。

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{z}{r_i} \quad (5.1-3)$$

$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i}$, \hat{h}_i 是单电子哈密顿算符。

$$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{h}_i \quad (5.1-4)$$

$$\hat{H}^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (5.1-5)$$

用分离变量法解 (5.1-5) 式时, 得到

$$\hat{h}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (5.1-6)$$

ψ_i 是类氢轨道,

$$\psi^0 = \prod_{i=1}^n \psi_i(r_i) \quad (5.1-7)$$

$$E^0 = \sum E_i \quad (5.1-8)$$

实际上, 电子之间的排斥作用不可忽略, ψ^0 、 E^0 误差较大, 然而, 从 ψ^0 出发, 采用其他近似方法, 可以获得较好的结果。

下面讨论氦原子基态。氦原子的

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (5.1-9)$$

按照轨道近似

$$\begin{aligned} \psi^0 &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-Zr_1) \cdot \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-Zr_2) \\ &= \frac{Z^3}{\pi} \exp(-Zr_1) \exp(-Zr_2) \end{aligned} \quad (5.1-10)$$

$$E_0 = -13.6 \frac{Z^2}{1^2} - 13.6 \frac{Z^2}{1^2} = -108.8 \text{ eV}, E_{\text{实验}} = -78.986 \text{ eV},$$

说明忽略了电子之间的排斥作用, 将产生较大的能量误差。我们将用 ψ^0 和 \hat{H} 来改进能量计算值。

$$\begin{aligned} E_1 &= \int \psi^0 \hat{H} \psi^0 d\tau = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int \exp(-Zr_1) \\ &\quad \cdot \exp(-Zr_2) \left[-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \Big] \exp(-zr_1) \exp(-zr_2) dr_1 dr_2 \\
& = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 \quad (5.1-11)
\end{aligned}$$

将 \mathcal{V} 改作球极坐标表达试

$$\begin{aligned}
I_1 &= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 \int \exp(-2zr_2) r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \\
&\quad \cdot \int \exp(-zr_1) \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \right. \\
&\quad \cdot \left. \left(r_1^2 \frac{\partial \exp(-zr_1)}{\partial r_1} \right) \right] r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 \\
&= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 (4\pi)^2 \int_0^\infty r_2^2 \exp(-2zr_2) dr_2 \\
&\quad \cdot \int_0^\infty \exp(-zr_1) \left[-\frac{1}{2} (-2zr_1 + z^2 r_1^2) \right] \\
&\quad \cdot \exp(-zr_1) dr_1
\end{aligned}$$

根据积分公式 $\int_0^\infty r^n \exp(-ar) dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$

$$\begin{aligned}
I_1 &= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 (4\pi)^2 \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{2!}{(2z)^3} \\
&\quad \cdot \left[-\frac{2z}{(2z)^2} + \frac{z^2 2!}{(2z)^3} \right] = -\frac{z^2}{2} = I_1 \\
I_3 &= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 \int \exp(-zr_1) \exp(-zr_2) \left(-\frac{2}{r_1}\right) \\
&\quad \cdot \exp(-zr_1) \exp(-zr_2) r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 \\
&\quad \cdot r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \\
&= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 (4\pi)^2 (-2) \int_0^\infty \frac{1}{r_1} r_1^2 \exp(-2zr_1) dr_1 \\
&\quad \cdot \int_0^\infty r_2^2 \exp(-2zr_2) dr_2
\end{aligned}$$

$$= -32z^6 \frac{1}{(2z)^2} - \frac{2!}{(2z)^3} = -2z = I_1$$

$$\begin{aligned} I_5 &= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty r_1^2 \exp(-2zr_1) dr_1 \\ &\quad \cdot \int_0^\infty r_2^2 \exp(-2zr_2) dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \\ &\quad \cdot \int_0^\pi \frac{\sin \theta_2}{r_{12}} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \quad (5.1-12) \end{aligned}$$

设 r_1 、 r_2 之间夹角为 θ ， $r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta$ ，如果极轴选在 r_1 方向，则 $\theta = \theta_2$

$$\begin{aligned} &\int_0^\pi \sin \theta_2 (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2)^{-\frac{1}{2}} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \\ &= 2\pi \left[\frac{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2)^{\frac{1}{2}}}{-\frac{1}{2}(2r_1r_2)} \right]_0^\pi \\ &= 2\pi \left[\frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1r_2} \right] \quad (5.1-13) \end{aligned}$$

$|r_1 - r_2| = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2)^{\frac{1}{2}}$ ，平方根取正值，当 $r_1 > r_2$ 时， $|r_1 - r_2| = r_1 - r_2$ ， $(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2| = 2r_2$ ；当 $r_1 < r_2$ 时， $|r_1 - r_2| = r_2 - r_1$ ， $(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2| = 2r_1$ 。(5.1-13)式代入(5.1-12)式

$$\begin{aligned} I_5 &= \left(\frac{z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty r_1^2 \exp(-2zr_1) dr_1 \\ &\quad \cdot \int_0^\infty 2\pi r_2^2 \left[\frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1r_2} \right] \\ &\quad \cdot \exp(-2zr_2) dr_2 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \quad (5.1-14) \end{aligned}$$

利用积分表，首先对 r_2 积分

$$I_5 = z^6 (16) \int_0^\infty r_1 \exp(-2zr_1) dr_1 \left\{ \int_1^r r_2^2 \exp \right.$$

$$\begin{aligned}
& \cdot (-2zr_2) dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} r_1 r_2 \exp(-2zr_2) [r_2] \\
& = z^6 (16) \int_0^{\infty} r_1 \exp(-2zr_1) dr_1 \\
& \cdot \left\{ \left[\frac{\exp(-2zr_2)}{(2z)^3} (-4z^2 r_2^2 - 4zr_2 - 2) \right]_{r_1}^{r_2} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\exp(-2zr_2)}{(2z)^2} (-2zr_2 - 1) r_1 \right\}_{r_1}^{\infty} \\
& = z^6 (16) \int_0^{\infty} r_1 \exp(-2zr_1) dr_1 \\
& \cdot \left[\exp(-2zr_1) \left(-\frac{2zr_1 - 2}{8z^3} \right) + \frac{2}{8z^3} \right] \\
& = 2z^3 \int_0^{\infty} \exp(-2zr_1) [\exp(-2zr_1) \\
& \quad \cdot (-2zr_1^2 - 2r_1) + 2r_1] dr_1 \\
& = 2z^3 \left[\frac{-4z}{(4z)^3} - \frac{2}{(4z)^2} + \frac{2}{(2z)^2} \right] \\
& = \frac{5}{8} z
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_1 &= I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 \\
&= \frac{z^2}{2} \times 2 - 2z \times 2 + \frac{5}{8} z = z^2 - \frac{27z}{8} \quad (5.1-15)
\end{aligned}$$

$E_1 = z^2 - \frac{27}{8} \times 2 = -2.75 \text{ hartree} = -74.828 \text{ eV}$, 比 E° 已经有了很大改进, 和 $E_{\text{实验}}$ 比较, 还不理想, 采取中心力场近似, 可以得到更好的结果。

在多电子原子中, 为了建立任意一个电子 i 的单电子薛定谔方程, 中心力场近似的基本出发点是: 用球对称函数 $U_i(r_i)$ 代替下列排斥能

$$\begin{aligned}
U_i(r_i) &= \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \\
& \quad (j \neq i)
\end{aligned} \quad (5.1-16)$$

因此, 单电子薛定谔方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{z}{r_1} + U_1(r_1) \right] \psi_1(r_1) = E_1 \psi_1(r_1) \quad (5.1-17)$$

用分离变量法解 (5.1-17) 式时, $V_1(r_1) = -\frac{z}{r_1} + U_1(r_1)$ 出现在 R 方程中, Θ 、 Φ 方程和类氢离子相同, 角度波函数和类氢离子相同, 径向波函数和 $V_1(r_1)$ 的形式有关。采用屏蔽常数法, 径向波函数也和类氢离子相似。令 $u_1(r_1) = \frac{\sigma_1}{r_1}$

$$\begin{aligned} V_1(r_1) &= -\frac{z}{r_1} + \frac{\sigma_1}{r_1} = -\frac{(z - \sigma_1)}{r_1} \\ &= -\frac{z^*}{r_1} \end{aligned} \quad (5.1-18)$$

σ_1 起着抵消或屏蔽部分核电荷的作用。 σ_1 称为电子 i 的屏蔽常数。当其他电子的状态、数目固定时, σ_1 和电子 i 的 n, l 有关。 z^* 称为有效核电荷。将类氢离子波函数和能量公式中的 z 换作 z^* , 就得到多电子原子中任一电子的波函数 (原子轨道) 和能量公式

$$E_{n,l}^{(i)} = -13.6 \frac{z^{*2}}{n^2} \text{ eV} \quad (5.1-19)$$

$$E = \sum E_{n,l}^{(i)} \quad (5.1-20)$$

Z^* 可以从变分法或实验方法求得。对于氦, 如果取 (5.1-10) 式的 ψ^0 为试探函数, z 为变分参数, 对 (5.1-15) 式求极值

$$\frac{dE_1}{dz} = 2z - \frac{27}{8} = 0, z^* = \frac{27}{16}, \sigma = 2 - \frac{27}{16} = \frac{5}{16} Z^* \text{ 代入 (5.1-15) 式或 (5.1-19) 式至 (5.1-20) 式, 得到 } E = -2.848 \text{ hartree}$$

$$= -77.494 \text{ eV}$$

按照中心力场近似和有效核电荷考虑, 多电子原子的原子轨道和类氢原子相似。在多电子原子中, 当考虑的电子运动到核附近时, $z^* = z$, 原子轨道径向波函数的性质象 r^l ; 当考虑的电子离核很远时, $z^* = 1$, R 接近 $\exp(-Br)$ (见 § 2.3)。斯来特提出, 当 r 大时, 径向波函数可用简单代数式表示

$$R_{n,l}(r) = N r^{(n^*-1)} \exp(-\xi r) \quad (5.1-21)$$

N 是归一化常数, n^* 称为有效主量子数, n^* 和主量子数 n 的对应关系如下

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

参数 $\xi = \frac{z - \sigma}{n^*}$ 。斯来特轨道 (STO'S) 的一般形式

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (5.1-22)$$

使用斯来特轨道, 容易作微分、积分运算, 但是 $R_{n,l}(r)$ 没有节点, l, m 相同而 n 不同的斯来特轨道不能正交, 必须造一组正交的斯来特轨道。

§ 5.2 电子自旋

实验表明, 原子中的电子, 即使处于 s 态 (没有轨道角动量), 也存在固有的角动量。我们用电子自旋的说法来承认电子存在固有角动量 (也叫自旋角动量), 然而电子并非真的绕自己的对称轴旋转, 利用自旋来想象电子具有自旋角动量, 仅仅是

一种方便。

为了用量子力学处理自旋，自然要寻找自旋算符，但自旋是一种量子力学现象，在经典力学中没有对应的力学量。我们不妨假设，自旋角动量和轨道角动量可以按同样方式处理，和 $\hat{M}^2, \hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 相对应的自旋算符是 $\hat{s}^2, \hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$ ，假设这些自旋算符和轨道角动量算符遵循相同的对易规则，则

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i(\hbar/2\pi)\hat{s}_z, [\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i(\hbar/2\pi)\hat{s}_x, [\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i(\hbar/2\pi)\hat{s}_y \quad (5.2-1)$$

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_x] = [\hat{s}^2, \hat{s}_y] = [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0 \quad (5.2-2)$$

轨道角动量算符和自旋角动量算符不同，轨道角动量算符有许多可能的本征态，单电子的自旋算符只可能有两个本征态，在轨道角动量中，对一定的 l ， m 可从 $-l$ 取到 l ，共 $2l+1$ 个值， l, m 都是整数。在自旋角动量中，我们让自旋量子数 s 和 l 对应，自旋磁量子数 m_s 和 m 对应， s 和 m_s 的关系与 l 和 m 的关系相同。为了和实验一致， s 只能取 $\frac{1}{2}$ ，因此 $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ，说明单个电子自旋有两个本征状态。假设 $\eta(s)$ 是自旋函数，括号中 s 是自旋坐标， $\eta(s)$ 是 \hat{s}^2 和 \hat{s}_z 的共同本征函数，和(2.4-15)式、(2.4-13)式类似

$$\hat{s}^2\eta(s) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)(\hbar/2\pi)^2\eta(s) = \frac{3}{4}(\hbar/2\pi)^2\eta(s) \quad (5.2-3)$$

$$\hat{s}_z\eta(s) = \pm \frac{1}{2}(\hbar/2\pi)\eta(s) \quad (5.2-4)$$

假设两个本征函数是 $\alpha(s)$ 和 $\beta(s)$ ，(5.2-3)式和(5.2-4)式分别可以写为

$$\hat{s}^2\alpha(s) = \frac{3}{4}(h/2\pi)^2\alpha(s), \quad \hat{s}^2\beta(s) = \frac{3}{4}(h/2\pi)^2\beta(s) \quad (5.2-5)$$

$$\hat{s}_z\alpha(s) = \frac{1}{2}(h/2\pi)\alpha(s), \quad \hat{s}_z\beta(s) = -\frac{1}{2}(h/2\pi)\beta(s) \quad (5.2-6)$$

和其他本征函数一样，自旋函数必须遵循下列正交、归一条件

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(s)\alpha(s)ds &= \int \beta^*(s)\beta(s)ds = 1 \\ \int \alpha^*(s)\beta(s)ds &= \int \beta^*(s)\alpha(s)ds = 0 \end{aligned} \quad (5.2-7)$$

原子轨道和指定的自旋波函数结合，得到完整的波函数，被称为自旋轨道。例如，氢原子基态有两个自旋轨道 $\psi_{1s}(1)\alpha(1)$ 和 $\psi_{1s}(1)\beta(1)$ ，每个1分别代表电子1的空间坐标和自旋坐标。空间坐标和自旋坐标无关，自旋轨道还是薛定谔方程的解。考虑自旋，类氢原子的能量简并度是 $2n^2$ 。

氢原子 $1s$ 轨道没有轨道角动量和轨道磁矩， $2p$ 轨道却有轨道角动量和轨道磁矩， $1s$ 电子跃迁到 $2p$ 轨道时，在轨道磁矩的磁场作用下，电子有两种可能的自旋状态 α 和 β ，相对磁场，电子自旋磁矩有两种取向，出现两个作用能级，在分辨率高的光谱仪中，得到的谱线不是一条而是两条。碱金属原子也有类似现象。

§ 5.3 行列式波函数

考虑两个等同粒子(例如氢原子中两个电子)组成的体系，由于粒子是不可区分的，根据波函数的物理意义，当交换两个粒子的位置时，不会改变 $|\psi|^2$ 的值。如果 1 和 2 分别代表粒子

1、2 的空间坐标和自旋坐标, $|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$, 因此 $\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$. 如果引进交换算符 \hat{P}_{12} , 它的作用是交换粒子 1、2 的空间坐标和自旋坐标, $\hat{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(1,2)$, $\hat{P}_{12} \cdot \psi(1,2) = -\psi(1,2)$. 交换两个粒子的坐标, 如果波函数不变, 则该波函数称为对称的波函数; 反之, 交换两个粒子的坐标, 如果波函数改变符号, 该波函数则称为反对称波函数. 实验表明, 自旋是整数或零的一些粒子组成的体系, 波函数必须是对称的. 我们感兴趣的则是: 自旋半整数的一些粒子(电子、质子、中子等自旋是 $\frac{1}{2}$)组成的体系, 当交换任意两个粒子的坐标时, 波函数必须是反对称的. 这就是保里不相容原理的一般叙述.

按照自旋轨道, 氢原子基态有四个可能的乘积函数

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) \\ \psi_2 &= 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \\ \psi_3 &= 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \\ \psi_4 &= 1s(1)\beta(1)1s(2)\beta(2)\end{aligned}\tag{5.3-1}$$

这里 $1s = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi r)$, 对于氢原子基态, $\xi = \frac{Z - \sigma}{n^*} = \frac{2 - \frac{5}{16}}{1} = 1.6875$. (5.3-1)式的四个函数都不满足保里原理, 例如 $\hat{P}_{12}\psi_1 = 1s(2)\alpha(2)1s(1)\alpha(1) = \psi_1$. 根据中心力场近似和屏蔽常数方法, ψ_2 和 ψ_3 都是氢原子薛定谔方程的解, ψ_2, ψ_3 的线性组合也是氢原子薛定谔方程的解.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$$

$$\begin{aligned}
& -1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] \\
& = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]]
\end{aligned}
\quad (5.3-2)$$

$1s(1)1s(2)$ 是对称的, $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ 是反对称的, 因而 ψ 是反对称的。这儿 ψ 虽然包含了自旋, 但不会影响能量。

$$\begin{aligned}
E &= \frac{1}{2} \iint 1s^*(1)1s^*(2)[\alpha(1)\beta(2) \\
&\quad - \beta(1)\alpha(2)]^* \hat{H} 1s(1)1s(2) \\
&\quad \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] dr ds \\
&= \int 1s^*(1)1s^*(2) \hat{H} 1s(1)1s(2) dr \\
&\quad \cdot \frac{1}{2} \int [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* \\
&\quad \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] ds \\
&= I_r \cdot I_s
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_s &= \frac{1}{2} \left[\int \alpha^*(1)\alpha(1) ds_1 \int \beta^*(2)\beta(2) ds_2 \right. \\
&\quad - \int \alpha^*(1)\beta(1) ds_1 \int \beta^*(2)\alpha(2) ds_2 \\
&\quad - \int \alpha^*(2)\beta(2) ds_2 \int \beta^*(1)\alpha(1) ds_1 \\
&\quad \left. + \int \alpha^*(2)\alpha(2) ds_2 \int \beta^*(1)\beta(1) ds_1 \right] = 1
\end{aligned}$$

因此, $E = I_r$, 根据 (5.1-19) 式和 (5.1-20) 式, $E = -77.494$ eV. (5.3-2) 式写成行列式形式如下

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (5.3-3)$$

ϕ_1 、 ϕ_2 代表自旋轨道 1 和 2，括号中的 1 或 2 代表电子 1 或 2 的空间坐标和自旋坐标。在 (5.3-3) 式中，同一行的电子标号相同，同一列的自旋轨道指标相同，这样的波函数称为行列式波函数。 n 个电子的原子，归一化的行列式波函数

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (5.3-4)$$

一种缩写的方法就是只写出对角元 $|\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)|$ 。

行列式波函数是满足反对称性质的。(5.3-4) 式的头两行交换，相当于交换电子 1、2 的空间坐标和自旋坐标，根据行列式的性质，交换两行时，行列式变号。如果 $\phi_1 = \phi_2$ ，(5.3-4) 式的第一、二列相等，相当于在 n 、 l 、 m 和 m ，一定的同一个自旋轨道上，容纳了一个以上的电子。根据行列式的性质，两列相等，行列式为零， $\psi = 0$ 。因此，一个以上的电子，如果要占据同一个自旋轨道，不可能有允许的反对称波函数。也就是说，同一个自旋轨道，不可能容纳四个量子数完全相同的两个电子。这是保里不相容原理的又一说法。说明一个电子占据了一个自旋轨道，将排斥其他电子再占据这一轨道。

§ 5.4 自洽场(SCF)方法介绍

为了计算多电子原子的波函数和能量，1928 年哈崔提出自洽场方法。如果只考虑第 i 个电子受核和其他电子的作用，则

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.4-1)$$

为了让多电子原子中的电子和独立电子相似, 需要把(5.1-1)式和(5.4-1)式中的 $\frac{1}{r_{ij}}$ 改造成只和电子 i 的坐标有关. 将 $\frac{1}{r_{ij}}$ 对电子 j 的所有位置取平均, 结果只是 r_i 的函数.

$$\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} = \int \frac{\phi_j^2(r_j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (5.4-2)$$

(5.4-2)式代入(5.1-1)式和(5.4-1)式

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} \quad (5.4-3)$$

$$\hat{H}'_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} \quad (j \neq i)$$

$$= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V'_i(r_i) \quad (5.4-4)$$

$$V'_i = -\frac{z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} \quad (j \neq i) \quad (5.4-5)$$

V'_i 是核和其他电子产生的平均位能. 电子 i 的薛定谔方程

$$\hat{H}'_i \phi_i(r_i) = E_i \phi_i(r_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.4-6)$$

(5.4-6)式称为哈崔方程.

由于 $\phi_i(r_i)$ 只是 r_i 的函数, 电子彼此独立运动, 从概率论看, 每个电子的运动是独立事件, $\prod_i |\phi_i(r_i)|^2 = |\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2$,

因此原子波函数

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i \phi_i(r_i) \quad (5.4-7)$$

$$\begin{aligned} E' = \int \phi^* \hat{H}' \phi d\tau &= \sum_i \int \phi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} \right] \\ &\cdot \phi_i d\tau_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\phi_i|^2 |\phi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \end{aligned} \quad (5.4-8)$$

用 ϕ_i^* 左乘(5.4-6)式, 并对整个空间积分

$$\begin{aligned} E_i &= \int \phi_i^* \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{r_i} \right] \phi_i d\tau \\ &+ \sum_j \iint \frac{|\phi_i|^2 |\phi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (j \neq i) \end{aligned} \quad (5.4-9)$$

(5.4-9)式对 i 求和, 减去(5.4-8)式

$$\begin{aligned} E' &= \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\phi_i|^2 |\phi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \\ \text{令 } j_{ij} &= \iint \frac{|\phi_i|^2 |\phi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j, \quad j_{ij} \text{ 称为库仑积分, 代表所有电} \\ \text{子密度 } |\phi_i|^2 \text{ 和 } |\phi_j|^2 \text{ 之间的排斥作用. } j_{ij} &= \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } i, j \text{ 平均}} \\ E' &= \sum_i E_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } i, j \text{ 平均}} \end{aligned} \quad (5.4-10)$$

在 $\sum E_i$ 中, 电子之间的排斥能计算了两次(见 § 5.1), 减去总

的电子间平均排斥能 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } i, j \text{ 平均}}$ 才等于 E' 。

从(5.4-2)式、(5.4-4)式和(5.4-6)式看, 有了 $\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } i, j \text{ 平均}}$,

才能求 V'_i 和 \hat{H}'_i ，继而求 ϕ_i 和 E_i 。为了求 $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_{\text{对 } j \text{ 平均}}$ ，必须知道 n 个单电子波函数 ϕ_i 。哈崔解决这一问题的方法是：选 n 个零级近似的 $\phi_i^{(0)}$ ， $\phi_i^{(0)}$ 是归一的，彼此正交的单电子函数（通常用斯来特轨道）。由 $\phi_i^{(0)}$ 求得相应的 $V_i^{(0)}$ 和 $\hat{H}_i^{(0)}$ ；通过 (5.4-6) 式，由 $\hat{H}_i^{(0)}$ 求 $\phi_i^{(1)}$ 和 $E_i^{(1)}$ ，此时 $\phi_i^{(1)}$ 比 $\phi_i^{(0)}$ 已有改进。再从 n 个 $\phi_i^{(1)}$ 开始，重复上述步骤，得到 $\phi_i^{(2)}$ 和 $E_i^{(2)}$ ，继续迭代下去，直到 n 和 $n-1$ 次迭代的 $V_i^{(n-1)}$ 和 $V_i^{(n)}$ 相等，这时迭代达到自洽。达到自洽的 V_i^{SCF} 、 ϕ_i^{SCF} 和 E_i^{SCF} ，分别叫做自洽场、自洽场轨道和自洽场轨道能量。

由于 $\sum_j \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)_{\text{对 } j \text{ 平均}}$ 是球对称的，用分离变量法解 (5.4-6)

式 ($j \neq i$)

时，角度波函数和类氢离子相同，因此 s 、 p 、 d 等符号仍可使用。 R 方程用数值积分法求解，得到的 $R(r)$ 是数值，而不是解析函数。

哈崔将原子波函数处理成单电子轨道的乘积，没有考虑电子的自旋和波函数的反对称性，后来福克用原子的行列式波函数代替单电子轨道的乘积，改进了哈崔的计算。例如，氮的第一激发态有两个自旋平行的电子。

$$\phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (5.4-11)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned}$$

假设单电子轨道是实函数

$$\begin{aligned}
E &= \int \phi(1, 2) \hat{H} \phi(1, 2) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \int \phi_1(1) \phi_2(2) \hat{H} \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \\
&\quad - \int \phi_1(1) \phi_2(2) \hat{H} \phi_2(1) \phi_1(2) d\tau \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \phi_2(1) \phi_1(2) \hat{H} \phi_2(1) \phi_1(2) d\tau \\
&\equiv I_1 + I_2 + I_3
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_1 &= \frac{1}{2} \int \phi_1(1) \phi_2(2) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \\
&\quad \cdot \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \\
&= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1(1) \phi_2(2) \hat{h}_1 \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \right. \\
&\quad + \int \phi_1(1) \phi_2(2) \hat{h}_2 \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \\
&\quad \left. + \int \phi_1(1) \phi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1(1) \hat{h}_1 \phi_1(1) d\tau_1 \int \phi_2^2(2) d\tau_2 \right. \\
&\quad + \int \phi_2(2) \hat{h}_2 \phi_2(2) d\tau_2 \int \phi_1^2(1) d\tau_1 \\
&\quad \left. + \int \phi_1(1) \phi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau \right]
\end{aligned}$$

I_2 中的函数和 I_1 相同，只是电子 1、2 互换位置，因此 $I_2 = I_1$ ，

$$\begin{aligned}
I_2 &= - \int \phi_1(1) \phi_2(2) \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \\
&\quad \cdot \phi_2(1) \phi_1(2) d\tau
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \int \phi_1(1) \hat{h}_1 \phi_2(1) d\tau_1 \int \phi_1(2) \phi_2(2) d\tau_2 \\
&\quad - \int \phi_2(2) \hat{h}_2 \phi_1(2) d\tau_2 \int \phi_2(1) \phi_1(1) d\tau_1 \\
&\quad - \int \phi_1(1) \phi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_2(1) \phi_1(2) d\tau
\end{aligned}$$

不同的自旋轨道互相正交，上式右边一、二项为零。

$$\begin{aligned}
E &= I_1 + I_2 + I_3 = \int \phi_1(1) \hat{h}_1 \phi_1(1) d\tau_1 \\
&\quad + \int \phi_2(2) \hat{h}_2 \phi_2(2) d\tau_2 + \int \phi_1(1) \phi_2(2) \frac{1}{r} \\
&\quad \cdot \phi_1(1) \phi_2(2) d\tau - \int \phi_1(1) \phi_2(2) \frac{1}{r_{12}} \\
&\quad \cdot \phi_2(1) \phi_1(2) d\tau \\
&= \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + J_{12} - K_{12} \quad (5.4-12)
\end{aligned}$$

(5.4-12)式可以写成

$$E = \sum_{i=1}^2 \epsilon_{ii} + \sum_{i < j}^2 (J_{ij} - K_{ij})$$

如果有 n 个空间轨道

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_{ii} + \sum_{i < j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.4-13)$$

$$\epsilon_{ii} = \int \phi_i^*(1) \hat{h}_1 \phi_i(1) d\tau_1 \quad (5.4-14)$$

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= \iint \phi_i^*(1) \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \phi_i^*(1) \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) d\tau_1 \\
&= \int \phi_i^*(1) J_j(1) \phi_i(1) d\tau_1
\end{aligned}$$

$$= \int \phi_i^*(2) J_i(2) \phi_i(2) d\tau_2 \quad (5.4-15)$$

J_{ii} 叫库仑积分, J_i 或 J_i 叫库仑算子。

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \phi_i^*(1) \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1) d\tau_1 \\ &= \int \phi_i^*(1) K_i(1) \phi_i(1) d\tau_1 \\ &= \int \phi_j^*(2) K_i(2) \phi_i(2) d\tau_2 \end{aligned} \quad (5.4-16)$$

K_i 称为交换积分, K_i 或 K_i 称为交换算子⁽¹⁾。当 $\phi_i(m), \phi_j(m)$ 的自旋函数相同时, $K_{ii} \neq 0$ 。当 $i \neq j$ 时, $J_{ij} = K_{ij}$ 。

$\phi_i(1)$ 满足什么方程呢? AO 必须是正交的, 在保持 AO 正交归一的条件下, 对能量求极值。

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij}, \quad S_{ij} - \delta_{ij} = 0$$

按照拉格朗日乘数法

$$\begin{aligned} L &= \sum_i \epsilon_{ii} + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \\ &\quad - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) = 0 \end{aligned} \quad (5.4-17)$$

ϵ_{ij} 是具有能量单位的乘数。对 L 变分

$$\begin{aligned} \delta L = 0 &= \sum_i \delta \epsilon_{ii} + \sum_{i < j} (\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\ &\quad - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \delta (S_{ij} - \delta_{ij}) \end{aligned} \quad (5.4-18)$$

积分值和变量标号无关, 区分电子 1、2 的指标可以去掉。根

据(5.4-14)式, 又因为 \hat{h} 是厄米算符

$$\delta \epsilon_{ii} = \int \delta \phi_i^* \hat{h} \phi_i d\tau + \left[\int \delta \phi_i^* \hat{h} \phi_i d\tau \right]^* \quad (5.4-19)$$

根据(5.4-15)式, 又因为 J_i, J_i 是厄米算符

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \delta J_{ij} &= \sum_{i < j} \left[\int \delta \phi_i^* J_i \phi_j d\tau + \int \delta \phi_j^* J_i \phi_i d\tau \right] \\ &\quad + \sum_{i < j} \left[\int \delta \phi_i^* J_j \phi_i d\tau + \int \delta \phi_j^* J_j \phi_j d\tau \right]^* \\ &= \sum_{i < j} \int \delta \phi_i^* J_i \phi_j d\tau + \sum_{i < j} \left[\int \delta \phi_j^* J_j \phi_i d\tau \right]^* \end{aligned} \quad (5.4-20)$$

例如, 当 $n = 3$ 时, 如果 $i < j$, $iji = 121, 131, 232$; $jij = 212, 313, 323$; 如果要 $i \neq j$, iji 则包括上述六个可能取值。同理,

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \delta K_{ij} &= \sum_{i < j} \int \delta \phi_i^* K_j \phi_j d\tau \\ &\quad + \sum_{i < j} \left[\int \delta \phi_j^* K_i \phi_i d\tau \right]^* \end{aligned} \quad (5.4-21)$$

$$\delta(S_{ii} - \delta_{ii}) = \int \delta \phi_i^* \phi_i d\tau + \left[\int \delta \phi_i^* \phi_i d\tau \right]^* \quad (5.4-22)$$

(5.4-19)式至(5.4-22)式代入(5.4-18)式

$$\begin{aligned} &\sum_i \int \delta \phi_i^* \hat{h} \phi_i d\tau + \sum_{i < j} \int \delta \phi_i^* (J_i - K_i) \phi_j d\tau \\ &\quad - \sum_{(i)} \epsilon_{ii} \int \delta \phi_i^* \phi_i d\tau + \sum_i \left[\int \delta \phi_i^* \hat{h} \phi_i d\tau \right]^* \\ &\quad + \sum_{i < j} \left[\int \delta \phi_i^* (J_i - K_i) \phi_j d\tau \right]^* \end{aligned}$$

$$-\sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[\int \delta \phi_j^* \phi_i d\tau \right]^* = 0 \quad (5.4-23)$$

当 $i=j$ 时, $J_i=K_i$, 所以求和指标 $i \neq j$, 改为 i, j . 双重求和指标可以互换

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \int \phi_i^* \delta \phi_j d\tau &= \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int \phi_j^* \delta \phi_i d\tau \\ &= \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} \int \phi_j^* \delta \phi_i d\tau \end{aligned} \quad (5.4-24)$$

(5.4-24)式代入(5.4-23)式

$$\begin{aligned} &\sum_i \int \delta \phi_i^* \left[\hat{h} \phi_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ji}) \phi_j \right. \\ &\quad \left. - \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j \right] d\tau + \sum_j \int \delta \phi_j \left[\hat{h} \phi_j \right. \\ &\quad \left. + \sum_i (J_{ji} - K_{ij}) \phi_i - \sum_i \varepsilon_{ji} \phi_i \right]^* d\tau = 0 \end{aligned} \quad (5.4-25)$$

变量 $\delta \phi_i$ 是任意的, 要使(5.4-25)式成立, 必须满足下列条件

$$\left[\hat{h} + \sum_j (J_{ij} - K_{ji}) \right] \phi_i = \sum_j \phi_j \varepsilon_{ij} \quad (5.4-26)$$

$$\left[\hat{h} + \sum_j (J_{ji} - K_{ij}) \right]^* \phi_i^* = \sum_j \phi_j^* \varepsilon_{ji} \quad (5.4-27)$$

(5.4-26)式减(5.4-27)式的复数共轭, 得

$$\sum_j \phi_j (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}^*) = 0 \quad (5.4-28)$$

$\{\phi_j\}$ 是线性无关的, (5.4-28)式成立的条件是 $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$, 即这些乘数是厄米矩阵的矩阵元。(5.4-26)式和(5.4-27)式互为复数共轭, 这两个方程是等价的, 都称为哈崔一福克方程。如果令

福克算子 $\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (J_j - K_j)$, $\{\epsilon_i\}$ 构成了福克算子 \hat{F} 的表示矩阵, \hat{F} 是厄米算符, 它的表示矩阵是厄米矩阵, 通过酉变换, 厄米矩阵变成对角阵, 结果得到一组单电子方程。

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = E_i\phi_i(1) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (5.4-29)$$

在 $\hat{F}(1)$ 中, $\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{z}{r_1}$, $\sum_{j=1}^n (J_j(1) - K_j(1))$ 只是 r_1 的函数, r_1 代表电子1(任意的)坐标变量, $\hat{F}(1)$ 是单电子算符。

欲从(5.4-29)式求能量和波函数, 必须知道福克算子 \hat{F} , 从(5.4-15)和(5.4-16)式看, \hat{F} 中包含未知的 ϕ_j 或 ϕ_i , 所以必须和哈崔方法一样, 首先选一组单电子原子轨道, 用这些单电子原子轨道计算库仑算子和交换算子, 得到近似的福克算子, 用近似的福克算子算出一组改进的单电子轨道, 用改进的单电子轨道计算改进的福克算子, 用改进的福克算子算出一组进一步改进的单电子轨道, 等等。直到两次连续迭代, 求得的两组单电子轨道比较接近为止。达到自洽时的单电子轨道 ϕ_i^{SCF} 做叫自洽场原子轨道。达到自洽的 E_i^{SCF} 是 ϕ_i^{SCF} 的能量, E_i^{SCF} 称为自洽场原子轨道能量。

$$\begin{aligned} E_i^{SCF} &= \int \phi_i^{SCF} \hat{F}^{SCF} \phi_i^{SCF} d\tau_1 \\ &= \epsilon_i^{SCF} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (5.4-30)$$

参看(5.4-13)式, 总能量

$$E = \sum_i E_i^{SCF} - \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.4-31)$$

§ 5.5 多电子原子的角动量

对于第 i 个电子, 它的轨道角动量分量算符是 \hat{M}_{x_i} , \hat{M}_{y_i} 和 \hat{M}_{z_i} , 如果原子有 n 个电子, 我们定义总的轨道角动量算符

$$\hat{L}_x = \sum_{i=1}^n \hat{M}_{x_i}, \quad \hat{L}_y = \sum_{i=1}^n \hat{M}_{y_i}, \quad \hat{L}_z = \sum_{i=1}^n \hat{M}_{z_i} \quad (5.5-1)$$

$$\begin{aligned} \text{因而 } \hat{L}^2 = & (\hat{M}_{x_1} + \hat{M}_{x_2} + \cdots)^2 + (\hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2} + \cdots)^2 \\ & + (\hat{M}_{z_1} + \hat{M}_{z_2} + \cdots)^2 \end{aligned} \quad (5.5-2)$$

和(2.4-15)式、(2.4-13)式类似, \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征值为 $L(L+1)(\hbar/2\pi)^2$, $M_L(\hbar/2\pi)$, L 和 M_L 分别是原子的轨道量子数和轨道磁量子数, 和 l 一样, L 只能取零或正整数, $-L \leq M_L \leq L$, 给定一个 L , M_L 可取 $0, \pm 1, \cdots \pm L$, 共 $2L+1$ 个值。

和(2.4-21)式、(2.4-23)式相似, 对于多电子原子,

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= [\hat{M}_{x_1} + \hat{M}_{x_2} + \cdots]^2 + [\hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2} \\ &\quad + \cdots]^2 + i\{[\hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2} + \cdots] \\ &\quad \cdot [\hat{M}_{x_1} + \hat{M}_{x_2} + \cdots] - [\hat{M}_{x_1} + \hat{M}_{x_2} + \cdots] \\ &\quad \cdot [\hat{M}_{y_1} + \hat{M}_{y_2} + \cdots]\} \\ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + (\hbar/2\pi)\hat{L}_z \\ \hat{L}^2 &= \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - (\hbar/2\pi)\hat{L}_z \end{aligned}$$

和(5.2-1)式、(5.2-2)式类似, 总自旋角动量的有关算符具有下列对易关系

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i(\hbar/2\pi)\hat{S}_z, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i(\hbar/2\pi)\hat{S}_x, \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i(\hbar/2\pi)\hat{S}_y \quad (5.5-3)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (5.5-4)$$

我们定义

$$\hat{S}_x = \sum_i \hat{s}_{xi}, \hat{S}_y = \sum_i \hat{s}_{yi}, \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{zi} \quad (5.5-5)$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (5.5-6)$$

和(5.2-3)式、(5.2-4)式相似, \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征值为 $S(S+1)(\hbar/2\pi)^2$ 、 $M_s(\hbar/2\pi)$, S 和 M_s 分别是原子的自旋量子数和自旋磁量子数, $-S \leq M_s \leq S$, 给定一个 S , M_s 可取 $0, \pm 1 \cdots \pm S$ (S 为整数时)或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \cdots, \pm S$ (S 为半整数时), 共 $2S+1$ 个值。

电子 i 的轨道角动量和自旋角动量按矢量相加, 得到电子 i 的总角动量。我们定义电子 i 的总角动量算符

$$\hat{j}_i = \hat{M}_i + \hat{S}_i \quad (5.5-7)$$

$$\hat{j}_{xi} = \hat{M}_{xi} + \hat{S}_{xi}, \quad \hat{j}_{yi} = \hat{M}_{yi} + \hat{S}_{yi}, \\ \hat{j}_{zi} = \hat{M}_{zi} + \hat{S}_{zi} \quad (5.5-8)$$

对于多电子原子

$$\hat{J}_x = \sum_i \hat{j}_{xi}, \quad \hat{J}_y = \sum_i \hat{j}_{yi}, \quad \hat{J}_z = \sum_i \hat{j}_{zi} \quad (5.5-9)$$

\hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征值为 $J(J+1)(\hbar/2\pi)^2$ 、 $M_J(\hbar/2\pi)$, J 和 M_J 分别是原子的内量子数和内磁量子数。对于偶数电子, J 是整数, 对于奇数电子, J 是半整数。 $-J \leq M_J \leq J$, 给定一个 J , M_J 可取 $-J, -J+1, \cdots, J$, 共 $2J+1$ 个值。

原子的状态通常用光谱项 $^{2S+1}L_J$ 描写, L 代表轨道角动量的大小. 当 $L=0,1,2,\dots$ 时, 分别用 S, P, D, \dots 表示. S 代表原子自旋角动量的大小. $2S+1$ 代表总自旋角动量可能的方位数(相对 Z 轴方向). J 代表原子角动量的大小. 按照矢量模型, J 反映了总的自旋角动量和轨道角动量的相对取向.

下面讨论角动量算符和哈密顿算符的对易关系. 将(5.1-1)式的 \hat{H} 写作

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.5-10)$$

$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$. (5.5-10) 式的 \hat{H} 不含自旋坐标, 因此 \hat{S}_z^2 , \hat{S}_z 和 \hat{H} 易. 在球极坐标中, \hat{h}_i 和 (2.2-3) 式的 \hat{H} 相同. 根据 (5.5-1) 式

$$\hat{L}_z = -\frac{(h/2\pi)}{i} \sum_i \frac{\partial}{\partial \phi_i} \quad (5.5-11)$$

因为 r, θ, ϕ 是独立变量, $\frac{\partial}{\partial \phi}$ 和 $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ 对易, 因此 \hat{L}_z 以及 \hat{L}_z^2 和

$\sum_i \hat{h}_i$ 对易. 这里仅以 $\frac{1}{r_{12}}$ 为例(见图5.1), 证明 \hat{L}_z 和 $\frac{1}{r_{12}}$ 对易. $\frac{1}{r_{12}}$ 和 ϕ_1, ϕ_2 有关, 和其他电子的 ϕ_3, ϕ_4, \dots 无关, 将 $\frac{1}{r_{12}}$ 看作 $\phi_2 - \phi_1$ 的函数

$$\frac{\partial}{\partial \phi_1} \cdot \frac{1}{r_{12}} = -\frac{\partial}{\partial (\phi_2 - \phi_1)}$$

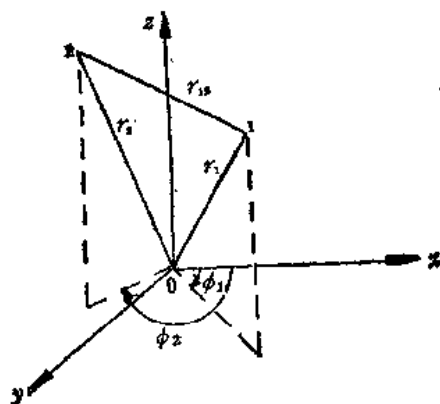


图5.1 r_{12} 为 ϕ_1, ϕ_2 的函数

$$\begin{aligned}
& \cdot \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_1} \\
& \frac{\partial}{\partial \phi_2} \cdot \frac{1}{r_{12}} = \frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \cdot \frac{1}{r_{12}} \frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_2} \\
& \frac{\partial}{\partial \phi_3} \cdot \frac{1}{r_{12}} = 0, \dots \\
& \left(\frac{\partial}{\partial \phi_1} + \frac{\partial}{\partial \phi_2} + \dots \right) \frac{1}{r_{12}} \\
& = \frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \cdot \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_1} + \frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_2} + 0 \right] \\
& = \frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \cdot \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [-1 + 1] = 0 \\
& \frac{1}{r_{12}} \left[\frac{\partial}{\partial \phi_1} + \frac{\partial}{\partial \phi_2} + \dots \right] \\
& = \frac{1}{r_{12}} \left[\frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \cdot \frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_1} \right. \\
& \quad \left. + \frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \cdot \frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial \phi_2} + 0 \right] \\
& = \frac{1}{r_{12}} \left[-\frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} + \frac{\partial}{\partial(\phi_2 - \phi_1)} \right] = 0
\end{aligned}$$

因此

$$[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0 \quad (5.5-12)$$

所以 \hat{L}_z^2 也和 \hat{H} 对易。其实，Z 方向不比 x、y 方向特殊，所以 \hat{L}_x^2, \hat{L}_y^2 也和 \hat{H} 对易。因而 \hat{L}^2 和 \hat{H} 对易。

$$[\hat{L}_x^2, \hat{H}] = [\hat{L}_y^2, \hat{H}] = [\hat{L}_z^2, \hat{H}] = [\hat{L}^2, \hat{H}] = 0 \quad (5.5-13)$$

说明总的轨道角动量和一个分量是守恒的。此外，还可以证明，

\hat{J}^2 、 \hat{J}_z 也和 \hat{H} 对易。我们对这些角动量算符感兴趣的原因是：如果它们和 \hat{H} 对易， \hat{H} 的本征态也是这些算子的本征态，和这些算子有关的量子数则可以用来标记原子的状态。

不幸的是，上述 \hat{H} 不包括自旋—轨道作用项。实际上，电子作轨道运动的磁矩和作自旋运动的磁矩要发生作用。完整的哈密顿算符 \hat{H} 应该包含这种作用项 $\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ， \mathbf{L} 、 \mathbf{S} 分别是原子的轨道角动量和自旋角动量矢量， ξ 是原子状态的函数，通常是实验参数。正是因为 \hat{H} 包含自旋—轨道作用能， \hat{L}^2 、 \hat{S}^2 不和 \hat{H} 对易， \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 和 \hat{H} 对易，因此总的轨道角动量和总的自旋角动量随时间改变，但总的角动量是运动常数。

对于很重的原子，自旋—轨道作用大于电子之间的排斥作用。在这种情况下，电子排斥项可以看作小的微扰，未微扰的哈密顿算符 \hat{H}_0 仍含有自旋—轨道作用项， \hat{L}^2 、 \hat{S}^2 不和 \hat{H}_0 对易，不宜用 L 、 S 来描写 \hat{H}_0 的波函数， L 、 S 是“不好”的量子数。但是 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 和 \hat{H}_0 对易，可以用 J 和 M_J 描写原子的状态， J 和 M_J 是“好的”量子数。这类自旋—轨道偶合称为 $j-j$ 偶合。

在轻原子中，自旋—轨道偶合很小， \hat{H} 可作为近似的哈密顿算符， \hat{H} 的能量和波函数将接近 \hat{H}_0 的能量和波函数。能量和波函数近似地由 L 、 S 描写。自旋—轨道偶合看作微扰，自旋—轨道作用能按一级微扰理论计算。这类自旋—轨道偶合叫做 $L-S$ 偶合。下面仅讨论 $L-S$ 偶合。量子数 L 、 S 、 J 等可通过矢量模型求出。原子中每个电子的 n 、 l 确定以后，则称原子有一定的电子组态。电子组态一定的原子，对可能的 m_l 求和，得到可能的 $M_L = \sum m_l$ ，最大的 M_L 为该组态最大的 L ，还可以有较小的 L 。对于两个电子而言，最小的 $L = |l_1 - l_2|$ ，另外，对可能的 m_s 求和，得到可能的 $M_s = \sum m_s$ ，最大的 M_s 为

就是该组态最大的 S ，由最大的 S 依次减少 1，得到较小的 S ，最小的 S 是 0 或 $\frac{1}{2}$ 。在自旋-轨道偶合这一微扰作用下， L 、 S 一定的能级分裂为 J 值不同的能级， J 值从 $|L+S|$ 取到 $|L-S|$ ，当 $L>S$ 时，共取 $2S+1$ 个值，当 $S>L$ 时，共取 $2L+1$ 个值。 L 、 S 相同的光谱项，能量基本相同， J 不同时，能量稍有不同。能量为什么强烈地依赖于 L 、 S 呢？每个电子的轨道角动量按照矢量相加，得到总的轨道角动量。因此，不同的 L ，具有不同的电荷分布，所以电子之间的作用能不同。一定的 S ，对应着电子的 m_s 的某种组合，按照保里原理，这些电子的 m 也是一定的。例如，如果 p 亚层上有两个自旋平行的电子，根据保里原理， m 必须不同。因此 S 的变化，也意味着电荷分布和能量的变化。

下面以 p^2 组态为例，说明可能的光谱项。这两个等价电子的 n, l 相同。 m 有三种可能的取值，对一定的 m, m_s 有两种可能的取法，因此第一个电子的量子数有六种可能取法，第二个电子有五种取法，共有 $\frac{6 \times 5}{2} = 15$ 种可能排布（见表 5.2）。每种排布叫做一个微观状态。除以 2 的原因是：电子是不可区分的。例如， $m_1 = 1, m_2 = 1, m_{s1} = \frac{1}{2}, m_{s2} = -\frac{1}{2}$ 和 $m_1 = 1, m_2 = 1, m_{s1} = -\frac{1}{2}, m_{s2} = \frac{1}{2}$ 是同一状态。

对于任何状态，必须有 $M_L \leq L$ 。最大的 $M_L = 2$ ，即最大的 $L = 2$ ，它是在 $S = 0$ 的第一行出现的，故有谱项 1D 。 $L = 2$ 时， $M_L = 0, \pm 1, \pm 2$ ，相对 Z 轴，轨道角动量有五个方位。同样的， $S = 0, M_S = 0, M_J(\hbar/2\pi) = M_L(\hbar/2\pi) + M_S(\hbar/2\pi), M_J = M_L + M_S, M_J = 0, \pm 1, \pm 2$ 。这五个状态应该包括在 1D 中。

表5.2 p^2 组态的微观状态

序号	m_1	m_2	$M_L = m_1 + m_2$	m_{s1}	m_{s2}	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$	$M_J = M_L + M_S$
1	1	1	2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+2
2	1	0	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	+2
3	1	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	+1
4	1	-1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	+1
5	1	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
6	1	0	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	+1
7	1	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0
8	1	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1
9	1	0	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	+1
10	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0
11	0	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0
12	0	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1
13	0	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1
14	0	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-2
15	-1	-1	-2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-2

表5.2的1、15行很快确定为 1D 。已知最大的 $L=2$ ，还有较小的 $L=1, 0$ 。5、7、10行的三个 M_L 都为0，其中任何一个 $M_L=0$ 既可能是由 $L=2$ 产生的，也可能是由 $L=1, 0$ 产生的，要区分这三个 $M_L=0$ 分别是由哪个 L 产生的，是毫无必要也不可能的。结合后面的分析，还会知道，5、7、10行的三个 $M_S=0$ ，两个是由两个 $S=0$ 得来的，一个是从一个 $S=1$ 得来的，要区分这三个 $M_S=0$ 分别是由哪个 S 得来的，是既无必要也不可能的，所以从5、7、10行任选一个属于 1D ，比如选第5行作为 1D 。同理，3、6行的 $M_L=1$ 可以由 $L=2, 1$ 产生， $M_S=0$ 可以由 $S=0, 1$ 产生，不妨选第3行属于 1D 。12、13行的 $M_L=-1$ 可以由 $L=2, 1$ 产生， $M_S=0$ 可以由 $S=0, 1$ 产生，不妨选第12行属于 1D 。上面挑出的五个状态属于光谱项 1D_2 。

在剩余的状态中，挑出最大的 M_L ，如果最大的 M_L 相同，则从最大的 M_L 中，挑出最大的 M_S 。2、6、9行最大的 M_L 都是1，但第二行的 M_S 最大，所以从它考虑，最大的 M_L 和 M_S 就是最大的 L 和 S ，故有 $L=1, S=1$ ，谱项为 3P 。 $L=1$ 时， $M_L=0, \pm 1$ ； $S=1$ 时， $M_S=0, \pm 1$ ， $M_J=M_L+M_S$ ，9个可能的 M_J 列在表5.3中，这9个状态应该属于 3P 。比较表5.3和5.2，

表5.3 $L, S=1$ 时的 M_L, M_S 和 M_J

M_L	1	0	-1	1	0	-1	1	0	-1
M_S	1	1	1	0	0	0	-1	-1	-1
M_J	2	1	0	1	0	-1	0	-1	-2

立该看出，表5.3的2、4、6、8、9、11、13、14行是属于 3P 的。7、10行哪个属于 3P 呢？和前面道理相同，可以任选一行，比方选第七行属于 3P ，实际上，就是假设第七行的 $M_L=$

0 和 $M_s=0$ ，分别是由 $L=1, S=1$ 得来的。总之，以上挑出的 9 个状态构成了光谱项 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。

最后剩下第十行，由于就是它一个， $M_L=0$ 和 $M_s=0$ 就是最大的 M_L 和 M_s ，故有 $L=0, S=0$ ，光谱项是 1S_0 。

按照中心力场近似，单电子能量 E_l 和 n, l 有关。因此， p^2 的 15 个微观状态，能量是简并的，考虑到电子之间的排斥作用，属于不同谱项的微观状态的能量不同，但是同一谱项的微观状态的能量相同。当考虑到自旋运动和轨道运动发生相互作用时，同一谱项中不同支项的能量又不同了。最后，如果有外磁场存在，光谱支项还要进一步分裂为能量不同的微观状态。这些关系表示在图 5.2 中。

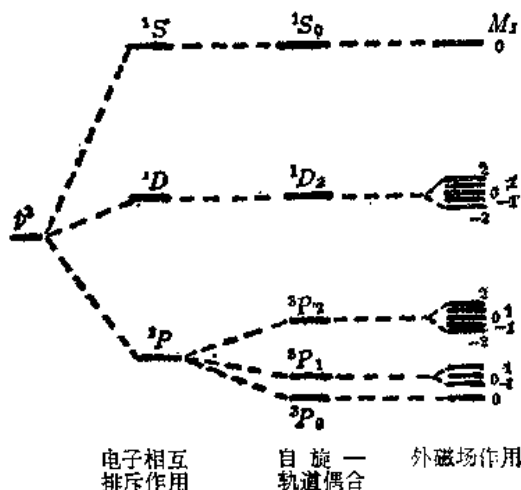


图 5.2 p^2 组态能级分裂

习 题

5.1 将电子排斥位能看作微扰，利用一级微扰理论，求氮原子基态的能量。

5.2 写出 Li 原子基态的行列式波函数 ψ ，证明 $\hat{P}_{12}\psi = -\psi$ 。

5.3 氮原子第一激发态的行列式波函数为：

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1) & \phi_{2s}(1) \\ \phi_{1s}(2) & \phi_{2s}(2) \end{vmatrix}$$

$P(1,2) = \psi^2 d\tau_1 d\tau_2$. 假设 ϕ_{1s} 、 ϕ_{2s} 正交, 并且是归一的. 试证明 $\int_1 |\psi|^2 \times d\tau_1 d\tau_2 = \int_2 |\psi|^2 d\tau_1 d\tau_2$, 这一结果的物理意义又是什么?

5.4 对于闭壳层电子组态, 试证明它的光谱项总是 1S .

5.5 对于表5.2列出的第一个状态, 行列式波函数

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{n11}\alpha(1) & \phi_{n11}\beta(1) \\ \phi_{n11}\alpha(2) & \phi_{n11}\beta(2) \end{vmatrix}$$

ϕ 的下标是量子数 (nlm) . 将行列式展开, 证明 ψ 是 $\hat{L}_z = \sum_i \hat{M}_{zi}$ 和 $\hat{S}_z = \sum_i \hat{S}_{zi}$ 的本征函数, 本征值为 $M_L(\hbar/2\pi)$ 和 $M_S(\hbar/2\pi)$, M_L 、 M_S 正是表中的数值.

第六章 对 称 性

§ 6.1 对称元素和对称操作

很多物体具有对称性，例如各种分子都具有对称性。一般地讲，对称图形就是能够经过一种以上（包括不动动作）不改变图形中任何两点间距离的动作（不包括撕碎、变形后再复原的动作）后能复原的图形，这种能使图形复原的动作称为对称操作或对称动作；参照实现对称操作的几何元素（点、线、面等）称为对称元素或对称要素。

本章主要讨论有限图形中存在的对称操作，这些对称操作在进行时，至少有一点是不动的，因此被称为点动作，相应的对称要素有旋转轴、反映面、对称中心和象转轴等。

一、旋转轴 C_n

旋转轴也称对称轴，具有 C_n 轴的分子，就是分子围绕 C_n 轴旋转基转角 $\frac{2\pi}{n}$ 以后，分子仍然复原。这里所说的复原，是指分子的原子核骨架变到了原先的等价位置。 $n = 1, 2, 3, \dots$ ，分子中常见的旋转轴有 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_\infty$ 等。例如 H_2O 分子有一个 C_2 轴， NH_3 分子有一个 C_3 轴，所有的线型分子都有一个 C_∞ 轴，这是因为

$$\text{轴次 } n = \frac{2\pi}{\text{基转角}}$$

线型分子围绕核间轴旋转任意小的角度都能复原，因此线型分

子都具有一个 C_n 轴。

我们约定,所有的对称要素也都用来代表对称操作.因此,符号 C_n 不仅代表 n 重对称轴(直线),也代表分子绕 C_n 轴反时针(也有人定义顺时针)旋转基转角 $\frac{2\pi}{n}$.既然分子绕 n 重轴旋转基转角 $\frac{2\pi}{n}$ 能够复原,那末旋转基转角的整数倍,分子也应该复原.因此具有 C_n 轴的分子实行独立操作 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ 也应该复原, C_n^n 代表将基本操作 C_n 进行 n 次,因此

$$C_n^n = (C_n)^n = \text{不动动作 } E$$

二、对称面 σ

对称面也叫反映面或镜面.对称面的动作是反映,也就是照镜子.如果分子有镜面 σ 的话,那末分子的所有原子经过假想镜面 σ 的反映,分子的构型不发生变化.显然,经过同一镜面进行两次反映,等于不动动作 E

$$\sigma^2 = E$$

三、对称中心 i

如果分子有对称中心 i 的话,那末分子中每个原子的位置 (x, y, z) 经过对称中心反伸到 $(-x, -y, -z)$ 以后,分子骨架的构型不发生变化.这一过程的动作称为倒反(也叫反伸).例如,反式二氯乙烯中,就有对称中心 i .两次倒反等于不动动作

$$i^2 = E$$

四、象转轴 S_n

如果分子存在 n 重象转轴 S_n 的话,那末分子绕该轴旋 转

$\frac{2\pi}{n}$ ，接着经过垂直于该轴并通过分子中心的平面进行反映，结果分子的构型不发生变化。需要指出的是，通过分子中心的平面不一定是分子的镜面。从邻溴氯苯分子看出， $S_1 = \sigma$ ，从含有 S_2 的反式二氯乙烯分子看， $S_2 = i$ ，此外还可证明

$$S_3 = C_3 + \sigma_h \quad S_4 \text{ 是独立对称要素}$$

$$S_6 = C_6 + \sigma_h \quad S_6 = C_3 + i$$

$$S_7 = C_7 + \sigma_h \quad S_8 \text{ 是独立对称要素}$$

如图6.1所示，由点1开始，按反时针方向旋转，经过六重象转轴的全部动作，得到点1至6。同样由点1出发，经过三重轴和对称中心的作用也得到点1至6，因此 $S_6 = C_3 + i$ 。甲烷分子有 S_6 ，只旋转 90° 或者只通过垂直于 S_6 的镜面进行反映，都不能使甲烷复原，只有完成上述两个动作，才能使甲烷分子复原。

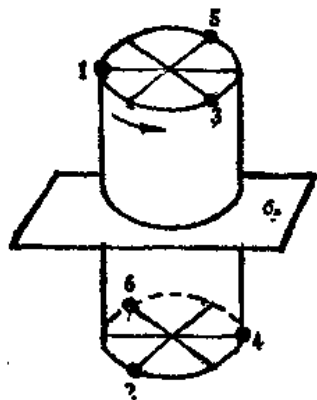


图6.1 $S_6 = C_3 + i$

所有的象转轴的动作，可以用所有反轴的动作代替。这不等于是说，二重象转轴就是二重反轴。在晶体结构中，通常用反轴代替象转轴。 n 重反轴的基本对称动作是旋转 $\frac{2\pi}{n}$ ，接着按分子的中心进行倒反。对称要素是一根轴线加分子中心的一点，合称为反轴。 n 重反轴记为 \overline{n} 。象转轴和反轴的关系是

$$S_1 = \overline{2} \quad S_2 = \overline{1}$$

$$\begin{array}{ll}
S_3 = \overline{6} & S_4 = \overline{4} \\
S_5 = \overline{10} & S_6 = \overline{3} \\
\vdots & \vdots \\
S_{2n+1} = \overline{4n+2} & S_{2n} = \begin{cases} \overline{n} & n \text{ 偶数} \\ \overline{2n} & n \text{ 奇数} \end{cases}
\end{array}$$

§ 6.2 群的基本概念

一、群的定义

群是由有限或无限个元素构成的集合 G ， G 中任意两个元素之间都有一定的结合规律，并且集合 G 如果满足下列四个条件的话，则称集合 G 是一个群。

(1) 封闭性满足：如果 P 和 Q 是 G 中任意一对元素， P 和 Q 结合，写作 PQ ，结果得到 S ， S 也一定属于 G ，或者说， P “乘” Q ，写作 $P \cdot Q$ (或 PQ)，得到的“积” S 也一定属于 G ，即

如果 $P \in G, Q \in G$ ，则 $PQ = S \in G$

P, Q 间的符号“ \cdot ” (也可省略) 代表结合规律。如果 G 中元素是对称动作， $P \cdot Q$ 或 PQ 代表进行动作 Q 以后，接着进行动作 P ；如果 G 中元素是一般的数，结合规律可以是加，减，乘或除。

(2) 结合律成立：如果 P, Q, R 是 G 中任意三个元素，则

$$(PQ)R = P(QR)$$

(3) 单位元素存在： G 中必有一个元素 E ， E 和 G 中任意元素 R 结合，结果还是 R ，即

$$ER = RE = R$$

我们称 E 为单位元素。

(4) 逆元素存在: 对于 G 中的任意一个元素 P , G 中一定有某一个元素 R , 我们称 R 为 P^{-1} , 满足

$$PP^{-1} = P^{-1}P = E, \text{ 即 } PR = RP = E$$

P^{-1} (即 R) 称为 P 的逆元素。

例如 $G = \{1, -i, -1, i\}$, ($i = \sqrt{-1}$), 按普通乘法构成一个群。

可以验证, G 中任意两个元素相乘还是 G 中元素, 故封闭性满足。

例如 $[(1)(-1)]i = (1)[(-1)i] = -i$, 结合律成立。

例如 $(1)(-i) = (-i)(1) = -i$, 存在单位元素 1 。

1 和 -1 的逆元素是它们自身, i 和 $-i$ 互为逆元素, 说明逆元素存在。因此集合 G 构成一个群。

群中所含元素的个数称为群的阶。常用 h 代表群的阶。如果 h 是无限的, 称为无限群; h 是有限的, 称为有限群。如果群中任意两个元素 P, Q 结合是对易的

$$PQ = QP$$

这样的群称为对易群或阿贝尔群。

二、乘法表

如果我们知道一个有限群的 h 个元素 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_h$, 并且知道元素之间的结合规律, 任意两个元素的积就可一一求出, 结果可用表6.1的乘法表表示。

表中 $A_1 A_2$ 是 A_2 左乘 A_1 的积。

见图6.2. 氯甲烷分子中, 有对称要素 $C_2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$, 相应的对称动作 $E, C_2, C_2^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$, 构成一个群。借图6.2,

表6.1 乘法表中元素结合规律

	A_1	A_2	A_3	...	A_h
A_1	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_1 A_3$...	$A_1 A_h$
A_2	$A_2 A_1$	$A_2 A_2$	$A_2 A_3$...	$A_2 A_h$
A_3	$A_3 A_1$	$A_3 A_2$	$A_3 A_3$...	$A_3 A_h$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
A_h	$A_h A_1$	$A_h A_2$	$A_h A_3$...	$A_h A_h$

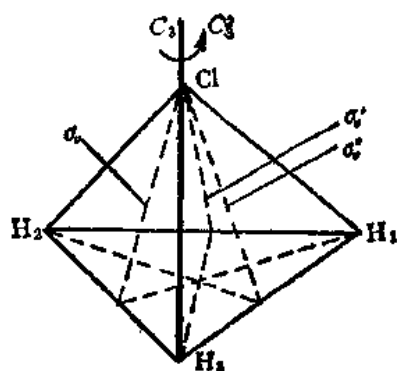


图6.2 氯甲烷分子的对称性

不难验证，两个对称动作连续作用，结果相当于第三个对称动作。

例如， $\sigma_v C_3 = \sigma_v'$, $C_3 \sigma_v = \sigma_v''$, ...

将这些结果列入表6.2，则得到氯甲烷对称动作 (C_{3v} 点群) 的乘法表。

由乘法表6.2可知：

表6.2 C_{3v} 乘法表

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^2	C_3
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3	E	C_3^2
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^2	C_3	E

由乘法表6.2可知:

(1) 封闭性满足. 因表中任意两元素的积还是表中的元素.

(2) 结合律成立. 例如, $(C_3\sigma_v)C_3^2 = \sigma_v' C_3^2 = \sigma_v''$

$C_3(\sigma_v C_3^2) = C_3\sigma_v' = \sigma_v''$, 因此

$(C_3\sigma_v)C_3^2 = C_3(\sigma_v C_3^2)$

(3) 单位元素 E 存在. 例如, $EC_3 = C_3E = C_3$

(4) 逆元素存在. $C_3C_3^2 = C_3^2C_3 = E$, C_3 和 C_3^2 互为逆元素.

所有对称面的逆元素就是它们自身. 因此氯甲烷的全部对称动作形成一个群.

表6.2的任一行(或列)中, 每个群元素出现一次, 而且只出现一次. 这一结论具有普遍性. 见表6.1, 假设任一行 i 中, 群元素 A_i 出现两次, 结果

$$A_i A_i = A_i A_m = A_i \quad (6.2-1)$$

用 A_i^{-1} 左乘(6.2-1)式

$$A_i^{-1} A_i A_i = A_i^{-1} A_i A_m$$

$$EA_i = EA_m$$

$$A_i = A_m \quad (6.2-2)$$

因此原有的群元素 A_i 和 A_m 相等, 这是不成立的. 所以同一行中所有的积是不同的, 然而同一行中积的数目和群元素数相等, 根据封闭性, 这些积都是群中的元素. 因此同一行中, 每个群元素只出现一次. 同样可以证明, 在任一列中, 每个群元素都出现一次, 而且只出现一次. 根据上述结论, 可以检查群的乘法表是否正确, 如果乘法表的任何一行(列)缺少一个元素时, 也可立即补上.

三、生成元素和子群

由表6.2可以验证

$$\begin{aligned} C_3\sigma_v &= \sigma'_v & \sigma_v C_3 &= \sigma''_v \\ C_3 C_3 &= C_3^2 & \sigma_v \sigma_v &= E \end{aligned}$$

说明 C_{3v} 点群的所有其他元素都可由 C_3 和 σ_v 产生，我们称 C_3 和 σ_v 是 C_{3v} 点群的生成元素，但是这两个生成元素又不是唯一的， C_3^2 可以代替 C_3 ， σ'_v 或 σ''_v 可以代替 σ_v 。

如果群 G 中部分元素的集合 H 也满足群的定义，构成一个群，群 H 称为群 G 的子群。

根据群的定义，可以验证， C_{3v} 点群中的 $\{E, C_3, C_3^2\}$ ，完全等价的 $\{E, \sigma_v\}$ 、 $\{E, \sigma'_v\}$ 和 $\{E, \sigma''_v\}$ 都是群，它们都是 C_{3v} 的子群。对任何群来说，单位元素 E 总是那个群的一阶子群。

如果一个 h 阶的有限群 G 是由某一元素 P 的 h 个幂产生的， $G = \{P, P^2, \dots, P^h\}$ ，则称群 G 为循环群。所有的循环群都是对易群。例如， C_{3v} 的子群 $\{E, C_3, C_3^2\}$ 既是循环群又是对易群。

C_{3v} 的阶数是 6， C_{3v} 子群的阶数是 3，2，1。 $\frac{6}{3} = 2$ ， $\frac{6}{2} = 3$ ， $\frac{6}{1} = 6$ ，群的阶数总是它的任意一个子群阶数的整数倍。这一结论具有普遍意义。

四、共轭元素和类

还有一个方法可以把一个比较大的群分成为一些比较小的集合，就是把一个群分成为若干个类。为此，首先要介绍什么是共轭元素。

设群 $G = \{A, B, \dots, R, S, T, \dots\}$, 如果存在某个元素 R , 使得

$$A = RBR^{-1}. \quad (6.2-3)$$

那末, 就 R 而言, A 和 B 共轭, 并称 A 和 B 为共轭元素.

关于共轭元素, 有几个简单定理

(1) 每个元素都和自身共轭: 对于群 G 中的任意元素 T , 总能找到 G 中某个元素 R , 使得

$$T = RTR^{-1} \quad (6.2-4)$$

由于 G 中总存在单位元素 E , (6.2-4) 式总能成立

$$T = ETE^{-1} \quad (6.2-5)$$

(2) 如果 A 和 B 共轭, 则 B 和 A 共轭: 已知 (6.2-3) 式成立, 用 R^{-1} 左乘 (6.2-3) 式, 用 R 右乘 (6.2-3) 式

$$R^{-1}AR = R^{-1}RBR^{-1}R = EBE = B$$

或

$$B = R^{-1}A(R^{-1})^{-1} \quad (6.2-6)$$

就 R^{-1} 而言, B 和 A 共轭, 因此 A 、 B 互相共轭.

(3) 如果 A 和 B 共轭, B 和 C 共轭, 则 A 和 C 共轭: 先证明

$$(RS)^{-1} = S^{-1}R^{-1}$$

设 $RS = D$, 将此式右乘 S^{-1} , 然后再右乘 R^{-1} , $RSS^{-1} = DS^{-1}$, $RE = DS^{-1}$, $R = DS^{-1}$, $RR^{-1} = DS^{-1}R^{-1}$, $E = DS^{-1}R^{-1}$, $E = (RS)(S^{-1}R^{-1})$, $E = (RS)(RS)^{-1}$, $(RS)^{-1} = S^{-1}R^{-1}$

已知

$$A = RBR^{-1}$$

$$B = SCS^{-1} \quad (6.2-7)$$

(6.2-7) 式代入 (6.2-3) 式

$$A = RSCS^{-1}R^{-1} = (RS)C(RS)^{-1} \quad (6.2-8)$$

因为 R, S 都是群中元素, RS 也是群中元素 (封闭性), 所以 A 和 C 共轭. 说明共轭关系可以传递.

在一个群中, 互相共轭的元素构成的一个完全集合, 称为一个类.

参见 (6.2-3) 式, 如果取定群中元素 B , 如何找出和 B 是同一类的所有元素 A 呢? 只要将 R 取遍群中的所有元素, 就可得到和 B 同类的全部元素. 和 B 同类的任何一个元素都可取作 B , 利用上述方法, 同样得到和 B 同类的全部元素.

运用共轭的概念和共轭元素的定理, 对元素的类, 可以得到下列推论

(1) 任何群中单位元素 E 自成一类; 对易群中每个元素 B 自成一类. 任何群中, 单位元素 E , 和群中每个元素对易

$$RE R^{-1} = RR^{-1}E = E \quad (6.2-9)$$

任何群中, 单位元素 E 自成一类.

对易群中, 任意两个元素的结合都是对易的, 故有

$$RBR^{-1} = RR^{-1}B = EB = B \quad (6.2-10)$$

所以, 每个元素自成一类.

(2) 同一个群的两个不同类, 不可能包含任何公共元素.

设 $C^{(1)}$ 、 $C^{(2)}$ 是同一个群的任意两个不同的类, 假设包含公共元素 P . 根据类的定义, P 和 $C^{(1)}$ 中所有其他元素都是共轭的, 和 $C^{(2)}$ 中所有其他元素也是共轭的. 由于共轭关系的传递性, $C^{(1)}$ 和 $C^{(2)}$ 中的所有元素都是相互共轭的, 因此 $C^{(1)}$ 加 $C^{(2)}$ 是一个类, 而不是两个不同的类, 和已知条件矛盾, 说明假设 $C^{(1)}$ 和 $C^{(2)}$ 包含公共元素 P 不成立.

(3) 同一类中, 所有元素具有相同的阶, 考虑有限群, 如果群元素 P 满足 $P^n = E$, 正整数 n 称为 P 的阶。

假设 A 属于某一类, 阶数为 n , 即 $A^n = E$, 和 A 共轭的任意一个元素 RAR^{-1} 的阶也一定是 n 。

$$\begin{aligned}(RAR^{-1})^n &= (RAR^{-1})(RAR^{-1})\cdots(RAR^{-1}) \\ &= RA(R^{-1}R)A(R^{-1}R) \\ &\quad \cdots (R^{-1}R)AR^{-1} \\ &= RA^nR^{-1} = RER^{-1} = RR^{-1}E = E\end{aligned}$$

把一个群分成为子群和类, 都是把一个比较大的群分成为一些较小的集合。和子群相类似, 群的阶总可以被群的任何一个类的阶整除。但是除了单位元素 E 形成的类是子群, 其他的类并不是子群, 因为前者不包含 E , 后者必须包含 E 。

例如在 C_{3v} 点群中, 如果首先取定 C_3 为 B , 根据(6.2-3)式, R 取遍群中的每个元素, 结合表6.2

$$\begin{aligned}EC_3E^{-1} &= EC_3E = C_3 \\ C_3C_3C_3^{-1} &= C_3C_3C_3^2 = C_3E = C_3 \\ C_3^2C_3(C_3^2)^{-1} &= C_3^2C_3C_3 = EC_3 = C_3 \\ \sigma_vC_3\sigma_v^{-1} &= \sigma_vC_3\sigma_v = \sigma_v\sigma_v' = C_3^2 \\ \sigma_v'C_3(\sigma_v')^{-1} &= \sigma_v'C_3\sigma_v' = \sigma_v'\sigma_v'' = C_3^2 \\ \sigma_v''C_3(\sigma_v'')^{-1} &= \sigma_v''C_3\sigma_v'' = \sigma_v''\sigma_v = C_3^2\end{aligned}$$

说明 (C_3, C_3^2) 是一类。类似得到 $(\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$ 是一类, 单位元素 E 自成一类。三个类中, 都不含公共元素, 这些类的阶, 依次是 2、3、1, 恰好整除群的阶 6。

五. 同构和同态

有两个群 G 和 G'

$$G = \{E, A, B, C, \dots\}, \quad G' = \{E', A', B', C', \dots\}$$

如果 G 中元素和 G' 中元素是一一对应的, 则说 G 和 G' 之间同构, 而且 G 和 G' 有着相同的阶。换句话说, 如果一一对应的关系这样表示

$$A \leftrightarrow A', \quad B \leftrightarrow B', \quad C \leftrightarrow C', \dots$$

那么群 G 中有这样一个乘法 $AB = C$, 群 G' 中则有这样一个乘法 $A'B' = C'$, 因此只要把 G 的乘法表中的元素换成 G' 中的相应元素, 就得到 G' 的乘法表, 即两个同构的群有着构造类似的乘法表。例如, 群 $\{1, -i, -1, i\}$ 和 C_4 点群 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ 同构

$$1 \leftrightarrow E, \quad -i \leftrightarrow C_4, \quad -1 \leftrightarrow C_4^2, \quad i \leftrightarrow C_4^3$$

例如 $(-i)(-1) = i$, 必有 $C_4 C_4^2 = C_4^3$

令 $G = \{E, A, B, C, \dots\}$ 是 g 阶群

$G' = \{E_1, E_2, \dots, E_n, A_1, A_2, \dots, A_n, \dots\}$ 是 ng 阶群

假设 G' 可分成 g 个集合 $(E_i), (A_i)$, 等, 每个集合都可按下列方式映到 G 的元素上

$E_1, E_2, \dots, E_n \rightarrow E; A_1, A_2, \dots, A_n \rightarrow A$, 等。如果该映射是使得 G' 中这样的积

$$A_i B_j = C_k, \quad 1 \leq k \leq n$$

在 G 中有 A_i 的象 (A) 乘 B_j 的象 (B) 等于 C_k 的象 (C)

$$AB = C$$

那末就称 G' 和 G 同态。

例如 C_4 点群和群 $\{-1, 1\}$ 同态，并有三对一的映射

$$E, C_4^2 \rightarrow 1, C_4, C_4^3 \rightarrow -1$$

六、群的直接乘积

群 $H = \{H_1 = E, H_2, H_3, \dots, H_h\}$, 阶次是 h ; 群 $K = \{K_1 = E, K_2, K_3, \dots, K_k\}$, 阶次是 k , 且满足下列条件

- (1) 除了单位元素 E 外, H 和 K 中无其他共同元素,
- (2) H 中每个元素和 K 中每个元素相乘 (乘的含意已知), 是对易的。取 H 中的每个元素和 K 中每个元素的积作为群 G 中的元素, G 的阶 $g = hk$, 这样的群 G 称为 H 和 K 的直接积, 并表示为

$$\begin{aligned} G = H \times K &= \{E, H_2, H_3, \dots, H_h\} \\ &\quad \times \{E, K_2, K_3, \dots, K_k\} \\ &= \{E, EK_2, EK_3, \dots, EK_k, H_2E, H_2K_2, \dots, \\ &\quad H_2K_k, \dots, H_hK_k\} \end{aligned}$$

§ 6.3 点群

如果群中元素是对称动作, 这种群称为对称动作群。在分子等有限图形中, 任何一个对称动作进行时, 至少有一点不动, 因此分子等有限图形中, 对称动作构成的群也称为点群。点群中所含独立动作的数目称为点群的阶。下面介绍常见分子的点群。

一、 C_n 点群

在 C_n 点群中, 群元素有不动动作 E , 此外还有 n 重轴产生的 $n-1$ 个对称动作

$$C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n = E$$

可以看出, C_n 点群的阶次是 n , 它是一个循环群, 群中所有元素都互相对易, 因此是对易群。

(1) C_1 : 因为 $C_1 = E$, 只含有一个 E , 例如 CHFClBr

(2) C_2 : 群元素有 $C_1, C_2^2 = E$, 例如非平面构型的 H_2O_2 。

属于 $n > 2$ 的 C_n 点群的分子很少。

二、 C_{nv} 点群

在 C_n 群基础上, 加一个通过 n 重轴的对称面 σ_v , 在 n 重轴有关动作作用下, 共产生 n 个 σ_v , 群元素有

$$C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$$

C_n 点群的阶次是 $2n$ 。

(1) $C_{1v} = C_1$: 群元素有 $C_1 = E, \sigma_v$, 例如邻溴氯苯。

(2) C_{2v} : 群元素有 $C_2, C_2^2 = E, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}$, 例如 H_2O 。 C_{2v} 的群元素是对易的, 故是对易群。

(3) C_{3v} : 群元素有 $C_3, C_3^2, C_3^3 = E, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$, 所有三角锥形分子都属 C_{3v} , 例如 NH_3 。

(4) C_{4v} : 群元素有 $C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3 = C_4^{-1}, C_4^4 = E, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v^{(4)}$, 例如四方锥形的 IF_5 。

(5) $C_{\infty v}$: 非对称的线形分子在核间轴方向有一个 C_{∞} 轴, 有无穷多个 σ_v 通过 C_{∞} 轴, 例如 HCN 。

除了 $C_{\infty v}$ 外, 属于 $n > 4$ 的 C_{nv} 点群的分子很少。

三、 C_{nh} 点群

在 C_n 点群的基础上, 加一个垂直于 n 重轴的对称面 σ_h , 如果 n 是偶数, 还会出现对称中心 i 。

C_{nh} 点群还含有象转轴的动作, 例如 C_{4h} , 除了含有 $C_4, C_2, C_4^3, C_4^2, C_4^3 = E, \sigma_h$ 外, 还含有

$$\begin{aligned}\sigma_h C_4 &= S_4 & \sigma_h C_4^2 &= S_4^2 \\ \sigma_h C_4^3 &= S_4^3 & \sigma_h C_4^4 &= S_4^4\end{aligned}$$

C_{6h} 除了含有 $C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5, C_6^6 = E, \sigma_h$ 外, 还含有

$$\begin{aligned}\sigma_h C_6 &= S_6 & \sigma_h C_6^2 &= S_6^2 \\ \sigma_h C_6^3 &= i & \sigma_h C_6^4 &= S_6^4 \\ \sigma_h C_6^5 &= S_6^5\end{aligned}$$

可以看出, C_{nh} 点群的阶次是 $2n$, 群中所有元素是互相对易的, 是对易群。

(1) $C_{1h} = C_{1v} = C_s$: 群元素有 $C_1 = E, \sigma_h, \sigma_h$ 也可当作 σ_v , 所以 $C_{1h} = C_{1v}$, 通常使用符号 C_s 。

(2) C_{2h} : 群元素有 $C_2, C_2^2 = E, \sigma_h, i$, 例如反式 = 氯乙烯。

(3) C_{3h} : 群元素有 $C_3, C_3^2, C_3^3 = E, \sigma_h, S_6, S_6^5$ 。

属于 $n > 3$ 的 C_{nh} 点群的分子很少。

四、 S_n 点群

S_n 点群有一个 S_n 轴, 但没有垂直 S_n 轴的对称面。

如果 n 是奇数, $S_n^2 = C_n^2 \sigma_h^2 = \sigma_h$, $S_n^{2n} = E$ 此时有 $2n$ 个对称动作, 因为 S_n (n 奇数) 既有 σ_h 又有 $C_n^m = S_n^{2m}$, 就变成了 C_{nh} (n 奇数), 所以 S_n 点群的 n 定义为偶数。

因为 S_n^2 (n 偶数) $= E$, 所以 S_n 点群的阶次是 n 。 S_n 的幂还可产生其他动作, 例如 $S_4^2 = C_2^2 \sigma_h^2 = C_2$ 。

(1) $S_2 = C_i$: 群元素有 $S_2 = i, S_2^2 = E$, 例如反式 $\text{ClFHC}-\text{CHFCl}$, 该点群通常用 C_i 表示。

(2) S_4 : 群元素有 $E, S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3$, 例如 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯。

属于 $n > 2$ 的 S_n 点群的分子, 往往是不常见的分子。

五、 D_n 点群

在 C_n 的基础上, 加一个垂直于 n 重轴的二重轴, 在 n 重轴的有关动作作用下, 产生彼此夹角相等的 n 个二重轴, 群元素有

$$E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}$$

阶次是 $2n$ 。

(1) $D_1 = C_2$: 群元素有 $C_1 = E, C_2$, 相当于 C_2 点群。

(2) D_2 : 含有三个互相垂直的二重轴, 群元素有 $E, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}$ 。

一般地讲, 一个 D_n 点群的分子, 可以看作属于 C_{nv} 的两个等同基团“背对背”相连, 夹角是除了 $\frac{m\pi}{n}$ 以外的任何角度, m 是任何整数。例如乙烯分子中的两个 $C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ 都属 C_{2v} 点群, 如果两个 $C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ 基团这样相连: 一个基团在一个平面内, 另一个基团在另一平面内, 两个平面的夹角是 $\frac{m\pi}{2}$ 以外的任何角度, 这种构像的乙烯属于 D_2 点群。

(3) D_3 : 群元素有 $E, C_3, C_3^2, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$, 乙烷中的两个 CH_3 都属 C_{3v} 点群, 如果两个 CH_3 夹角是 $\frac{m\pi}{3}$ 以外的任何角度, 这种构像的分子属 D_3 点群。

属于 $n > 3$ 的 D_n 点群的分子很难找到。

六、 D_{nh} 点群

在 D_n 点群的基础上, 加一个垂直于主轴的 σ_h , 除了含有下列群元素

$$C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E, \sigma_h, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}$$

C_n 的 $n-1$ 个幂还要和 σ_h 组合, 产生象转轴动作 $S_n = C_n \sigma_h, C_n^2 \sigma_h, \dots, C_n^{n-1} \sigma_h$. 当 n 为偶数时, $C_n^{n/2} \sigma_h = C_2 \sigma_h = i$, 存在对称中心. 此外, 还要产生通过主轴和二重轴的 σ_v , 这样的 σ_v 有 n 个

$$\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$$

为什么会产生 σ_v 呢? 如图6.3所示, 点 p 经过镜面 v' 反映, 得到 p' , 再经过镜面 v 的反映, 得到 p'' , v' 和 v 之间夹角为 ϕ . 由 p 到 p'' , 相当于旋转了 2ϕ , 旋转轴就是镜面 v' 和 v 的交线, $\sigma_v \sigma_v = C(2\phi), \sigma_v = \sigma_v C(2\phi), \phi = 90^\circ$ 时, $C(2\phi) = C(\pi)$. 互相垂直的两个镜面的交线为二重轴, 当 σ_h 上有 C_2 时, 则有通过 C_2 并垂直于 σ_h 的 σ_v 出现.

D_{nh} 点群的阶次为 $4n$. D_{nh} 点群和相应的 C_{nv} 点群的关系是: C_{nv} 加 σ_h 就得到 D_{nh} .



图6.3 两个镜面的交线为旋转轴

(1) D_{2h} 含有三个互相垂直的二重轴、三个互相垂直的 σ 和一个对称中心. 因为三个二重轴是等价的, 所以略去 σ 的下标 v 和 h . 例如乙烯.

(2) D_{3h} : 群元素有 $C_3, C_3^2, C_3^3 = E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, \sigma_h, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, S_6, S_6^5$, 例如1,3,5-三氟苯.

(3) D_{4h} : 群元素有 $C_4, C_4^3 = C_2, C_4^2, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)},$

$\sigma_h, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v^{(4)}, S_4, S_2 = i, S_1^3$, 例如 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 。

(4) D_{5h} : 群元素有 $C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, E, \sigma_h, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v^{(4)}, \sigma_v^{(5)}, S_6, S_6^5, S_6^3, S_6^2$, 例如环戊烯基。

(5) D_{6h} : $C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_3^2, C_6^5, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, C_2^{(6)}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \sigma_v^{(4)}, \sigma_v^{(5)}, \sigma_v^{(6)}, S_6, S_3, S_2 = i, S_5, S_5^5$, 例如苯。

(6) $D_{\infty h}$: 对称的线形分子在核间轴方向有 C_∞ 轴, 还有 i, σ_h , 无限个 C_2 和 σ_v , 例如 N_2, CO_2 。

除了 $D_{\infty h}$ 外, 属于 $n > 6$ 的 D_{nh} 点群的分子很少。

七、 D_{nd} 点群

在 D_n 点群(阶次 $2n$)的基础上, 加一个平分两个二重轴之间夹角的 σ_d , 在 n 重轴有关动作的作用下, 产生 n 个 σ_d , 此外不同的 C_2 和 σ_d 作用将产生 n 个象转轴的动作。

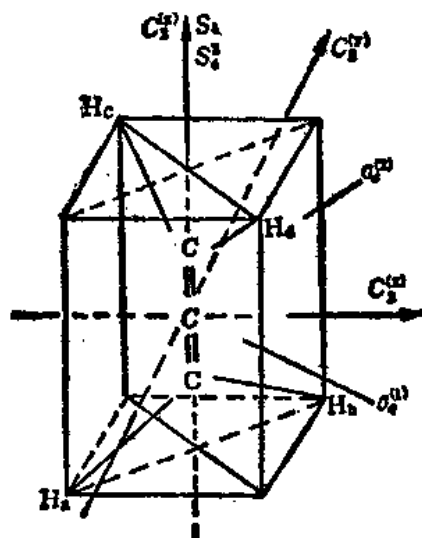


图6.4 丙二烯的对称性

$$S_{2n}, S_{2n}^3, S_{2n}^5, \dots, S_{2n}^{n-1}$$

D_{nd} 点群的阶次是 $4n$ 。上述结论可从 D_{2d} 点群得到证实。

(1) D_{2d} : 见图6.4, 丙二烯属 D_{2d} 点群。 D_{2d} 除了含有 D_2 的元素 $E, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}$, 有了 $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}$, 还会

出现 $C_2^{(x)}\sigma_d^{(1)} = S_4$, $C_2^{(y)}\sigma_d^{(1)} = S_4$. 但是 $C_2^{(z)}\sigma_d^{(1)} = \sigma_d^{(2)}$, $C_2^{(x)}\sigma_d^{(2)} = \sigma_d^{(1)}$, 不是新出现的元素。

可将丙二烯看作两个等同的部分组成, 每一部分都具有 C_{2v} 的对称性, 各在一个平面内, 两个平面的夹角是 $\frac{\pi}{2}$ 。

(2) D_{3d} : 群元素有 $C_3, C_3^2, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, S_6, S_6^5 = i, S_6^4, S_6^3$. 乙烷中的两个 $-\text{CH}_3$ 都属 C_{3v} 点群, 两个 $-\text{CH}_3$ 按照 $\frac{\pi}{3}$ 取向, 则属 D_{3d} 点群。

(3) D_{4d} : 群元素有 $C_4, C_4^3 = C_2, C_4^2, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \sigma_d^{(4)}, S_8, S_8^7, S_8^6, S_8^5$. 两个相同的四方锥, 都属 C_{4v} 点群, 将这两个四方锥的顶点相连, 并使二者按 $\frac{\pi}{4}$ 取向, 这种模型属 D_{4d} 点群。

(4) D_{5d} : 群元素有 $C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \sigma_d^{(4)}, \sigma_d^{(5)}, S_{10}, S_{10}^9, S_{10}^8 = i, S_{10}^7, S_{10}^6$. 把交错构型的二茂铁, 看作由两个相同的五角锥构成, 每个五角锥都属 C_{5v} 点群, 这两个五角锥正是按 $\frac{\pi}{5}$ 取向的, 所以该分子属 D_{5d} 点群。

属于 $n > 5$ 的 D_{nd} 点群的分子较少。

八、 T_d 和 T, T_h 点群

T_d 点群是正四面体全部对称要素的对称动作形成的群。

通过正四面体每个顶点并垂直于底面的有一个三重轴, 因有四个顶点, 故有

$C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{(4)}, E$. 通过相对的两条棱的中点有二重轴, 因为有六条棱, 故有 $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$

每个二重轴的方向也是四重象转轴的方向，故有 $S_4^{(1)}, S_4^{(2)}, S_4^{(3)}, S_4^{(4)}; S_4^{(1)}, S_4^{(2)}, S_4^{(3)}, S_4^{(4)}$

通过每个二重轴的，有两个互相垂直的 σ_d ，每个 σ_d 都是平分两个三重轴之间夹角，因为有三个二重轴，故有 $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \sigma_d^{(4)}, \sigma_d^{(5)}, \sigma_d^{(6)}$ 。 T_d 点群的阶次是24，正四面体形的分子都属 T_d 点群，例如甲烷等。

只是由 $C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{(5)}, C_3^{(6)}, C_3^{(7)}, C_3^{(8)}, E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$ 形成的点群，称为 T 点群。 T 点群加对称中心 i 可形成 T_h 点群。属于 T 和 T_h 点群的分子很难找到。

九、 O 和 O_h 点群

如果将立方体的每个面心取一点，则可联成正八面体，立方体和正八面体具有相同的对称要素，这些对称要素的对称动作形成的群称为 O_h 点群。下面借正八面体模型加以说明。

正八面体上下两个顶点的连线方向有一个 C_4 ，有6个顶点，有3个 C_4 ，有9个对称操作 $C_4^{(1)}, C_4^{(2)} = C_2, C_4^{(3)}, \dots, C_4^{(6)}, C_4^{(7)} = C_2, C_4^{(8)}$ 。 C_4 的方向也是 C_2 的方向。每两个相对平行棱的中点连线有一个 C_2 ，12条棱有6个 C_2 ： $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(6)}$ 。上下平行的两个正三角形中心连线方向有一个 C_3 ，8个正三角形，有4个 C_3 ，有8个对称操作： $C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, \dots, C_3^{(4)}, C_3^{(5)}, C_3^{(6)}$ 。加上 E ，共24个元素，形成 O 群。属于 O 群的分子很少。

再看正八面体模型，中心位置有 i ；垂直于 C_4 的有 σ_h ，共3个 σ_h ： $\sigma_h C_4 = S_4, \sigma_h C_4^3 = S_4^3$ ，共有6个 S_4 ： $S_4^{(1)}, S_4^{(2)}, \dots, S_4^{(6)}, S_4^{(7)}$ ； $i C_3 = S_6 = S_6^{-1}, i C_3^2 = S_6^5$ ，共有8个 S_6 ： $S_6^{(1)}, S_6^{(2)}, \dots, S_6^{(8)}, S_6^{(9)}$ ；通过 C_4 的有两个互相垂直的 σ_v ，共有6个 σ_v ： $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(6)}$ 。以上24个元素，加上 O 群24个元素，共48个元素，形成 O_h 群。凡是正八面体或立方体形的分子都属 O_h 群。

如何将分子归属到所在的点群呢？

(1) 如果分子是线形的，若无 i ，则属 $C_{\infty v}$ ；有 i ，则属 $D_{\infty h}$ 。

(2) 如果分子是正四面体形，则属 T_d ；分子是正八面体或立方体形，则属 O_h 。

(3) 如果分子只有 i ，则属 C_i ；只有一个 σ ，则属 C_s ；什么对称要素都没有，则属 C_1 。

(4) 如果分子只有 $S_n (n=4, 8, \dots)$ 及 S_n 产生的对称要素，则属 S_n 。

(5) 如果在同一平面内，没有 nC_2 垂直于最高次轴 C_n ；有一个 σ_h ，则属 C_{nh} ；无 σ_h 但有 $n\sigma_v$ ，则属 C_{nv} ；既无 σ_h ，又无 σ_v ，则属 C_n 。

(6) 在同一平面内，有 nC_2 垂直于最高次轴 C_n ；有 σ_h ，则属 D_{nh} ；有通过 C_n 并平分 C_2 之间夹角的 $n\sigma_d$ ，则属 D_{nd} ；既无 σ_h ，又无 σ_d ，则属 D_n 。

上述步骤总结在表 6.3 中。

表 6.3 常见分子点群的判别方法

点 群		判 别 方 法		
特殊点群	$C_{\infty v}$	} 线分子	无 i	
	$D_{\infty h}$		有 i	
	T_d (正四面体群)		4 C_3	$6\sigma_d$ (平分 C_3 夹角), $3C_2$ (S_4)
	O_h (正八面体群)			$3C_4, 6C_2, i, 3\sigma_h, 6\sigma_v$
无轴群 (无 C_n 或 $n > 2$ 的 S_n)	C_1	} 只有 C_1 轴	只有 E	
	C_i (S_2)		只有 i	
	C_s (C_{1h})		只有一个 m	

续表

有轴群 (有 S_n 或 C_n)	$S_n (n = 4, 8, \dots)$	只有 S_n 及其产生的群元素	
	C_n	有 一个 C_n $n \geq 2$	一个 σ_h (n 偶数时有 i)
	C_{nh}		n 个 σ_v
	C_{nv}		nC_2
	D_n		\perp
	D_{nh}		1 个 σ_h , $n\sigma_v$ (n 偶数时有 i)
	D_{nd}		C_n n 个 σ_d (n 奇数时有 i)

§ 6.4 群的表示

一、 C_{3v} 的表示

如图6.5所示,将 CH_3Cl 的 3 个 H 原子置于 xy 平面上, C 和 Cl 在 z 轴上, H_1 、 H_2 和 H_3 的坐标分别是 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 、 (x_3, y_3) , 所有的对称操作只是交换 H 原子的位置。为了明显起见, 我们从 xy 平面的坐标原点出发, 向 3 个 H 原子方向画 3

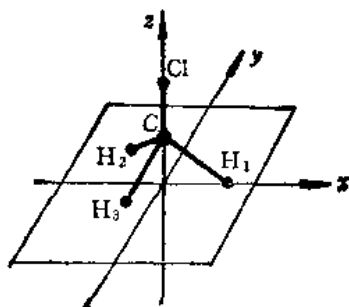


图6.5 直角坐标系的氯甲烷

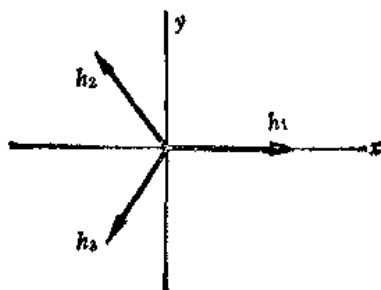


图6.6 氯甲烷投影在 xy 平面上的三个归一化矢量

个归一化的矢量 $h_1(1,0)$, $h_2(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})$, $h_3(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$ (见图6.6). C_{3v} 群的每个对称操作都可用相应的矩阵表示。例如

$$C_3 h_1 = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = h_2$$

类似的，可以得到其他对称动作的表示矩阵，结果列在表6.4中

表6.4 C_{3v} 的 E 表示

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
C_{3v}	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	基	
E	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	(x, y)	

这些矩阵的变换对象是三组坐标 (x, y) , (x, y) 称为基。这些矩阵的集合 E , 在矩阵乘法下, 构成一个群。一般的说, 如果矩阵集合 M 构成一个群, 并且服从群 G 的乘法表, 则说 M 为群 G 的

一个矩阵表示，简称表示。 E 是 C_{3v} 的一个表示， E 是二维的，并且和 C_{3v} 同构。作为群 G 的表示来说，不一定要要求 M 和 G 同构， M 的维数可以是一维、二维、甚至更高，矩阵元可以是实数、复数甚至虚数，但要求 M 和 G 同态， M 服从 G 的乘法表。基不同，表示不同，基的选取是无限的，群的表示也是无限的。例如，以 Z 为基， C_{3v} 的所有对称动作都不会使 Z 改转，所以

$$E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)} \rightarrow 1$$

这种表示叫 A_1 表示。如果 R_z 代表绕 Z 轴的反时针旋转，以 R_z 为基，因为旋转动作不会改变 R_z 的旋转方向，反映改变了 R_z 的旋转方向。所以

$$E, C_3, C_3^2 \rightarrow 1, \quad \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)} \rightarrow -1$$

这是 A_2 表示。 A_1 、 A_2 和 C_{3v} 同态， A_1 、 A_2 都是一维的(群元素是一行一列矩阵)。上述三种表示总结在表6.5中。

表6.5 C_{3v} 的几个表示

C_{3v}	E	C_3	C_3^2
A_1	1	1	1
A_2	1	1	1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$
M	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

续表

C_{3v}	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
A_1	1	1	1
A_2	-1	-1	-1
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$
M	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

如果图6.5的坐标原点取在C原子中心, 矢量 $\overrightarrow{CH_1}$ 、 $\overrightarrow{CH_2}$ 、 $\overrightarrow{CH_3}$ 用相应的列矩阵表示

$$\overrightarrow{CH_1} \rightarrow \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z \end{pmatrix}, \quad \overrightarrow{CH_2} \rightarrow \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z \end{pmatrix}, \quad \overrightarrow{CH_3} \rightarrow \begin{pmatrix} x_3 \\ y_3 \\ z \end{pmatrix}, \quad E \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$C_3 \rightarrow \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ & 0 \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$C_3^2 \rightarrow \begin{pmatrix} \cos 240^\circ & -\sin 240^\circ & 0 \\ \sin 240^\circ & \cos 240^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ 在图 6.5}$$

中, 假设 $\sigma_s^{(1)}$ 包含 H_1, Cl 原子, $\sigma_s^{(2)}$ 包含 H_2, Cl 原子, $\sigma_s^{(3)}$ 包含 H_3, Cl 原子. 可以验证

$$\begin{aligned}\sigma_s^{(1)} &\rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_s^{(2)} \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \sigma_s^{(3)} &\rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\end{aligned}$$

这些矩阵形成了矩阵群 M (见表 6.5), M 是以 (x, y, z) 为基的一个表示.

如果不以坐标为基, 而以坐标函数为基, 通过群的操作, 使得函数之间发生变换. 在 CH_3Cl 中, 考虑某一点与坐标原点的距离 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$

$$\begin{aligned}C_3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix} \\ \begin{cases} C_3x = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ C_3y = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ C_3z = z \end{cases}\end{aligned}$$

$$C_3 r = \left[\left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \right)^2 + z^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ = [x^2 + y^2 + z^2]^{\frac{1}{2}} = r$$

类似的得到 $C_3^2 r = r, E r = r, \sigma_v^{(1)} r = r, \sigma_v^{(2)} r = r, \sigma_v^{(3)} r = r$. C_{3v} 的所有操作都只是使 r 变为 r , r 产生了全对称表示 A_1 , 我们说 r 是全对称函数。

二、可约和不可约表示的特征标

设 M 是群 G 的一个表示, M 的矩阵 $A, B \dots$ 不是对角方块矩阵, 如果能找到矩阵 X 作相似变换, 使得矩阵 $A, B \dots$ 变为对角方块矩阵

$$X^{-1}AX = A' = \begin{pmatrix} \boxed{A_1} & & 0 \\ & \boxed{A_2} & \\ 0 & & \boxed{A_n} \end{pmatrix},$$

$$X^{-1}BX = B' = \begin{pmatrix} \boxed{B_1} & & 0 \\ & \boxed{B_2} & \\ 0 & & \boxed{B_n} \end{pmatrix},$$

$$X^{-1}CX = C' = \begin{pmatrix} \boxed{C_1} & & 0 \\ & \boxed{C_2} & \\ 0 & & \boxed{C_3} \end{pmatrix}, \dots$$

$$\vdots$$

而且得到的较小矩阵 $A_1, B_1, C_1 \cdots$ 阶次相同; $A_2, B_2, C_2 \cdots$ 阶次相同, \cdots ; $A_n, B_n, C_n \cdots$ 阶次相同, 则称 M 为可约表示。如果找不到矩阵 X 使 M 的所有矩阵约化, 则称 M 为不可约表示。

可以证明, 如果按以上方式约化 M , 那末, $A_1, B_1, C_1 \cdots$, $A_2, B_2, C_2 \cdots; \cdots; A_n, B_n, C_n \cdots$ 形成了新的表示。例如, 如果 $AB = C$, $X^{-1}ABX = X^{-1}CX$, $X^{-1}A(XX^{-1})BX = X^{-1}CX$, $(X^{-1}AX) \cdot (X^{-1}BX) = X^{-1}CX$, $A'B' = C'$, 因为 A', B', C' 都是对角方块矩阵, 必有 $A_1B_1 = C_1$, $A_2B_2 = C_2$, $\cdots, A_nB_n = C_n$, 因为 $\Gamma_1 = \{A_1, B_1, C_1, \cdots\}$; $\Gamma_2 = \{A_2, B_2, C_2, \cdots\}$; $\cdots \Gamma_n = \{A_n, B_n, C_n, \cdots\}$ 都是群 G 的表示。在三维空间, 任意一个向量都可以表示为三个正交矢量的线性组合。类似的, 对于有限群来说, 任意一个表示 Γ 都可以写成直和

$$\Gamma = C_1\Gamma_1 \oplus C_2\Gamma_2 \oplus \cdots \oplus C_n\Gamma_n \quad (6.4-1)$$

$C_1, C_2, \cdots C_n$ 是正整数或零。例如 C_{1v} 的表示 $M = A_1 \oplus E$ 。

三、特征标

表示矩阵的对角元之和称为特征标, 通常以 χ 表示。矩阵的特征标不随相似变换而改变。如果 $X^{-1}AX = B$, B 是 $n \times n$ 矩阵。

$$\chi_B = \sum_{i=1}^n B_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n X_{ij}^{-1} A_{jk} X_{ki} \quad (6.4-2)$$

因为矩阵元是标量, 乘法顺序可以改变, 因此(6.4-2)式可写为

$$\chi_B = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^n \chi_{ki} X_{ij}^{-1} \right) A_{jk}$$

$$= \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n \delta_{kj} A_{ik} = \sum_{k=1}^n A_{kk} = \chi_A \quad (6.4-3)$$

说明同一类操作的矩阵有相同的特征标。表 6.6 就是 C_{3v} 的特征标表。为了方便起见, C_3 和 C_3^2 写作 $2C_3$, $\sigma_v^{(1)}$ 、 $\sigma_v^{(2)}$ 、 $\sigma_v^{(3)}$ 写作 $3\sigma_v$ 。因为恒等操作矩阵的对角元都是 1, 因此恒等操作矩阵的 $\chi = 2$, 说明表示 E 是二维的。

表 6.6 C_{3v} 的特征标

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

特征标表中, 常用符号的意义如下:

(1) A 和 B 代表一维不可约表示, 绕主轴旋转的特征标 +1 时用 A , -1 时用 B 。 T 和 G 分别代表三维和四维表示。

(2) 下标的意义是: 对 σ_v 的反映对称的用 1, 反对称的用 2; 对 i 的倒反对称的用 g , 反对称的用 u 。

(3) 上标一撇和两撇分别代表对 σ_h 的反映是对称的和反对称的。

四、不等价表示和特征标的几个性质

如果两个不可约表示只差一个相似变换, 则称两个不可约表示是等价的。一个群的不等价不可约表示是群的重要特征。下列不等价表示和特征标的几个性质对群论的应用是重要的。

1. 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

2. 群的不可约表示维数平方和等于群的阶

$$l_1 + l_2 + \cdots + l_i + \cdots + l_n = h \quad (6.4-4)$$

式中 l_i 代表第 i 个不可约表示 Γ_i 的维数。 h 是群的阶。

3. 任何两个不等价不可约表示 Γ_i 和 Γ_j 的矩阵元满足正交关系

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \sqrt{\frac{l_i}{h}} \Gamma_j(R)_{m'n'} \sqrt{\frac{l_j}{h}} = \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (6.4-5)$$

$\Gamma_i(R)_{mn}$ 代表 Γ_i 不可约表示中，群元素 R 的表示矩阵的 m 行 n 列的矩阵元。 l_i 和 l_j 是 Γ_i 和 Γ_j 的维数。(6.4-5) 式包含以下三种情况。

(1) 如果 Γ_i 和 Γ_j 相同， $\delta_{ij} = 1$ ，但是 $m \neq m'$ 或 $n \neq n'$

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \Gamma_i(R)_{m'n'} = 0 \quad (6.4-6)$$

说明可以将 h 个群元素的矩阵元 $\Gamma_i(R_1)_{mn}$, $\Gamma_i(R_2)_{mn}$, ..., $\Gamma_i(R_h)_{mn}$ 看作一个 h 维矢量的分量，将矩阵元 $\Gamma_i(R_1)_{m'n}$, $\Gamma_i(R_2)_{m'n}$, ..., $\Gamma_i(R_h)_{m'n}$ (或者下标取 mn') 看作另一个 h 维矢量的分量，这两个矢量是正交的。

(2) 如果只是 $i \neq j$ ， $\delta_{ij} = 0$

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \Gamma_j(R)_{mn} = 0 \quad (6.4-7)$$

说明从同一个群的两个不同的不可约表示中，任取两个类似的矢量，它们也是正交的。例如 C_{3v} 中， $\Gamma_{A_1}(R)_{11} = \{1, 1, 1, 1, 1, 1\}$ ， $\Gamma_E(R)_{11} = \left\{1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\}$

$$\sum_R \Gamma_E(R)_{11} \Gamma_{A_1}(R)_{11} = (1)(1) + \left(-\frac{1}{2}\right)(1)$$

$$\begin{aligned}
& + \left(-\frac{1}{2}\right)(1) + (1)(1) + \left(-\frac{1}{2}\right)(1) \\
& + \left(-\frac{1}{2}\right)(1) = 0
\end{aligned}$$

如果 $\Gamma_j(R)_{mn}$ 取 $\Gamma_{A_1}(R)$, 对于不可约表示 $\Gamma_i(A_1$ 除外)来说, 总有 $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} = 0$

(3) 如果 $i = j$, $m = m'$, $n = n'$

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \Gamma_i(R)_{mn} = \frac{h}{l_i} \quad (6.4-8)$$

任一矢量长度的平方和等于 $\frac{h}{l_i}$.

(4) 如果考虑对角元, 根据(6.4-5)式

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \Gamma_j(R)_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{nn'} \quad (6.4-9)$$

对 m 和 m' 求和, m 从 1 到 l_i , m' 从 1 到 l_j

$$\begin{aligned}
& \sum_R \sum_{m=1}^{l_i} \sum_{m'=1}^{l_j} [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \Gamma_j(R)_{m'n'} \\
& = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \sum_{n=1}^{l_i} \sum_{n'=1}^{l_j} \delta_{nn'} \\
& \sum_R [\chi_i(R)]^* \chi_j(R) = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \sum_{n=1}^{l_i} 1 \\
& = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} l_i = h \delta_{ij}
\end{aligned}$$

$$\text{当 } i \neq j \text{ 时, } \sum_R [\chi_i(R)]^* \chi_j(R) = 0 \quad (6.4-10)$$

$$\text{当 } i = j \text{ 时, } \sum_R |\chi_i(R)|^2 = h \quad (6.4-11)$$

由(6.4-10)式和(6.4-11)式可知, 每个不可约表示的特征标如同一个矢量的分量. 不同的矢量互相正交, 每个矢量长度的平方都是 h , 或者说, 每个矢量的长度都是 $h^{\frac{1}{2}}$. 合并(6.4-10)式和(6.4-11)式,

$$\sum_R [\chi_i(R)]^* \chi_j(R) = h \delta_{ij} \quad (6.4-12)$$

令 $\chi(R)$ 为可约表示中操作 R 的特征标, 因为可约表示中, 操作 R 的矩阵, 经过相似变换变为对角方块矩阵后, 特征标不变, 所以

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R) \quad (6.4-13)$$

a_i 是可约表示中第 i 个不可约表示出现的次数. 两边乘 $\chi_j(R)$, 并对 R 求和,

$$\sum_R \chi(R) \chi_j(R) = \sum_i \sum_R a_i \chi_i(R) \chi_j(R) \quad (6.4-14)$$

将(6.4-12)式(设 $\chi_i(R)$ 为实数)代入(6.4-14)式

$$\begin{aligned} \sum_R \chi(R) \chi_j(R) &= \sum_i a_i h \delta_{ij} = h \sum_i a_i \delta_{ij} = h a_j, \\ a_j &= \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R) \end{aligned} \quad (6.4-15)$$

如果已经得到了一个群的可约表示, 利用(6.4-15)式, 可以求出每个不可约表示在可约表示中出现的次数.

五、循环群的表示

C_n 群有 n 个元素: $C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E$. C_n 群是循环群,

每个元素自成一类，共计 n 个类，故有 n 个不可约表示，根据 (6.4-4) 式

$$l_1^2 + l_2^2 + \cdots + l_n^2 = n$$

说明每个表示都是一维的，每个群元素的表示就是特征标。一维表示的恒等操作的特征标总是 1，由于 $C_n^n = E$ ，故有

$$(\chi_{C_n})^n = \chi_E = 1 \quad (6.4-16)$$

χ_{C_n} 等于 1 的 n 次根。 χ_{C_n} 一般是复数，理由如下

$$[\cos \alpha + i \sin \alpha]^2 = \cos 2\alpha + i \sin 2\alpha$$

$$\vdots$$

$$[\cos \alpha + i \sin \alpha]^n = \cos n\alpha + i \sin n\alpha$$

$$\text{令 } \alpha = 2m\pi + \phi$$

$$\begin{aligned} & [\cos(2m\pi + \phi) + i \sin(2m\pi + \phi)]^n \\ &= \cos(2mn\pi + n\phi) + i \sin(2mn\pi + n\phi) \end{aligned}$$

$$\text{令 } 2mn\pi + n\phi = 2m\pi + \theta, \quad 2m\pi + \phi = \frac{2m\pi + \theta}{n}$$

$$\begin{aligned} & \left[\cos\left(\frac{2m\pi + \theta}{n}\right) + i \sin\left(\frac{2m\pi + \theta}{n}\right) \right]^n \\ &= \cos(2m\pi + \theta) + i \sin(2m\pi + \theta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cos\left(\frac{2m\pi + \theta}{n}\right) + i \sin\left(\frac{2m\pi + \theta}{n}\right) \\ &= [\cos(2m\pi + \theta) + i \sin(2m\pi + \theta)]^{1/n} \end{aligned}$$

根据尤拉公式，当 $\theta = 0$ 时

$$e^{i2m\pi/n} = (e^{i2\pi})^{1/n} = (1)^{1/n}, \quad m = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$\chi_{C_n} = e^{i2m\pi/n} \quad (n = 1, 2, \cdots) \quad (6.4-17)$$

C_n 群的特征标可以一般的写为

$$\chi_{C_k}^h = e^{i2\pi hk/n} \quad k=1, 2, \dots, n \quad (6.4-18)$$

不同的 k , 对应不同的群元素, 不同的 m , 对应不同的表示, 例如, C_3 点群有三个群元素, $n=3, k=1, 2, 3, m=0, 1, 2$, 有关的表示列在表6.7中。

表6.7 C_3 点群的不可约表示

	C_1	C_2	$C_3 = E$
Γ_1	1	1	1
$E \begin{cases} \Gamma_2 \\ \Gamma_3 \end{cases}$	$e^{i2\pi/3} = \varepsilon \quad (e^{i2\pi/3})^2 = \varepsilon^*$	$(e^{i2\pi/3})^2 = \varepsilon^*$	$(e^{i2\pi/3})^3 = 1$
	$e^{i4\pi/3} = \varepsilon^*$	$(e^{i4\pi/3})^2 = \varepsilon$	$(e^{i4\pi/3})^3 = 1$

令
$$\varepsilon = e^{i2\pi/3} = \cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} \quad (6.4-19)$$

$$e^{i4\pi/3} = e^{i(2\pi - \frac{2\pi}{3})} = \cos\left(2\pi - \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$+ i \sin\left(2\pi - \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$= \cos \frac{2\pi}{3} - i \sin \frac{2\pi}{3} = \varepsilon^*$$

$$e^{i2\pi} = e^{i(2\pi + \frac{2\pi}{3})} = \cos\left(2\pi + \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$+ i \sin\left(2\pi + \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$= \cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} = \varepsilon$$

Γ_2 和 Γ_3 互为复数共轭, 二者相加

$$\begin{aligned}\varepsilon + \varepsilon^* &= \cos \frac{2\pi}{3} + i \sin \frac{2\pi}{3} + \cos \frac{2\pi}{3} \\ &\quad - i \sin \frac{2\pi}{3} = 2 \cos \frac{2\pi}{3} = -1\end{aligned}$$

1+1=2, 得到二维表示, 因此, 将 Γ_1 和 Γ_2 括在一起, 用 E 表示。

§ 6.5 对称性与量子化学

一、波函数作为不可约表示的基

首先考虑非简并的情况, 即一个 E 对应一个 ψ 。假设分子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (6.5-1)$$

R (看作算符) 作用于 (6.5-1) 式

$$R\hat{H}\psi = RE\psi \quad (6.5-2)$$

R 是分子骨架点群的任一个对称操作。在 CH_3Cl 中, 如果 $R = C_3$, 在 C_3 作用下, 三个 H 原子互换位置, 分子构型没有改变, 或者说, 和原始构型是不可区分的, 电子的动能以及作用在电子上的位场不会由于 H 原子互换位置而改变, 说明在 R 作用下, \hat{H} 的形式不变, E 也不变。因此 (6.5-2) 式中的 \hat{H} 和 E 可以拿到 R 的左边

$$\hat{H}R\psi = ER\psi \quad (6.5-3)$$

可见 $R\psi$ 和 ψ 一样, 也是 \hat{H} 的本征函数, 且具有相同的能量本征值 E 。因为考虑的是非简并态

$$R\psi = k\psi \quad (6.5-4)$$

这里 k 是常数。如果 ψ 是归一化的，为了使 $R\psi$ 归一化，

$$k^2 \int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad k = \pm 1$$

$$R\psi = (\pm 1)\psi \quad (6.5-5)$$

说明 R 的表示矩阵是一行一列的矩阵，这种表示当然是不可约的，因此非简并态的波函数形成不可约表示的基。

如果 E 是简并的，简并度为 n ，即 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是有着相同 E 的本征函数

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6.5-6)$$

因为 \hat{H} 是线性算符，所以 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 的线性组合也是 \hat{H} 的属于 E 的本征函数。

$$\begin{aligned} \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n) &= E(c_1\psi_1 \\ &+ c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n) \end{aligned}$$

根据(6.5-3)式， $R\psi_i$ 也是属于 E 的本征函数，所以，一般的说， $R\psi_i$ 应是 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 的线性组合

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^n \psi_j c(R)_{ji} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6.5-7)$$

$$\begin{aligned} &R(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) \\ &= (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) \begin{pmatrix} c(R)_{11} & \dots & c(R)_{1i} & \dots & c(R)_{1n} \\ c(R)_{21} & \dots & c(R)_{2i} & \dots & c(R)_{2n} \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ c(R)_{n1} & \dots & c(R)_{ni} & \dots & c(R)_{nn} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

组合系数 $c(R)_{ji}$ 既和起始的 ψ_i 有关，也和 R 是什么对称操作有关， R 不同时，展开系数不同，表示矩阵也不同。这些矩阵都是 $n \times n$ 的矩阵，所以表示是 n 维的。可以证明，这种表示

是不可约的,参看(6.5-5)式,在非简并态的特殊情况下,已经证实了这一结论。以上说明具有相同本征值的本征函数也可以构成不可约表示的基。

二、特征标投影算符

利用投影算符的方法,可以从函数空间投影出不可约表示。假设群 G 有 k 类,有 k 个不可约表示,相应的有 k 个不同的函数空间,第 j 个不可约表示的维数是 l_j ,第 j 个函数空间由 l_j 个正交归一的基矢量描写。

$f_1^{(j)}, \dots, f_m^{(j)}, \dots, f_n^{(j)}, \dots, f_{l_j}^{(j)}$
 $\Gamma_j(R)_{m'n'}$ 是第 j 个不可约表示操作 R 的 m' 行 n' 列的矩阵元,和(6.5-7)式类似,将 R 作用在某个基矢量 $f_n^{(j)}$ 上,所得矢量为基矢量的线性组合

$$Rf_n^{(j)} = \sum_{m'=1}^{l_j} f_{m'}^{(j)} \Gamma_j(R)_{m'n}, \quad (6.5-8)$$

(6.5-8)式乘以第 i 个不可约表示操作 R 的某个矩阵元的共轭复数 $[\Gamma_i(R)_{mn}]^*$, 并对所有 R 求和

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* Rf_n^{(j)} = \sum_{m'=1}^{l_j} \sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* \cdot \Gamma_j(R)_{m'n} f_{m'}^{(j)} \quad (6.5-9)$$

(6.4-5)式代入(6.5-9)式

$$\begin{aligned} \sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]^* Rf_n^{(j)} &= \sum_{m'=1}^{l_j} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn} f_{m'}^{(j)} \\ &= \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{nn} f_n^{(j)} \quad (6.5-10) \end{aligned}$$

令 $n = m$, 并对 m 求和

$$\sum_R \sum_{m=1}^{l_i} [\Gamma_i(R)_{mm}]^* R f_a^{(j)} \\ = \sum_{m=1}^{l_i} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mn'} f_m^{(j)} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} f_a^{(j)} \quad (6.5-11)$$

$$\sum_{m=1}^{l_i} [\Gamma_i(R)_{mm}]^* = \chi^{*(i)}(R) \quad (6.5-12)$$

(6.5-12)式代入(6.5-11)式

$$\sum_R \chi^{*(i)}(R) R f_a^{(j)} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} f_a^{(j)} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} f_a^{(j)}$$

定义特征标投影算符为 (6.5-13)

$$P^{(i)} = \frac{l_i}{h} \sum_R \chi^{*(i)}(R) R \quad (6.5-14)$$

(6.5-14)式代入(6.5-13)式

$$P^{(i)} f_a^{(j)} = \delta_{ij} f_a^{(j)} \quad (6.5-15)$$

如果 $i \neq j$,

$$P^{(i)} f_a^{(j)} = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, k; n' = 1, 2, \dots, l_i) \quad (6.5-16)$$

如果 $i = j$,

$$P^{(i)} f_a^{(j)} = f_a^{(j)} \quad (i = 1, 2, \dots, k; n' = 1, 2, \dots, l_i) \quad (6.5-17)$$

如果

$$f^{(i)} = c_1 f_1^{(i)} + c_2 f_2^{(i)} + \dots + c_{l_i} f_{l_i}^{(i)} \quad (6.5-18)$$

如果 $i \neq j$, 那末根据(6.5-16)式

$$P^{(i)} f^{(j)} = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, k) \quad (6.5-19)$$

如果 $i = j$ ，那末根据(6.5-17)式

$$P^{(i)} f^{(i)} = f^{(i)} \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (6.5-20)$$

类似的，如果

$$\bar{F} = c f_1^{(i)} + c_2 f_2^{(i)} + \dots + c_{l_i} f_{l_i}^{(i)} + f^{(i)} + f^{(k)} \quad (j, k \neq i)$$

那末

$$P^{(i)} \bar{F} = c_1 f_1^{(i)} + c_2 f_2^{(i)} + \dots + c_{l_i} f_{l_i}^{(i)} = f^{(i)}$$

换句话说， $P^{(i)}$ 把不属于第 i 个空间的任何矢量都消除掉，而把属于该空间的矢量投影出来。

三、对称性与积分

假设矩阵

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

A, B 的直积定义为

$$\begin{aligned} A \otimes B &= \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

两个表示的直积就是两个表示下的相应群元素的表示矩阵的直积。

假设 f_1, f_2 是不可约表示 Γ_1 的基，在群的操作 R 作用下， f_1, f_2 变为 f'_1, f'_2

$$f'_1 = a_{11}f_1 + a_{12}f_2$$

$$f'_2 = a_{21}f_1 + a_{22}f_2$$

写成矩阵

$$\begin{pmatrix} f'_1 \\ f'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix}$$

类似的, 假设 g_1, g_2 是不可约表示 Γ_2 的基, 在 R 的作用下, g_1, g_2 变为 g'_1, g'_2

$$g'_1 = b_{11}g_1 + b_{12}g_2$$

$$g'_2 = b_{21}g_1 + b_{22}g_2$$

写成矩阵

$$\begin{pmatrix} g'_1 \\ g'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} f'_1 g'_1 &= (a_{11}f_1 + a_{12}f_2)(b_{11}g_1 + b_{12}g_2) \\ &= a_{11}b_{11}f_1g_1 + a_{11}b_{12}f_1g_2 \\ &\quad + a_{12}b_{11}f_2g_1 + a_{12}b_{12}f_2g_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f'_1 g'_2 &= a_{11}b_{21}f_1g_1 + a_{11}b_{22}f_1g_2 \\ &\quad + a_{12}b_{21}f_2g_1 + a_{12}b_{22}f_2g_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f'_2 g'_1 &= a_{21}b_{11}f_1g_1 + a_{21}b_{12}f_1g_2 \\ &\quad + a_{22}b_{11}f_2g_1 + a_{22}b_{12}f_2g_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f'_2 g'_2 &= a_{21}b_{21}f_1g_1 + a_{21}b_{22}f_1g_2 \\ &\quad + a_{22}b_{21}f_2g_1 + a_{22}b_{22}f_2g_2 \end{aligned}$$

写成矩阵

$$\begin{pmatrix} f'_1 & g'_1 \\ f'_1 & g'_2 \\ f'_2 & g'_1 \\ f'_2 & g'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1g_1 \\ f_1g_2 \\ f_2g_1 \\ f_2g_2 \end{pmatrix}$$

$$= \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} \begin{pmatrix} f_1g_1 \\ f_1g_2 \\ f_2g_1 \\ f_2g_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \chi_{12} &= a_{11}b_{11} + a_{11}b_{22} + a_{22}b_{11} + a_{22}b_{22} \\ &= (a_{11} + a_{22})(b_{11} + b_{22}) = \chi_1\chi_2 \end{aligned}$$

一般地说，两个不可约表示 Γ_i 、 Γ_j 的直积形成的表示 $\Gamma_{ij} = \Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 是可约表示，利用 (6.4-15) 式，可以分解为不可约表示。例如 C_{3v} 中， $E \otimes E$ 的特征标是

	E	$2C_3$	$3C_2$
$E \otimes E$	4	1	0

分解的结果： $E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ 。如果 $\Gamma_i = A_1$ ， $\chi_{ij}(R) = \chi_i(R)\chi_j(R) = \chi_i(R) \times 1 = \chi_i(R)$ ，此时 $\Gamma_{ij} = \Gamma_i$ 。

Γ_{ij} 在什么情况下包含全对称表示 A_1 呢？由于 A_1 的特征标都是 1，所以

$$m_{A_1} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{ij}(R) \cdot 1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) \quad (6.5-21)$$

(6.4-12) 式代入 (6.5-21) 式

$$m_{A_1} = \delta_{ij} \quad (6.5-22)$$

说明 $\Gamma_i = \Gamma_j$ 时, Γ_{ij} 中才包含一个 A_1 , 或者 $\Gamma_{ij} = A_1$.

假设简并态波函数 ψ_i 是某一不可约表示的基, 积分 $\int \psi_i d\tau$ 在什么情况下为零呢? 在群的所有操作作用下, 如果 ψ_i 的对称性不变, $\int \psi_i d\tau \neq 0$; 反之, 在群的一个操作作用下, ψ_i 改变符号, 在空间, 一部分区域的积分值和另一部分区域的积分值, 大小相等, 符号相反, $\int \psi_i d\tau = 0$. 因为定积分 $\int \psi_i d\tau$ 是个常数, 在群的任一操作 R 作用下不变.

$$\int \psi_i d\tau = \int R\psi_i d\tau \quad (6.5-23)$$

和(6.5-7)式相似

$$\int \psi_i d\tau = \int R\psi_i d\tau = \int \sum_{k=1}^n \psi_k C(R)_{ki} \quad (6.5-24)$$

(6.5-24)式对群元素 R 求和

$$h \int \psi_i d\tau = \sum_{k=1}^n \int \psi_k \sum_R C(R)_{ki} d\tau \quad (6.5-25)$$

根据上一节的讨论, 如果 ψ_i 所属的表示是不可约的, 但不是全对称的, 那末

$$\sum_R C(R)_{ki} = 0, \text{ 因而 } \int \psi_i d\tau = 0$$

类似的, 可以证明, 如果 ψ_i 是可约表示的基, 该可约表示若能分解成包含 A_1 的不可约表示, 则 $\int \psi_i d\tau \neq 0$.

现在讨论 $H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$, 在群的所有操作作用下, \hat{H} 不变, \hat{H} 属于全对称表示, $\hat{H}\psi_i$ 所属的表示就是 ψ_i 所属的表示 Γ_i . 根据(6.5-22)式, 只有 ψ_i 所属的表示 Γ_i 和 Γ_j 相同时, $\Gamma_{ij} = \Gamma_i \otimes \Gamma_j$, Γ_{ij} 才包含一个 A_1 , 或者 $\Gamma_{ij} = A_1$, 因而 $H_{ij} \neq 0$. 如果 $\Gamma_i \neq \Gamma_j$, Γ_{ij} 不包含 A_1 , $H_{ij} = 0$. 类似的, 对于积分

$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$, 如果仍然假设 ψ_i 和 ψ_j 分别是表示 Γ_i 和 Γ_j 的基, 当 $\Gamma_i = \Gamma_j$ 时, $S_{ij} \neq 0$, 当 $\Gamma_i \neq \Gamma_j$ 时, $S_{ij} = 0$.

习 题

6.1 BrF_3 属于 C_{4v} 点群。(1) 写出 C_{4v} 点群的乘法表; (2) 将 C_{4v} 的群元素进行分类; (3) 求 C_{4v} 的一维、二维不可约表示的数目。

6.2 在 C_{3v} 点群中, 证明 E 和 E 的直积是一个可约表示, 试将该可约表示分解为不可约表示。

6.3 根据 D_{3h} 的特征标表, 求 E_{1g} 和 E_{1g} 的直积, 并且证明它的不可约分量是 A_{1g} 、 A_{2g} 和 E_{2g} 。

6.4 指出下列分子或离子所属的点群: 丙酮, ICl_4^- , B_2H_6 , NO_2 , UO_2F_6 (五角双锥)。

6.5 $\text{Ni}(\text{CN})_5^{2-}$ 具有 D_{4h} 的对称性, 以金属原子的五个 d 轨道为基, 在 D_{4h} 点群中, 五个 d 轨道具有什么样的对称性?

第七章 分子轨道理论

§ 7.1 玻恩——奥本海默近似

包含核(α, β, \dots)和电子(i, j, \dots)的一个孤立分子, 哈密顿算符

$$\hat{H}(r, R) = - \sum_{\alpha} \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V \quad (7.1-1)$$

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i, \alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \\ &= V_{ee}(r) + V_{nn}(R) + V_{en}(r, R) \end{aligned} \quad (7.1-2)$$

式中 r, R 分别代表电子和核的坐标。 r_{ij} 是电子 i, j 之间的距离; $R_{\alpha\beta}$ 是核 α, β 之间的距离, $r_{i\alpha}$ 是电子 i 和核 α 之间的距离。(7.1-2)式中第一项求和号 $i < j$ 的意思是: 先对所有 j 值求和, 对于每个 j 值, 进一步对所有小于 j 的 i 求和, 这就保证了每个排斥项只计算一次。 $V_{ee}(r)$ 是电子之间的排斥能, $V_{nn}(R)$ 是核之间的排斥能, $V_{en}(r, R)$ 是电子和核之间的吸引能。体系精确的薛定谔方程

$$\hat{H}(r, R)\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (7.1-3)$$

由于核的质量大于电子的质量, 核运动速度比电子运动速度慢很多, 相对于核的运动来说, 电子的运动几乎是瞬时的。按照玻恩——奥本海默近似, 可将核的位置固定在某一构型, 来研究电子的运动。因此, (7.1-1)式右边第一项为零。即 $\hat{H}(r, R)$

可分离为

$$\hat{H}_e(r, R) = - \sum_i \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V \quad (7.1-4)$$

$$\hat{T}_n(R) = - \sum_a \frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m_n} \nabla_a^2 \quad (7.1-5)$$

根据(7.1-4)式, 描写电子运动的薛定谔方程

$$\hat{H}_e(r, R)\psi_e(r, R) = E_e(R)\psi_e(r, R) \quad (7.1-6)$$

由于 $\hat{H}_e(r, R)$ 和参数 R 有关, 所以描写电子运动状态的 $\psi_e(r, R)$ 以及 $E_e(R)$ 也和参数 R 有关。 $E_e(R)$ 是包括核排斥能 $V_{nn}(R)$ 的电子能量。对一定的核构型来说, $V_{nn}(R)$ 是常数。

再考虑核的运动, 核运动时, $E_e(R)$ 改变, $E_e(R)$ 应取作位能函数, 原子核就在这个位场中运动。描写核运动的薛定谔方程

$$[\hat{T}_n(R) + E_e(R)]\psi_n(R) = E\psi_n(R) \quad (7.1-7)$$

E 是包括核动能的总能量。

玻恩—奥本海默近似指出

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\psi_n(R) \quad (7.1-8)$$

式(7.1-6)、(7.1-7)和(7.1-8)式描述了玻恩—奥本海默近似, 这些近似是否合理呢? 下面简单验证。(7.1-8)式左边用 $\hat{H}(r, R)$ 作用

$$\begin{aligned} \hat{H}(r, R)\psi(r, R) &= [\hat{T}_n(R) + \hat{H}_e(r, R)] \\ &\quad \cdot \psi_n(R)\psi_e(r, R) \end{aligned} \quad (7.1-9)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi_n(R)\psi_e(r, R)] \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi_n(R) \frac{\partial \psi_e(r, R)}{\partial x} + \psi_e(r, R) \frac{\partial \psi_n(R)}{\partial x} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial \psi_n(R)}{\partial x} \frac{\partial \psi_e(r, R)}{\partial x} + \psi_n(R) \frac{\partial^2 \psi_e(r, R)}{\partial x^2} \\
&\quad + \frac{\partial \psi_e(r, R)}{\partial x} \frac{\partial \psi_n(R)}{\partial x} + \psi_e(r, R) \frac{\partial^2 \psi_n(R)}{\partial x^2} \\
&= \psi_e(r, R) \frac{\partial^2 \psi_n(R)}{\partial x^2} + \psi_n(R) \frac{\partial^2 \psi_e(r, R)}{\partial x^2} \\
&\quad + 2 \frac{\partial \psi_e(r, R)}{\partial x} \frac{\partial \psi_n(R)}{\partial x}
\end{aligned}$$

类似的，可以求出 $\frac{\partial^2}{\partial y^2} [\psi_n(R) \psi_e(r, R)]$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2} [\psi_n(R) \psi_e(r, R)]$ 的表达式。因此

$$\begin{aligned}
&\hat{T}_n(R) \psi_n(R) \psi_e(r, R) \\
&= -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2} \sum_a \frac{\nabla_a^2}{m_a} \psi_n(R) \psi_e(r, R) = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \\
&\quad \cdot \{ \psi_e(r, R) \nabla_a^2 \psi_n(R) + \psi_n(R) \nabla_a^2 \psi_e(r, R) \\
&\quad + 2 [\nabla_a \psi_e(r, R)] \nabla_a \psi_n(R) \} \quad (7.1-10)
\end{aligned}$$

因为 $\hat{H}_e(r, R)$ 中，只含有 r 有关的微分项，不含 R 的微分项，而 $\psi_n(R)$ 和 r 无关，因此

$$\begin{aligned}
&\hat{H}_e(r, R) [\psi_n(R) \psi_e(r, R)] \\
&= \psi_n(R) \hat{H}_e(r, R) \psi_e(r, R) \quad (7.1-11)
\end{aligned}$$

(7.1-6)式代入(7.1-11)式

$$\begin{aligned}
&\hat{H}_e(r, R) [\psi_n(R) \psi_e(r, R)] \\
&= \psi_n(R) E_e(R) \psi_e(r, R) \quad (7.1-12)
\end{aligned}$$

电子和核不同，核是高度定域在分子中，电子分布在整个分子中，随着核坐标的改变，电子波函数 $\psi_e(r, R)$ 改变缓慢，

$\nabla_a \psi_e(r, R)$ (r, R) 很小, (7.1-10) 式右边最后两项可以忽略。

$$\begin{aligned} \hat{T}_n(R) \psi_n(R) \psi_e(r, R) &\cong -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \psi_e(r, R) \\ &\quad \cdot \nabla_a^2 \psi_n(R) \end{aligned} \quad (7.1-13)$$

(7.1-12)、(7.1-13) 式代入 (7.1-9) 式

$$\begin{aligned} &[\hat{T}_n(R) + \hat{H}_e(r, R)] \psi_n(R) \psi_e(r, R) \\ &= -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \psi_e(r, R) \nabla_a^2 \psi_n(R) \\ &\quad + \psi_n(R) E_e(R) \psi_e(r, R) \\ &= \psi_e(r, R) [\hat{T}_n(R) \psi_n(R) + E_e(R) \psi_n(R)] \\ &= \psi_e(r, R) [\hat{T}_n(R) + E_e(R)] \psi_n(R) \end{aligned} \quad (7.1-14)$$

(7.1-7) 式代入 (7.1-14) 式

$$\begin{aligned} &[\hat{T}_n(R) + \hat{H}_e(r, R)] \psi_n(R) \psi_e(r, R) \\ &= E \psi_n(R) \psi_e(r, R) \end{aligned} \quad (7.1-15)$$

即 $\hat{H}(r, R) \psi(r, R) = E \psi(r, R)$

§ 7.2 氢分子离子

如图 7.1 所示, H_2^+ 的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (7.2-1)$$

根据玻恩-奥本海默近似, 假设核坐标固定来研究电子的运动, 不难证明, 在薛定谔方程中, 如果哈密顿算符少一个常数 $\frac{e^2}{R_{ab}}$, 只是能量 E 减少了同一常数, 但不影响波函数。先不

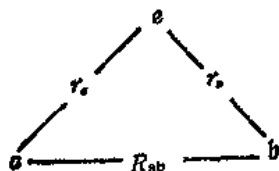


图 7.1

考虑核排斥能，并且使用原子单位， H_1^+ 的薛定谔方程可写作

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right)\psi = E\psi \quad (7.2-2)$$

(7.2-2)式中的 $\hat{H} = \hat{H}_a - \frac{1}{r_b}$ ，或者 $\hat{H} = \hat{H}_b - \frac{1}{r_a}$ ， \hat{H}_a 和 \hat{H}_b

分别是H原子 a 和H原子 b 的哈密顿算符。因此，无论取H原子 a 的波函数 ϕ_a 或H原子 b 的波函数 ϕ_b 作为 H_1^+ 的近似波函数，应该得到相同的能量平均值。我们取 ϕ_a （按原子单位）进行计算

$$\phi_a = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-r_a) \quad (7.2-3)$$

由于 ϕ_a 是归一化的，能量平均值

$$\begin{aligned} \bar{E}' &= \int \phi_a^* \left(\hat{H}_a - \frac{1}{r_b} \right) \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a^* \hat{H}_a \phi_a d\tau - \int \phi_a^* \frac{1}{r_b} \phi_a d\tau \end{aligned} \quad (7.2-4)$$

为了计算(7.2-4)式右边第二个积分（见图7.1），取核 a 中心为球极坐标原点， ab 为极轴，径向坐标是 r_a ， $d\tau = r_a^2 \sin \theta dr_a d\theta \cdot d\phi$ ，另外

$$r_b^2 = r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab} \cos \theta \quad (7.2-5)$$

(7.2-3)式和(7.2-5)式代入(7.2-4)式

$$\begin{aligned} \bar{E}' &= -\frac{1}{2} - 2 \int_0^\pi [\exp(-2r_a)] r_a^2 dr_a \\ &\quad \cdot \int_0^\pi (r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab} \cos \theta)^{-\frac{1}{2}} \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (7.2-6)$$

根据积分公式

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi (a + b \cos \theta)^n \sin \theta d\theta \\
&= -\frac{1}{b} \int_0^\pi (a + b \cos \theta)^n d(a + b \cos \theta) \\
&= -\frac{1}{b} \left[\frac{(a + b \cos \theta)^{n+1}}{n+1} \right]_0^\pi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{E}' &= -\frac{1}{2} - 2 \int_0^\pi [\exp(-2r_a)] r_a^2 dr_a \\
&\quad \cdot \frac{1}{2r_a R_{ab}} \left[\frac{(r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab} \cos \theta)^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2}} \right]^\pi \\
&= -\frac{1}{2} - \frac{2}{R_{ab}} \int_0^\pi [\exp(-2r_a)] r_a dr_a \\
&\quad \cdot [(r_a^2 + R_{ab}^2 + 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}} - (r_a^2 + R_{ab}^2 \\
&\quad - 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}}] \quad (7.2-7)
\end{aligned}$$

$$(r_a^2 + R_{ab}^2 + 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}} = r_a + R_{ab}$$

$$(r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}} = [(r_a - R_{ab})^2]^{\frac{1}{2}}$$

由于 $(r_a - R_{ab})^2 > 0$, 所以

$$[(r_a - R_{ab})^2]^{\frac{1}{2}} = \begin{cases} r_a - R_{ab} & (r_a > R_{ab}) \\ -(r_a - R_{ab}) & (r_a < R_{ab}) \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
& (r_a^2 + R_{ab}^2 + 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}} - (r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}} \\
&= \begin{cases} 2R_{ab} & (r_a > R_{ab}) \\ 2r_a & (r_a < R_{ab}) \end{cases}
\end{aligned}$$

因此(7.2-7)式右边对所有 r_a 积分时, 应分成两部分,

$$\int_0^\infty [\exp(-2r_a)] r_a dr_a [(r_a^2 + R_{ab}^2 + 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}}]$$

$$\begin{aligned}
& - (r_a^2 + R_{ab}^2 - 2r_a R_{ab})^{\frac{1}{2}}] \\
& = \int_0^{R_{ab}} [\exp(-2r_a)] r_a dr_a (2r_a) \\
& \quad + \int_{R_{ab}}^{\infty} [\exp(-2r_a)] r_a dr_a (2R_{ab}) \quad (7.2-8)
\end{aligned}$$

根据积分公式

$$\begin{aligned}
\int x e^{ax} dx &= \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1), \\
\int x^m e^{ax} dx &= \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a} \int x^{m-1} e^{ax} dx \\
2R_{ab} \int_{R_{ab}}^{\infty} [\exp(-2r_a)] r_a dr_a \\
&= \frac{1}{2} R_{ab} (2R_{ab} + 1) \exp(-2R_{ab}) \quad (7.2-9) \\
2 \int_0^{R_{ab}} [\exp(-2r_a)] r_a^2 dr_a \\
&= -R_{ab}^2 \exp(-2R_{ab}) - \frac{1}{2} (2R_{ab} + 1) \\
&\quad \cdot \exp(-2R_{ab}) + \frac{1}{2} \quad (7.2-10)
\end{aligned}$$

将(7.2-8)式至(7.2-10)式代入(7.2-7)式

$$\bar{E}' = -\frac{1}{2} - \frac{1}{R_{ab}} [1 - (1 + R_{ab}) \exp(-2R_{ab})] \quad (7.2-11)$$

\bar{E}' 是电子在核 a 的 $1s$ 轨道上的能量加核 b 对该电子的平均吸引能。

当 R_{ab} 很大时, \bar{E}' 接近 H 原子能量 $-\frac{1}{2}$ (a.u.); 当 R_{ab} 很小时, $\exp(-2R_{ab}) \cong 1 - 2R_{ab}$, $(1 + R_{ab}) \exp(-2R_{ab}) \cong 1 - R_{ab}$

$-2R_{ab}^2$, 此时(7.2-11)式右边第二项变为 -1 。若把核排斥能 $\frac{1}{R_{ab}}$ 考虑进去, 即克服了核排斥能, 核间距为 R_{ab} 时的总能量

$$E'_{\pm} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R_{ab}}\right) \exp(-2R_{ab}) \quad (7.2-12)$$

见图7.4, $R_{ab} \rightarrow \infty$ 时, E'_{\pm} 趋向H原子能量 $-\frac{1}{2}$, $R_{ab} \rightarrow 0$ 时, E'_{\pm} 单调的趋向 ∞ , R_{ab} 在0和 ∞ 之间变化时, E'_{\pm} 不经过极小值, 但是已知 H_2^+ 是存在的, 因此对 H_2^+ 来说, ϕ_a 或 ϕ_b 都不是好的试探函数。

见图7.2, H_2^+ 分子有两个核, 核的两端是相同的, 所以键轴中点左端一点的几

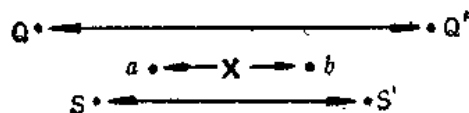


图7.2 同核双原子分子的相当点

率(电子)密度等于右端相当点的几率密度。上述 ϕ_a 产生的几率密度为 $\frac{1}{\pi} \exp(-2r_a)$, 显然不具备这一对称性质。

另一方面, 电子运动到核 a 附近时, 由于核 a 对电子的吸引占了统治地位, H_2^+ 的波函数 ψ 应该接近 ϕ_a , 反之, 电子运动到核 b 附近时, ψ 应该接近 ϕ_b 。如果改用

$$\psi = c[\phi_a + \phi_b] = c \left[\left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_a} + \left(\frac{1}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-r_b} \right] \quad (7.2-13)$$

c 为归一化常数, 则可满足几率密度对称性的要求以及电子靠近任一核时 ψ 特性的要求。事实上, (7.2-13)式的 ψ , 可从更一般的方法得到, 即取原子轨道的线性组合(LCAO)作为试探函数, 然后作变分处理(见§4.1), 最后得到能量和波函数

表达式。令

$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \quad (7.2-14)$$

c_1 、 c_2 为组合系数。按照(4.1-10)式至(4.1-16)式的步骤处理，得到久期方程

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases}$$

因为 ϕ_a 、 ϕ_b 是归一化的，所以 $S_{11} = S_{22} = 1$ ，另外， $S_{12} = S_{21}$ ， $H_{12} = H_{21}$ ，故有

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases} \quad (7.2-15)$$

由(7.2-15)式得到

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{H_{12} - ES_{12}}{H_{11} - E} \quad (7.2-16)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{H_{22} - E}{H_{12} - ES_{12}} \quad (7.2-17)$$

欲使(7.2-15)式的 c_1 、 c_2 不为零，则可写出久期行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.2-18)$$

$$\begin{aligned} E^2(1 - S_{12}^2) - E(H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}) \\ + (H_{11}H_{22} - H_{12}^2) = 0 \end{aligned} \quad (7.2-19)$$

对 H_{12} 来说， $H_{11} = H_{22}$ ，由(7.2-19)式得到

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (7.2-20)$$

E_1 代入(8.2-16)式，求得 $c_1 = c_2$ ，因此 $\psi_1 = c_1(\phi_a + \phi_b)$ 。然后，

利用 ψ_1 的归一化条件求 c_1

$$\begin{aligned} c_1^2 \int (\phi_a + \phi_b)^2 d\tau &= c_1^2 \left[\int \phi_a^2 d\tau + \int \phi_b^2 d\tau + 2 \int \phi_a \phi_b d\tau \right] \\ &= c_1^2 [2 + 2S_{12}] = 1 \end{aligned}$$

c_1 取正号, $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\phi_a + \phi_b) \quad (7.2-21)$$

E_2 代入(7.2-16)式, 求得 $c_1 = -c_2$, 令 c_1 或 $-c_2$ 为 c'_1

$$\psi_2 = c'_1 (\phi_a - \phi_b)$$

由 ψ_2 的归一化条件, 同样求得 $c'_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\phi_a - \phi_b) \quad (7.2-22)$$

重迭积分 $S_{12} = \int \phi_a \phi_b d\tau$. S_{12} 是双中心积分, 双中心积分一般在椭球坐标系中计算. 见图7.3, 椭球坐标的变量是 (μ, ν, ϕ) . 设

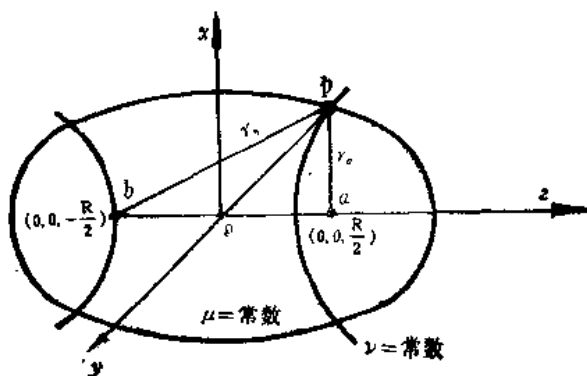


图7.3 椭球坐标

R_{ab} 为定值, $\mu = \frac{r_a + r_b}{R_{ab}}, 1 \leq \mu \leq \infty$. 在平面上, 如果 μ 取定值, 此时动点 P 到两个定点 a, b 的距离之和为常数, 轨迹为椭圆, 该椭圆绕 ab 轴旋转得到椭球. μ 值确定了电子在哪个椭球面上运动. $\nu = \frac{r_a - r_b}{R_{ab}}, -1 \leq \nu \leq 1$. 在平面上, ν 取定值, 此时一个动点到两个定点的距离差为常数, 轨迹为双曲线. 该双曲线绕 ab 轴旋转, 在椭球面两端相交成两个圆. ν 值进一步确定了电子在多大的圆周上运动. 设圆上任意一点 P 和中心点 O 的连线为 op , 取 op 在 xy 平面上的投影, x 轴到该投影的夹角为 $\phi, 0 \leq \phi \leq 2\pi, (\mu, \nu, \phi)$ 完全确定了电子的空间位置. 椭球坐标与直角坐标的关系是

$$\begin{aligned} x &= \frac{R_{ab}}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \phi \\ y &= \frac{R_{ab}}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \phi \\ z &= \frac{R_{ab}}{2} \mu \nu \\ d\tau &= dx dy dz = \frac{R_{ab}^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \end{aligned} \quad (7.2-23)$$

$$\begin{aligned} S_{12} &= \frac{1}{\pi} \int \exp(-r_a) \exp(-r_b) d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int \exp[-(r_a + r_b)] d\tau \end{aligned} \quad (7.2-24)$$

将(7.2-23)式代入(7.2-24)式

$$S_{12} = \frac{R_{ab}^3}{8\pi} \int \exp[-(r_a + r_b)] (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$$

$$= \frac{R_{ab}^3}{8\pi} \int_1^{\infty} \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) d\nu \int_0^{2\pi} d\phi \quad (7.2-25)$$

$$\int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) d\nu = 2\mu^2 - \frac{2}{3} \quad (7.2-26)$$

(7.2-26)式代入(7.2-25)式

$$S_{12} = \frac{R_{ab}^3}{4} \int_1^{\infty} \exp(-R_{ab}\mu) \left(2\mu^2 - \frac{2}{3}\right) d\mu \quad (7.2-27)$$

$$\begin{aligned} \int_1^{\infty} \exp(-R_{ab}\mu) d\mu &= -\frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}\mu) \Big|_1^{\infty} \\ &= \frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) \end{aligned} \quad (7.2-28)$$

按照分部积分

$$\begin{aligned} \int_1^{\infty} \mu^2 \exp(-R_{ab}\mu) d\mu &= \left. \frac{\mu^2 \exp(-R_{ab}\mu)}{-R_{ab}} \right|_1^{\infty} \\ &\quad - \int_1^{\infty} -\frac{2\mu}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \\ &= -\frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) + \frac{2}{R_{ab}} \int_1^{\infty} \mu \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \\ &= \frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) + \frac{2}{R_{ab}} \left[-\frac{\mu}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}\mu) \right]_1^{\infty} \\ &\quad + \int_1^{\infty} \frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \\ &= -\frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) + \frac{2}{R_{ab}^2} \exp(-R_{ab}) \\ &\quad - \frac{2}{R_{ab}} \frac{1}{R_{ab}^2} \exp(-R_{ab}\mu) \Big|_1^{\infty} \\ &= \frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) + \frac{2}{R_{ab}^2} \exp(-R_{ab}) \end{aligned}$$

$$+ \frac{2}{R_{ab}^3} \exp(-R_{ab}) \quad (7.2-29)$$

(7.2-28)式至(7.2-29)式代入(7.2-27)式

$$\begin{aligned} S_{12} &= \frac{R_{ab}^2}{2} \left[-\frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) + \frac{2}{R_{ab}^2} \exp(-R_{ab}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{R_{ab}^3} \exp(-R_{ab}) - \frac{1}{3R_{ab}} \exp(-R_{ab}) \right] \\ &= \left(\frac{1}{3} R_{ab}^2 + R_{ab} + 1 \right) \exp(-R_{ab}) \quad (7.2-30) \end{aligned}$$

S_{12} 总是正值。 ϕ_a 、 ϕ_b 完全重叠时， $S_{12}=1$ ，当 a 、 b 两个核无限分离时，距离 r_a 和 r_b 中，至少有一个很大，因此在空间每个地方， $\exp[-(r_a+r_b)]$ 很小， $S_{12} \rightarrow 0$ 。重叠积分 S_{12} 衡量了 ϕ_a 、 ϕ_b 重叠的程度。

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \phi_a d\tau + \frac{1}{R_{ab}} \\ &= \overline{E'} + \frac{1}{R_{ab}} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R_{ab}} \right) \\ &\quad \cdot \exp(-2R_{ab}) = E'_{12} \quad (7.2-31) \end{aligned}$$

H_{11} 称为库仑积分。见图7.4，当 $R_{ab} \rightarrow \infty$ 时， $H_{11} = -\frac{1}{2}$ ，当 $R_{ab} \rightarrow 0$ 时， H_{11} 单调地增加到无穷大，只靠 H_{11} 不能使 H_1^+ 稳定。

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \phi_b d\tau \\ &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \phi_b d\tau + \frac{1}{R_{ab}} S_{12} \end{aligned}$$

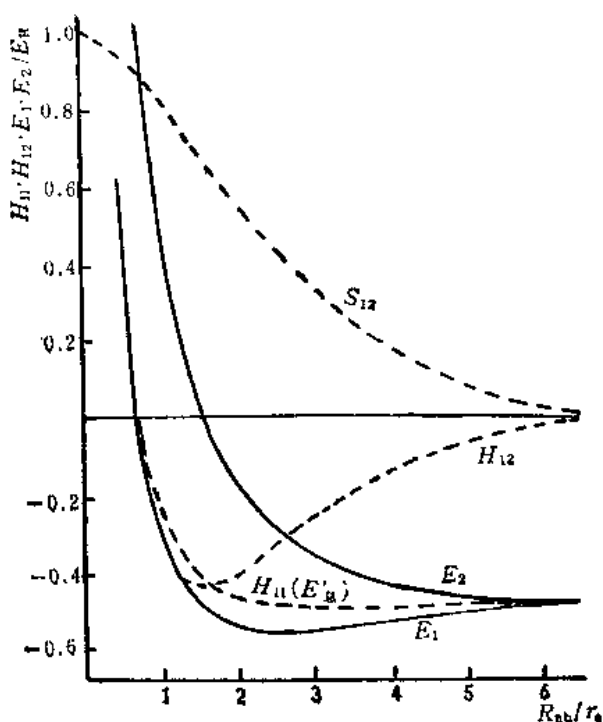


图7.4 S_{12} 、 H_{11} 、 H_{12} 、 E_1 、 E_2 随 R_{0b} 的变化

$$= H'_{12} + \frac{1}{R_{0b}} S_{12} \quad (7.2-32)$$

首先用球极坐标计算。球极坐标原点放在核 b 上，根据 ∇^2 在球极坐标中的表达式

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \nabla^2 \exp(-r_b) \\ &= -\frac{1}{2r_b^2} \frac{d}{dr_b} \left[r_b^2 \frac{d}{dr_b} \exp(-r_b) \right] \\ &= -\frac{1}{2r_b^2} \frac{d}{dr_b} \left[r_b^2 \exp(-r_b) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2r_b^2} [2r_b \exp(-r_b) - r_b^2 \exp(-r_b)], \text{ 所以}$$

$$\begin{aligned} H'_{12} &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right] \phi_b d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int \exp(-r_a) \left[\frac{1}{r_b} - \frac{1}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right] \\ &\quad \cdot \exp(-r_b) d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int \exp(-r_a) \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{2} \right) \exp(-r_b) d\tau \end{aligned} \quad (7.2-33)$$

$$\text{令 } F = \frac{1}{\pi} \int \exp(-r_a) \frac{1}{r_a} \exp(-r_b) d\tau$$

$$H'_{12} = -F - \frac{1}{2} S_{12} \quad (7.2-34)$$

在椭球坐标中计算 F , $r_a = \frac{(\mu + \nu) R_{ab}}{2}$

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{\pi} \int \frac{1}{r_a} \exp[-(r_a + r_b)] d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int \frac{2}{(\mu + \nu) R_{ab}} \exp(-R_{ab}\mu) \\ &\quad \cdot \frac{R_{ab}^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \\ &= 2 \frac{R_{ab}^2}{4} \int_1^\infty \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \left[\int_{-1}^1 (\mu - \nu) d\nu \right] \end{aligned} \quad (7.2-35)$$

因为 $\int_{-1}^1 \mu d\nu = 2\mu$, $\int_{-1}^1 \nu d\nu = 0$, 再根据分部积分

$$\begin{aligned} F &= R_{ab}^2 \int_1^\infty \mu \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \\ &= R_{ab}^2 \left[-\frac{\mu \exp(-R_{ab}\mu)}{R_{ab}} \right]_1^\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{R_{ab}} \int_1^{\infty} \exp(-R_{ab}\mu) d\mu \Big] \\
& = R_{ab}^2 \left[\frac{1}{R_{ab}} \exp(-R_{ab}) \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{R_{ab}^2} \exp(-R_{ab}\mu) \Big|_1^{\infty} \right] \\
& = (R_{ab} + 1) \exp(-R_{ab}) \quad (7.2-36)
\end{aligned}$$

(7.2-30)式和(7.2-36)式代入(7.2-34)式

$$\begin{aligned}
H'_{12} &= -(R_{ab} + 1) \exp(-R_{ab}) \\
&\quad - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} R_{ab}^2 + R_{ab} + 1 \right) \exp(-R_{ab}) \\
&= -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{3} R_{ab}^2 + 3R_{ab} + 3 \right) \exp(-R_{ab}) \quad (7.2-37)
\end{aligned}$$

(7.2-37)式代入(7.2-32)式

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \left(-\frac{1}{6} R_{ab}^2 - \frac{7}{6} R_{ab} - \frac{1}{2} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \\
&\quad \cdot \exp(-R_{ab}) \quad (7.2-38)
\end{aligned}$$

H_{12} 称为交换积分。交换积分说明了这一事实：电子并不限于在 a 原子或 b 原子的 $1s$ 轨道上运动，而是可以在两个轨道之间交换位置。当 R_{ab} 很大时， $S_{12} \rightarrow 0$ ， $H_{12} \rightarrow 0$ 。当 R_{ab} 减小时， H_{12} 变得更负，经过一个极小值后再单调增加。参看(7.2-20)式，见图7.4，在 $2r_0$ 附近， H_{12} 使 E_1 出现极小值， H_{12} 是 H_1^+ 产生键能的原因。比较(7.2-30)式和(7.2-38)式，或者由图7.4看，当 R_{ab} 大于平衡键长时， H_{12} 对 R_{ab} 的依赖性和 S_{12} 类似，但是符号相反，在定性的 MO 理论中，通常假设 $|H_{12}|$ 正比于 S_{12} 。

H_2^+ 的离解能 $D_e(\text{计算}) = 40.83$ 千卡/摩尔, $D_e(\text{实验}) = 64.3$ 千卡/摩尔, 平衡核间距 $R_e(\text{计算}) = 1.32 \text{ \AA}$, $R_e(\text{实验}) = 1.06 \text{ \AA}$. 说明 LCAO 近似有一定的合理性.

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2 + 2S_{12}} (\phi_a + \phi_b)^2,$$

$$\psi_2^2 = \frac{1}{2 - 2S_{12}} (\phi_a - \phi_b)^2$$

图7.5是两种状态的电子云等密度线. 对 ψ_1 而言, 在核间区域内, 电子密度比没有成键的两个氢原子的电子密度的平均值 $\frac{1}{2}(\phi_a^2 + \phi_b^2)$ 大

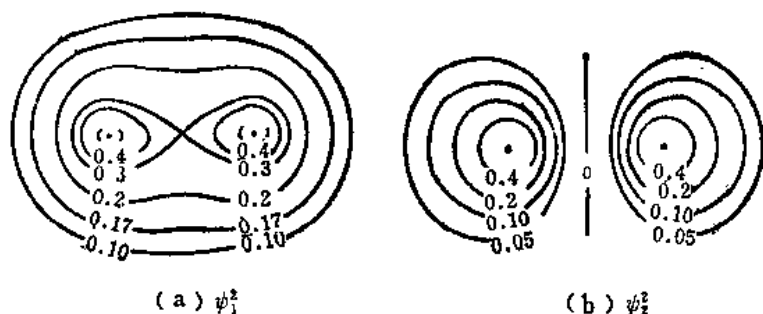


图7.5 H_2^+ 的电子云等密度线

$$\Delta_1 = \psi_1^2 - \frac{1}{2}(\phi_a^2 + \phi_b^2) = \frac{2\phi_a\phi_b - S_{12}\phi_a^2 - S_{12}\phi_b^2}{2 + 2S_{12}}$$

当 $S_{12} \neq 0$ 时, $\phi_a\phi_b \neq 0$, $\Delta_1 > 0$, 因此两个核靠近时总能量降低并出现极小值 (画图可以证明, 平均位能无极小值, 平均动能有极小值), ψ_1 为成键轨道.

对 ψ_2 而言, 正好相反

$$A_2 = \psi_2^2 - \frac{1}{2}(\phi^2 + \phi^2) = \frac{-2\phi_a\phi_b - S_{12}\phi_a^2 - S_{12}\phi_b^2}{2 - 2S_{12}}$$

当 $S_{12} \neq 0$ 时, $\phi_a\phi_b \neq 0$, $A_2 < 0$, 因此两个核靠近时, 总能量升高, ψ_2 为反键轨道。

§ 7.3 分子轨道理论

根据玻恩-奥本海默近似, 可以把电子的运动和核的运动分开处理。我们已经处理了 H_2^+ 中电子的运动, LCAO MO 法可以看作处理 H_2^+ 方法的推广。对于多电子分子, 通常采用单电子近似(见 § 7.7), 将分子的薛定谔方程分解为各个单电子薛定谔方程, 由这些方程解出的单电子波函数称为分子轨道, 分子波函数则是单电子波函数的乘积。

MO 具有 AO 相类似的性质: ①分子轨道是围绕整个分子的。②和 AO 的物理意义相似, $|\psi^2|$ 也代表 MO 上电子出现的几率密度。③ ψ 可以用有关的量子数描写, MO 的形状和大小和这些量子数有关。④MO 中的每个电子都有一个自旋量子数 $m_s (= \pm \frac{1}{2})$, 同一个 MO 中, 最多只能容纳自旋方向相反的两个电子。

在 H_2^+ 中, 运用 LCAO 方法已经取得了一定的结果, 说明 LCAO 近似有一定的合理性。因为分子中的一个电子靠近某一个核, 该核对这个电子的影响将大于其他任何核对这个电子的影响, 因此该核附近区域内的 MO 和该核的 AO 类似。然而, 电子不只是在各个原子核附近区域运动, 电子的运动区域即使不很靠近核, LCAO 近似也同样假设 MO 是由 AO 的线性组合构成, 然而, 并不是所有 AO 的组合都是有效的, 为了有效的组合成 MO, 参加组合的 AO 必须满足下列三个条件

(1) 能量相近条件: 设 ϕ_a 和 ϕ_b 是两个原子不同的 AO, 按照(7.2-14)式进行线性组合, 并且作变分处理. 假设 $S_{12} = 0$, 根据(7.2-19)式,

$$E = \frac{1}{2}[H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4H_{12}H_{22} + 4H_{12}^2}] \quad (7.3-1)$$

$(H_{11} + H_{22})^2 - 4H_{12}H_{22} = (H_{11} - H_{22})^2$, 假设 $H_{11} \cong E_a$, $H_{22} \cong E_b$, $E_a > E_b$, E_a, E_b 分别是原子轨道 ϕ_a, ϕ_b 的能量. (7.3-1) 式可写为

$$E = \frac{1}{2}[(E_a + E_b) \pm \sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4H_{12}^2}] \quad (7.3-2)$$

可分解出

$$E_1 = E_b - \frac{1}{2}[\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4H_{12}^2} - (E_a - E_b)] = E_b - K \quad (7.3-3)$$

$$E_2 = E_a + \frac{1}{2}[\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4H_{12}^2} - (E_a - E_b)] = E_a + K \quad (7.3-4)$$

$$K = \frac{1}{2}[\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4H_{12}^2} - (E_a - E_b)] \quad (7.3-5)$$

如果 $(E_a - E_b) \gg 2|H_{12}|$, $K \cong 0$, $E_1 \cong E_b$, $E_2 \cong E_a$, 根据(7.2-17)式, $\left| \frac{c_1}{c_2} \right| \cong \left| \frac{E_b - E_b}{H_{12}} \right| = 0$, $\psi_1 \cong \phi_b$. 同理, 根据(7.2-16)式, $\left| \frac{c_1}{c_2} \right| \cong \left| \frac{H_{12}}{E_a - E_a} \right| = \infty$, $\psi_2 \cong \phi_a$. 说明 E_a, E_b 相差很大时, 不能有效的组成分子轨道.

(2) 对称性匹配条件: 常见的 σ 型 MO 和 π 型 MO 有什么不同呢? 见图 7.6(a), 如果取键轴为 x 轴, 考虑两个 σ 型 AO, 例如 $\phi_a^{P_x}$ 和 $\phi_b^{P_x}$, 它们对键轴呈圆柱型对称, 它们组成的 MO, 对键轴也呈圆柱型对称, 称为 σ 型 MO. 组成 σ 型 MO 的 AO 以及 σ 型 MO 本身, 对绕键轴 x 轴的旋转以及对通过键轴的 xz 或 xy 平面的反映对称性不变. 然而, 对 π 型的 AO 和 MO 来说, 例如 $\phi_a^{P_z}$ 、 $\phi_b^{P_z}$ 和由它们形成的 π_z 轨道, 对 xy 平面的反映或绕键轴 x 轴旋转 180° , 符号改变, 是反对称的; 对 xz 平面的反映, 符号不变, 是对称的. 同样, 组成 π_y 的 AO, $\phi_a^{P_y}$ 、 $\phi_b^{P_y}$ 以及 π_y 本身, 对 xz 平面的反映或绕键轴 x 轴旋转 180° , 是反对称的; 对 xy 平面的反映是对称的. 为了有效的组成 σ , π , δ 型 MO, 首先要符合对称性匹配条件. 例如, 在图 7.6(b) 中, $S_{12} = 0$, 这是因为, 对于任意一个 $d\tau_1$, 相应的可以找到一个 $d\tau_2$, 使得 $\phi_a^+ \phi_b^{P_z} d\tau_1 + \phi_a^- \phi_b^{P_z} d\tau_2 = 0$, 由于类似的原因, $H_{12} = 0$, 因而不能形成 MO. 从对称性看, ϕ_a^+ 经过 xy 平面的反映得到 ϕ_a^+ , 是对称的; $\phi_b^{P_z}$ 经过 xy 平面的反映, 得到 $-\phi_b^{P_z}$, 是反对称的. 对同一个对称要素 xy 平面来说, ϕ_a^+ 和 $\phi_b^{P_z}$ 对称性不同. 为了有效的组成 MO, 对同一对称要素而言, ϕ_a

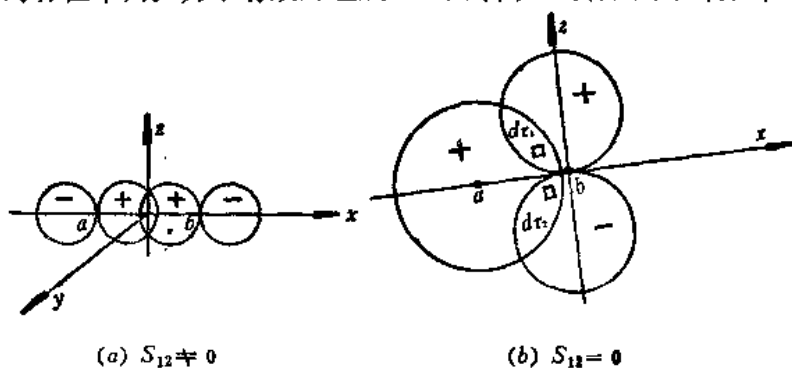


图 7.6 对称性匹配条件

ϕ_s 的对称性必须保持不变, 或者以同样的方式变化, 这就是对称性匹配条件。

(3) 轨道最大重叠条件: 见图 7.7, 当核间距相同时, 重叠积分 $S_{P_x, S} > \cos \theta \times S_{P_x, S}$ 。 $|H_{12}|$ 近似的和 S_{12} 成正比, 轨道重叠越大时, S_{12} 越大, $|H_{12}|$ 越大, 成键轨道也越稳定。为了有效地组成 MO, 在对称性匹配的条件下, ϕ_a 、 ϕ_b 的重叠越大越好。这就是轨道最大重叠条件。

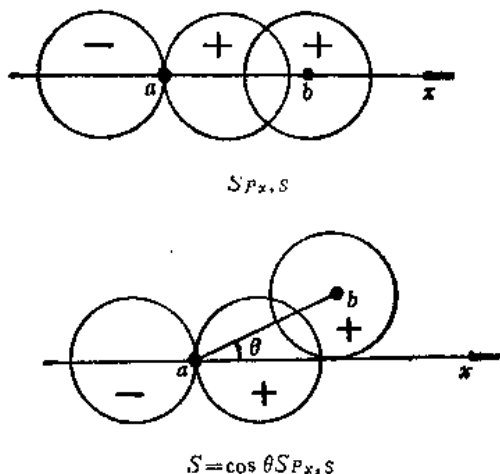


图7.7 轨道最大重叠方向

同核双原子分子, 对于通过键轴中心的倒反来说, $I\phi_a^{P_z} = -\phi_b^{P_z}$, 成键的 π_z 轨道是 $c(\phi_a^{P_z} + \phi_b^{P_z})$, $cI(\phi_a^{P_z} + \phi_b^{P_z}) = -c(\phi_b^{P_z} + \phi_a^{P_z})$, 说明成键的 π_z 轨道是反对称的, 常常以下标 u (德文奇数的第一个字母) 标记。反键的 π_z^* 轨道是对称的, $c'I(\phi_a^{P_z} - \phi_b^{P_z}) = c'(-\phi_b^{P_z} + \phi_a^{P_z})$, 常常以下标 g (德文偶数的第一个字母) 标记。 σ 轨道正好相反, 例如, 对于对称中心的倒反来说, $c(\phi_a^s + \phi_b^s)$ 是对称的, $c'(\phi_a^s - \phi_b^s)$ 是反对称的。图 7.8 是同核双原子分子的部分成键和反键 MO。

分子轨道的能量取决于两个因素, 一是和组成 MO 的 AO 类型有关; 二是和 AO 之间的重叠有关。例如, 由于 $1s$ 能量比 $2s$ 低, 所以 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u 1s$ 比 $\sigma_g 2s$ 低得多, 类似的, $\sigma_g 2s$ 比 $\sigma_g 2p_z$ 低。由于 $2p_z$ 或 $2p_y$ 之间的重叠比 $2s$ 或 $2p_x$ 之间的重

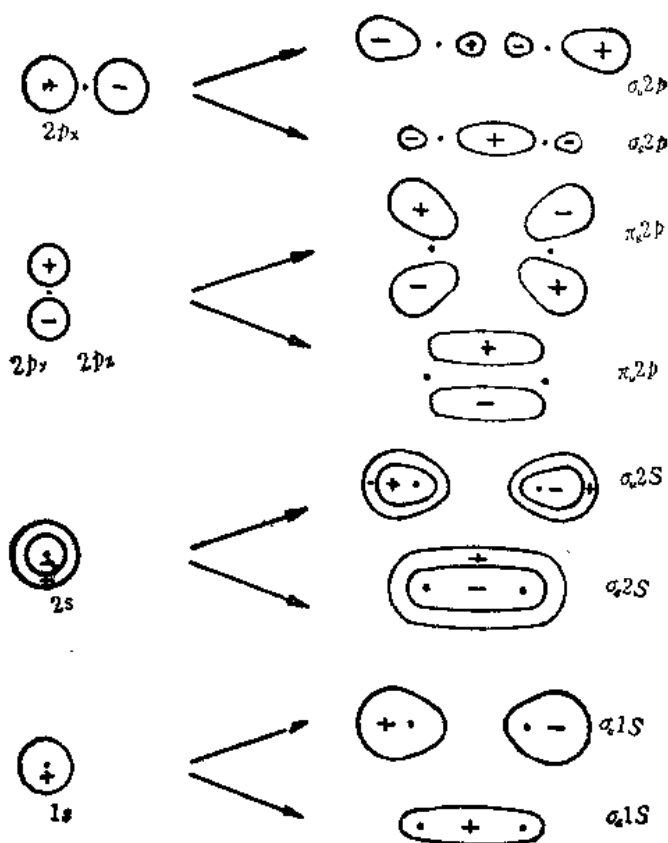


图7.8 同核双原子分子的MO

迭小得多，因此成键和反键 π 轨道之间的能量间隔小于成键和反键 σ 轨道之间的能量间隔。O、F、Ne 形成的分子或离子，其 MO 能级顺序如下：

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \sigma_g 2p_z < \begin{matrix} \pi_u 2p_y \\ \pi_u 2p_x \end{matrix} < \begin{matrix} \pi_g 2p_y \\ \pi_g 2p_x \end{matrix} < \sigma_u 2p_z$$

然而，上述顺序也不是固定不变的。由 Li, Be, B, C, N 组成的

分子或离子的 MO 能级顺序如下：

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p_x < \pi_g 2p_y < \sigma_u 2p_x$$

§ 7.4 同核双原子分子的相关图

为了完整地理解 MO，不但要知道，当核无限分离时，MO 分解成什么 AO；而且还要知道，当核间距减小到零时，MO 变成联合原子的什么 AO，这就是分离原子和联合原子的观点。图 7.9 是同核双原子分子的相关图，横坐标是核间距，纵

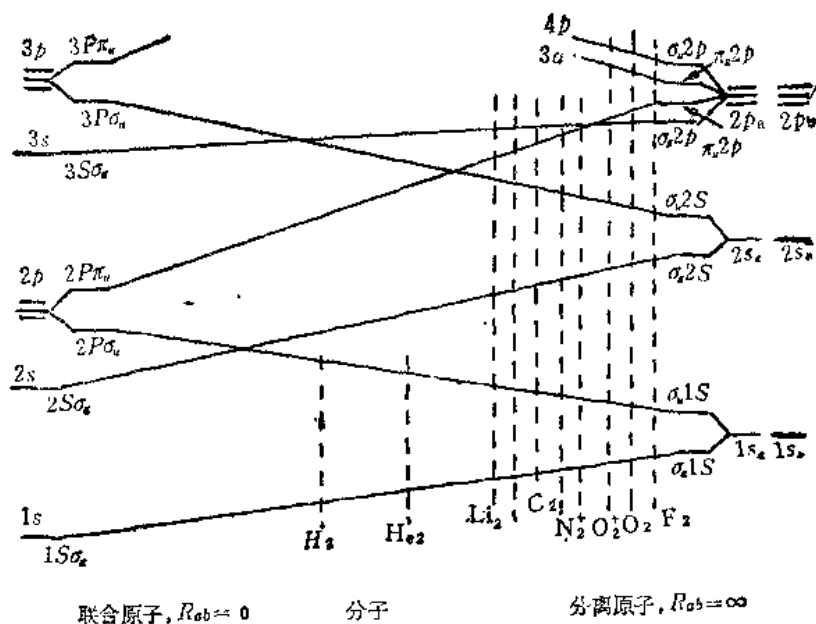


图 7.9 同核双原子分子相关图

坐标是轨道相对能级。例如，当质子和氢原子结合成联合原子 He^+ 时， $\sigma_g 1s$ 轨道将变为氦的 $1s$ 轨道。但是对通过键轴中心的

倒反动作, $\sigma_u 1s$ 是反对称的, 对通过氮原子中心的倒反动作, $2s$ 是对称的, $\sigma_u 1s$ 和 $2s$ 的对称性不同, 因此这两个轨道不能联结。但是, $\sigma_u 1s$ 可以和联合原子的 $2p$ 轨道联结。总之, 当 R_{ab} 由无穷大变为零时, 对称性相同的轨道才能相连, 也就是轨道的对称性保持不变。图中就是 $\sigma_g 2p_z$ 和 $3s$ 相连, $\sigma_g 2s$ 和 $2s$ 相联, 为什么 $\sigma_g 2s$ 不和 $3s$ 相联, $\sigma_g 2p_z$ 不和 $2s$ 相联呢? 这是由不相交规则决定的。不相交规则指出: 当核间距改变时, 相同对称性的两种状态不能相交。考虑双原子分子的两个电子状态 ψ'_1 和 ψ'_2 , 当核间距减小时, 轨道的能量和波函数都要改变。核间距较小时, 新的轨道波函数为

$$\psi = c_1 \psi'_1 + c_2 \psi'_2 \quad (7.4-1)$$

c_1, c_2 是组合系数。因为 ψ'_1, ψ'_2 是归一化的, $S_{11} = \int (\psi'_1)^2 d\tau = 1$, $S_{22} = \int (\psi'_2)^2 d\tau = 1$, 假设 ψ'_1 和 ψ'_2 是正交的, $S_{12} = \int \psi'_1 \psi'_2 d\tau = 0$ 。以 ψ 为变分函数, 根据变分法, 写出久期方程, 进一步得到久期行列式如下

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.4-2)$$

(8.4-2)式的解是

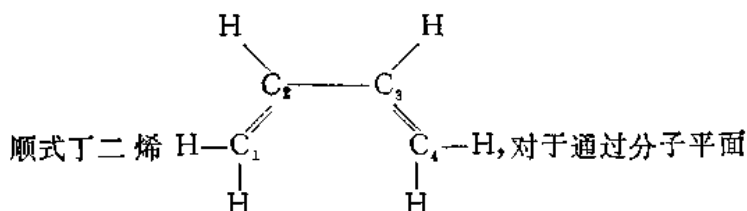
$$\begin{aligned} E &= \frac{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)}}{2} \\ &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (7.4-3) \end{aligned}$$

将 E 的两个根, 代回到久期方程式, 结合归一化条件, 将得到两个新的波函数 ψ_1 和 ψ_2 。在某一核间距, 如果 E 的两个根相等, 在相关图上, 两个能量曲线相交。根据(7.4-3)式, 为了使

E 的两个根相等, 则要求 $H_{11} = H_{22}$ 以及 $H_{12} = 0$, H_{11} 和 H_{22} 是核间距离的函数, 总可以找到某一核间距, 使得 $H_{11} = H_{22}$, 此时 H_{12} 一般不为零。如果 ψ'_1 、 ψ'_2 的对称性相同, 则 $H_{12} \neq 0$, 反之, 如果 ψ'_1 、 ψ'_2 的对称性相反, 则 $H_{12} = 0$ 。因此不同对称性的轨道的能量曲线可以相交, 相同对称性的轨道的能量曲线不能相交。

从相关图看, 相关联的轨道都是没有和其他轨道联结的同类型的最低能量的轨道。对成键轨道而言, 除少数联线外, 通常是主量子数相同的分离原子和联合原子的 AO 相联, 对反键轨道而言, 和分离原子相关联的联合原子 AO 的主量子数, 要大 1 或 2。图中虚线代表部分双原子分子的近似位置。

§7.5 共轭分子



的对称面 (xy 平面) 来说, H 的 $1s$ 轨道、C 的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 轨道是对称的, C 的 $2p_z$ 轨道是反对称的。H 的 $1s$ 轨道只能和 C 的 $2p_x$ 、 $2p_y$ 轨道组合成 σ 型 MO, 不能和 C 的 $2p_z$ 轨道发生有效重叠。四个 C 的 $2p_z$ 轨道 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 ϕ_4 却可有效地组合成 π 型 MO。这就是 σ 、 π 分离的根据。

按照 LCAO MO 法

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (7.5-1)$$

对 ψ 作变分处理时, 为了简化计算, 休克尔进一步假设: ①所

有C原子间的重叠积分为零。②相邻C原子间的交换积分都是 β ，非相邻C原子间的交换积分为零。③所有的库仑积分都是 α 。

根据(4.1-16)式和休克尔假设，可以写出久期方程

$$\begin{cases} c_1(\alpha - E) + c_2\beta & & & = 0 \\ c_1\beta & + c_2(\alpha - E) + c_3\beta & & = 0 \\ & c_2\beta & + c_3(\alpha - E) + c_4\beta & = 0 \\ & & c_3\beta & + c_4(\alpha - E) = 0 \end{cases} \quad (7.5-2)$$

要求 $c_i \neq 0$ ， c_i 的系数行列式应等于零，令 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ，则

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

为了求能量，必须解4行4列的久期行列式，改用群论方法，只需要解两个2行2列的行列式。顺式丁二烯属 c_{2v} 点群， c_2 点群是 c_{2v} 的子群。对通过分子平面的 σ_v 而言， π 型MO都改变符号， σ_v 不能区分MO的对称性，去掉 σ_v ，利用 c_2 子群，不但计算简便，而且足以求出顺式丁二烯的对称性MO。以四个C原子的 $2p_z$ 为基， E 的表示矩阵是

$$E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(E) = 4$$

通过分子平面，垂直平分2、3C原子核间距的轴为 C_2 。 C_2 的表

示矩阵是

$$C_2 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\phi_4 \\ -\phi_3 \\ -\phi_2 \\ -\phi_1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_2) = 0$$

如果仅仅是求特征标，只需要知道表示矩阵的对角元。

C_2 表示矩阵的第 i 行与 $\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}$ 相乘， C_2 表示矩阵的 i 行 i 列的

元素正好和 ϕ_i 相乘。可以推测， C_2 作用于 ϕ_i ，如果变为 $C_{ii}\phi_i$ ($C_{ii} \neq 0$)， C_2 表示矩阵 i 行 i 列的元素就是 C_{ii} ，实际上， C_2 作用于 ϕ_i ，结果变为 $-\phi_j$ ($j \neq i$)， C_2 表示矩阵 i 行 i 列的元素 $C_{ii} = 0$ ，所以 $\chi(C_2) = \sum_i C_{ii} = 0$ 。

以顺式丁二烯四个 C 原子的 $2p_z$ 为基形成的表示 Γ 是可约表示

	E	C_2
A_1	1	1
A_2	1	-1
Γ	4	0

根据(6.4-15)式和 C_2 点群的特征标，可以分解为不可约表示， $\Gamma = 2A_1 + 2A_2$ ，说明属于 A_1 、 A_2 不可约表示的函数各有两个。

分别设 ϕ_1, ϕ_2 为任意函数, $R\phi_1, R\phi_2$ 的结果如下

	E	C_2
$R\phi_1$	ϕ_1	$-\phi_4$
$R\phi_2$	ϕ_2	$-\phi_3$

根据(6.5-14)式(由于结果还要归一化, $\frac{I_1}{h}$ 可以不考虑), 分别投影出 A_1, A_2 的对称性函数, 例如

$$\begin{aligned}\psi_1^{A_1} &= \sum \chi_{(R)}^{*(A_1)} R\phi_1 = (1)(\phi_1) + (1)(-\phi_4) \\ &= \phi_1 - \phi_4\end{aligned}$$

归一化以后, $\psi_1^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4)$, 类似的得到

$$\left. \begin{aligned}\psi_1^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_4), \quad \psi_3^{(A_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_4) \\ \psi_2^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3), \quad \psi_4^{(A_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_3)\end{aligned}\right\} \quad (7.5-3)$$

用 $\psi_1^{(A_1)}, \psi_2^{(A_1)}, \psi_3^{(A_2)}$ 和 $\psi_4^{(A_2)}$ 代替 AO 作线性组合, 构成 MO,

$$\psi = c_1\psi_1^{(A_1)} + c_2\psi_2^{(A_1)} + c_3\psi_3^{(A_2)} + c_4\psi_4^{(A_2)}$$

根据(4.1-16)式, 写出久期方程, 进一步得到久期行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5-4)$$

根据对称性和积分的关系 § (6.5), $H_{13} = H_{14} = H_{23} = H_{24} = H_{31} = H_{32} = H_{41} = H_{42} = 0$, $S_{13} = S_{14} = S_{23} = S_{24} = S_{31} = S_{32} = S_{41} = S_{42} = 0$, (7.5-4)式变为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5-5)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5-6)$$

$$\begin{vmatrix} H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5-7)$$

和(7.5-6)式对应的 MO 是

$$\psi^{(A_1)} = c_1 \psi_1^{(A_1)} + c_2 \psi_2^{(A_1)} \quad (7.5-8)$$

和(7.5-7)式对应的 MO 是

$$\psi^{(A_2)} = c_3 \psi_3^{(A_2)} + c_4 \psi_4^{(A_2)} \quad (7.5-9)$$

说明 MO 应由对称性匹配的函数组合而成。

$$\begin{aligned} H_{11} &= \frac{1}{2} \int (\phi_1 - \phi_4) \hat{H} (\phi_1 - \phi_4) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_4 \hat{H} \phi_4 d\tau \right. \\ &\quad \left. - \int \phi_1 \hat{H} \phi_4 d\tau - \int \phi_4 \hat{H} \phi_1 d\tau \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2}[\alpha + \alpha + 0 + 0] = \alpha$$

类似的, 得到 $H_{12} = H_{21} = \beta$, $H_{22} = \alpha - \beta$, $H_{33} = \alpha$, $H_{34} = H_{43} = \beta$, $H_{44} = \alpha + \beta$; $S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$, $S_{12} = S_{21} = S_{34} = S_{43} = 0$, (7.5-6)式变为

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 \\ 1 & \chi - 1 \end{vmatrix} = 0 \quad \left(\chi = \frac{\alpha - E}{\beta} \right) \quad (7.5-10)$$

$$\chi_{0,2}^{(A_1)} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta, \quad E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

类似的, (7.5-7)式变为

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 \\ 1 & \chi + 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.5-11)$$

$$\chi_{0,1}^{(A_2)} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = 0.618, -1.618,$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

和(7.5-10)式对应的久期方程是

$$\left. \begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E - \beta) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7.5-12)$$

和(7.5-11)式对应的久期方程是

$$\left. \begin{aligned} c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E + \beta) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7.5-13)$$

E_4, E_2 分别代入(7.5-12)式之一, 结合归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$, 求得两组 c_1, c_2 系数, 代入(7.5-8)式

$$\left. \begin{aligned} \psi_{IV}^{(A_1)} &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \\ \psi_{II}^{(A_1)} &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (7.5-14)$$

E_3, E_1 分别代入(7.5-13)式之一, 结合归一化条件 $c_3^2 + c_4^2 = 1$, 求得两组 c_3, c_4 系数。再代入(7.5-9)式

$$\left. \begin{aligned} \psi_{III}^{(A_2)} &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \\ \psi_I^{(A_2)} &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (7.5-15)$$

$\psi_I^{(A_2)}, \psi_{II}^{(A_1)}$ 是成键 MO, $\psi_{III}^{(A_2)}, \psi_{IV}^{(A_1)}$ 是反键 MO, 图7.10就是这些 MO 的图形。虚线称为包络线, 包络线和键轴的交点为节点, 节点越多, 能级越高。

下面讨论苯分子。C 的价轨道作 sp^2 杂化, 剩下的 $2p_z$ 轨道 $\phi_i (i=1, 2, \dots, 6)$ 形成大 π 键。见图7.11, 苯属 D_{6h} 点群,

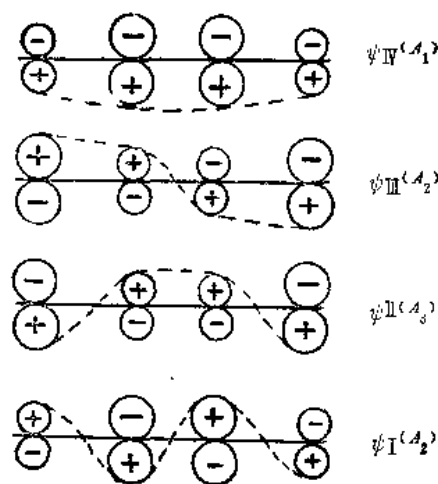


图7.10 丁二烯的 π MO

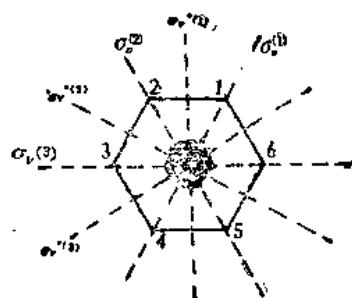


图7.11 苯分子按 C_{6v} 处理
(z 方向为 C_6)

C_{6v} 是它的一个子群。对通过分子平面的 σ_h 来说, 所有的 MO 都改变符号, 不考虑 σ_h , 按照子群 C_{6v} 处理, 也足以求出苯的对称性 MO。 C_{6v} 的特征标表如下:

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma'_v$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	1
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0
Γ	6	0	0	0	2	0

以 $\phi_i (i=1, 2, \dots, 6)$ 为基, E 使所有的 ϕ_i 不变, $\chi(E)=6$; 绕 z 轴旋转时, p_z 轨道的位置发生交换, $\chi(C_6)=\chi(C_3)=\chi(C_2)=0$; 通过 σ_v 反映时, 总有两个 p_z 轨道不变, $\chi(\sigma_v)=2$; 通过 σ'_v 反映时, p_z 轨道成对地互换位置, $\chi(\sigma'_v)=0$ 。以 $\phi_i (i=1, 2, \dots, 6)$ 为基, 形成的表示 Γ 是可约表示, 根据(6.4-15)式, 将 Γ 进行分解

$$m_{A_1} = \frac{1}{12} [(6)(1) + 2(0)(1) + 2(0)(1) + (0)(1) + 3(2)(1) + 3(0)(1)] = 1$$

$$m_{A_2} = \frac{1}{12} [(6)(1) + 3(2)(-1)] = 0,$$

$$m_{B_1} = \frac{1}{12} [(6)(1) + 3(2)(1)] = 1$$

$$m_{B_2} = \frac{1}{12} [(6)(1) + 3(2)(-1)] = 0,$$

$$m_{E_1} = -\frac{1}{12}[(6)(2) + 3(2)(0)] = 1$$

$$m_{E_2} = -\frac{1}{12}[(6)(2) + 3(2)(0)] = 1,$$

$$\Gamma = A_1 + B_1 + E_1 + E_2$$

现在利用(6.5-14)式, 求对称性 MO。设 $f = \phi_1$

	E	C_6	C_6^5	C_3	C_3^2	C_2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v'^{(1)}$	$\sigma_v'^{(2)}$	$\sigma_v'^{(3)}$
$R\phi_1$	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_6	ϕ_3	ϕ_5	ϕ_4	ϕ_1	ϕ_3	ϕ_5	ϕ_2	ϕ_4	ϕ_6

$$\begin{aligned}\sum_R \chi^{(A_1)}(R) R\phi_1 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_6 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_4 \\ &\quad + \phi_1 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_2 + \phi_4 + \phi_6 \\ &= 2(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)\end{aligned}$$

归一化, 得 $\psi^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$

$$\begin{aligned}\sum_R \chi^{(B_1)}(R) R\phi_1 &= \phi_1 - \phi_2 - \phi_6 + \phi_3 + \phi_5 \\ &\quad - \phi_4 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_5 - \phi_2 - \phi_4 - \phi_6 \\ &= 2(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)\end{aligned}$$

归一化, 得 $\psi^{(B_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$

$$\sum_R \chi^{(E_1)}(R) R\phi_1 = 2\phi_1 + \phi_2 + \phi_6 - \phi_3 - \phi_5 - 2\phi_4$$

归一化, 得 $\psi^{(E_1)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$

$$\sum_R \chi^{(E_2)}(R) R\phi_1 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_6 - \phi_3 - \phi_5 + 2\phi_4$$

归一化, 得 $\psi_1^{(E_2)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$

E_1 、 E_2 是二维表示, 各有两个基, 利用下列事实, 可以求得 $\psi_1^{(E_1)}$ 和 $\psi_2^{(E_2)}$ 。 $\psi_1^{(E_1)}$ 、 $\psi_2^{(E_1)}$ 正交; 群中任一操作 R 作用于 $\psi_1^{(E_1)}$, 产生 $\psi_1^{(E_1)}$ 和 $\psi_2^{(E_1)}$ 的线性组合, $R\psi_1^{(E_1)} = m_1\psi_1^{(E_1)} + n_1\psi_2^{(E_1)}$, 在 R 的作用下, 一个轨道可以转化为另一个轨道, 然而对称操作不能使能量发生变化, 因此 $\psi_1^{(E_1)}$ 和 $\psi_2^{(E_1)}$ 是简并态。类似的, 还有 $\psi_1^{(E_2)}$ 、 $\psi_2^{(E_2)}$ 正交, $R\psi_1^{(E_2)} = m_2\psi_1^{(E_2)} + n_2\psi_2^{(E_2)}$, $\psi_1^{(E_2)}$ 和 $\psi_2^{(E_2)}$ 是简并态。既然 $\psi_1^{(E_1)}$ 、 $\psi_2^{(E_1)}$ 正交

$$\int \psi_1^{*(E_1)} [R\psi_1^{(E_1)}] d\tau = m_1 \int \psi_1^{*(E_1)} \psi_1^{(E_1)} d\tau = m_1,$$

$$\int \psi_1^{*(E_2)} [R\psi_1^{(E_2)}] d\tau = m_2$$

$n_1\psi_2^{(E_1)} = R\psi_1^{(E_1)} - m_1\psi_1^{(E_1)}$, 同样的, 有

$$n_2\psi_2^{(E_2)} = R\psi_1^{(E_2)} - m_2\psi_1^{(E_2)}$$

如果取 C_6 为 R , C_6 作用于 $\psi_1^{(E_1)}$ 、 $\psi_1^{(E_2)}$, 结果合写为

$$C_6\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_2 \pm \phi_3 - \phi_4 \mp 2\phi_5 - \phi_6 \pm \phi_1) \quad (7.5-16)$$

(7.5-16)式右边取上面符号时, $\psi_1 = \psi_1^{(E_1)}$, 取下面符号时, $\psi_1 = \psi_1^{(E_2)}$ 。

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* C_6 \psi_1 d\tau &= \frac{1}{12} \int (2\phi_1 \pm \phi_2 - \phi_3 \mp 2\phi_4 - \phi_5 \pm \phi_6) \\ &\quad \cdot (2\phi_2 \pm \phi_3 - \phi_4 \mp 2\phi_5 - \phi_6 \pm \phi_1) d\tau \end{aligned}$$

根据休克尔近似, 所有的重迭积分为零。

$$\int \psi_1^* C_6 \psi_1 d\tau = \frac{1}{12} (\pm 2 \pm 2 \mp 1 \pm 2 \pm 2 \mp 1)$$

$$= \pm \frac{6}{12}$$

$$\begin{aligned} n\psi_1 &= C_5\psi_1 - m\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_2 \pm \phi_3 - \phi_4 \mp 2\phi_5 \\ &\quad - \phi_6 \pm \phi_1) - \left(\pm \frac{6}{12}\right) \frac{1}{\sqrt{12}} \\ &\quad \cdot (2\phi_1 \pm \phi_2 - \phi_3 \mp 2\phi_4 - \phi_5 \pm \phi_6) \\ &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left[(2\phi_2 \pm \phi_3 - \phi_4 \mp 2\phi_5 - \phi_6 \pm \phi_1) \right. \\ &\quad \left. \mp \frac{1}{2} (2\phi_1 \pm \phi_2 - \phi_3 \mp 2\phi_4 - \phi_5 \pm \phi_6) \right] \\ n\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \frac{3}{2} (\phi_2 \pm \phi_3 \mp \phi_5 - \phi_6) \quad (7.5-17) \end{aligned}$$

在(7.5-17)式中, 取上面符号时, 为 $n_1\psi_1^{(E1)}$, 取下面符号时为 $n_2\psi_2^{(E2)}$ 。归一化, 得

$$\psi_1^{(E1)} = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_2^{(E2)} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

现在利用归一化的 MO 求能量。

$$\begin{aligned} E^{(A_1)} &= \int \psi^{*(A_1)} \hat{H} \psi^{(A_1)} d\tau \\ &= \frac{1}{6} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \hat{H} \\ &\quad \cdot (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) d\tau \\ &= \frac{1}{6} \left[\int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_3 \hat{H} \phi_3 d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \phi_4 \hat{H} \phi_4 d\tau + \int \phi_5 \hat{H} \phi_5 d\tau + \int \phi_6 \hat{H} \phi_6 d\tau \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_1 \hat{H} \phi_6 d\tau + \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau \\
& + \int \phi_2 \hat{H} \phi_3 d\tau + \int \phi_3 \hat{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_3 \hat{H} \phi_4 d\tau \\
& + \int \phi_4 \hat{H} \phi_3 d\tau + \int \phi_4 \hat{H} \phi_5 d\tau + \int \phi_5 \hat{H} \phi_4 d\tau \\
& + \int \phi_5 \hat{H} \phi_6 d\tau + \int \phi_6 \hat{H} \phi_5 d\tau + \int \phi_6 \hat{H} \phi_1 d\tau + \dots] \\
& = \frac{1}{6} [6\alpha + 12\beta] = \alpha + 2\beta
\end{aligned}$$

类似的, 求得

$$E^{(B1)} = \int \psi^{*(B1)} \hat{H} \psi^{(B1)} d\tau = \alpha - 2\beta$$

$$E^{(E1)} = \int \psi^{*(E1)} \hat{H} \psi^{(E1)} d\tau = \alpha + \beta$$

$$E^{(E2)} = \int \psi^{*(E2)} \hat{H} \psi^{(E2)} d\tau = \alpha - \beta$$

$\psi^{(A1)}$ 、 $\psi_1^{(E1)}$ 、 $\psi_2^{(E1)}$ 是成键 MO, $\psi_1^{(E2)}$ 、 $\psi_2^{(E2)}$ 、 $\psi^{(B1)}$ 是反键 MO。

我国量子化学家唐敖庆、江元生等^[4], 运用图论原理, 提出了分子轨道图形理论, 使 HMO 法的计算大大简化。这里仅介绍部分内容的结果。

对 n 个 C 原子的直链共轭多烯烃, 设 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$, $g_n(\chi)$ 是从久期行列式得到的本征多项式, $g_n(\chi) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta}$, $\chi = 2 \cos \theta$, $g_n(\chi) = 0$, $\sin(n+1)\theta = 0$, $\theta = \frac{P\pi}{n+1}$ ($P = 1, 2, \dots, n$), $E_P = \alpha - 2\beta \cos \frac{P\pi}{n+1}$

例如, 丁二烯, $n = 4$, $P = 1, 2, 3, 4$

$$E_1 = \alpha - 2\beta \cos \frac{\pi}{5} = \alpha - 1.618\beta$$

$$E_1 = \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi}{5} = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_2 = \alpha - 2\beta \cos \frac{3\pi}{5} = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 2\beta \cos \frac{4\pi}{5} = \alpha + 1.618\beta$$

n 个 C 原子的单环共轭烃的本征多项式 $P_n(\chi) = 2(\cos n\theta - 1)$, $P_n(\chi) = 0$, $\theta = \frac{2P\pi}{n}$ ($P = 0, 1, 2, \dots, n-1$), $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$
 $= 2\cos \theta$

$$E_P = \alpha - 2\beta \cos \frac{2P\pi}{n}$$

例如苯, $n = 6$, $p = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

$$E_1 = \alpha - 2\beta \cos 0^\circ = \alpha - 2\beta$$

$$E_2 = \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi}{6} = \alpha - \beta$$

$$E_3 = \alpha - 2\beta \cos \frac{4\pi}{6} = \alpha + \beta$$

$$E_4 = \alpha - 2\beta \cos \frac{6\pi}{6} = \alpha + 2\beta$$

$$E_5 = \alpha - 2\beta \cos \frac{8\pi}{6} = \alpha + \beta$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \cos \frac{10\pi}{6} = \alpha - \beta$$

根据分子轨道图形理论的有关定理, 还可以简便地确定 MO 中 AO 的系数, 结果和其他方法相同。

下面简单介绍离域能、电荷密度、键序和自由价等概念。我们定义大 π 键键能

E_π 等于大 π 轨道上的电子在 AO 上的能量减小 π 轨道上电

子能量。

例如丁二烯, $E_{\pi\text{丁二烯}} = 4\alpha - 2(E_1 + E_2) = -4.48\beta$, 分子中形成了大 π 键, 比形成小 π 键稳定。大 π 键的稳定性可用离域能 DE 表示。

DE 等于大 π 键键能减经典式子中孤立双键的键能。对于丁二烯, $DE_{\pi\text{丁二烯}} = -4.48\beta - 2(-2\beta) = -0.48\beta$

假设共轭分子的第 k 个 MO

$$\psi_k = \sum_{i=1}^n C_{ki} \phi_i$$

如果 ψ_k 是归一化的,

$$\begin{aligned} \int \psi_k^2 d\tau &= \left(\int \sum_i C_{ki} \phi_i \right)^2 d\tau \\ &= \sum_i C_{ki}^2 \int \phi_i^2 d\tau + \sum_{i \neq i'} C_{ki} C_{ki'} \int \phi_i \phi_{i'} d\tau \\ &= 1 \end{aligned} \quad (7.5-18)$$

HMO 法假设, 所有的重迭积分为零

$$\int \psi_k^2 d\tau = C_{k1}^2 + C_{k2}^2 + \cdots + C_{kn}^2 = 1$$

说明在第 k 个 MO 上运动的一个电子, 在原子 1, 2, ..., n 附近出现的几率分别是 $C_{k1}^2, C_{k2}^2, \dots, C_{kn}^2$, 从原子单位看, C_{ki}^2 就是 ψ_k 上的一个电子平均分布在原子 i 上的部分电荷。假设第 k 个 MO 上有 n_k 个电子, 在第 i 个原子上, π 电子的电荷密度

$$\rho_i = \sum_k n_k C_{ki}^2 \quad (7.5-19)$$

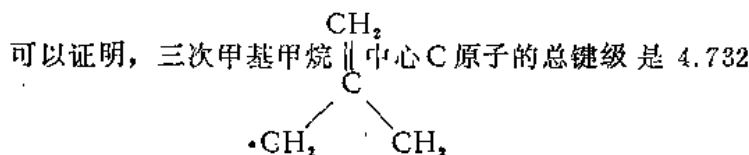
对于丁二烯, 可以算得 $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 1.00$

在定域键的情况下, 定义净成键电子数的一半为键级。键

级等于 1，是单键。键级等于 2，是双键。在共轭体系中， π 电子围绕整个分子运动，如何定义相邻原子之间 π 键的键级？假设 s, t 是两个相邻原子， s 原子附近的 ϕ_s 值较别处显著， t 原子附近的 ϕ_t 值较别处显著。在原子 s, t 之间的 ϕ_s, ϕ_t 重叠区域内， $\phi_s \phi_t$ 数值显著。将 $|\psi_k|^2$ 展开，出现交叉项 $C_{ks} C_{kt} \cdot \phi_s \phi_t$ ，由丁二烯的 MO 图形(图 7.10)看出， ϕ_s, ϕ_t 正是按照 C_{ks}, C_{kt} 的比例画出的。 ψ_k 上一个电子对 ϕ_s, ϕ_t 重叠的贡献是 $C_{ks} C_{kt}$ ，而且 C_{ks}, C_{kt} 的符号影响 ϕ_s, ϕ_t 的符号， C_{ks}, C_{kt} 同号对应成键，异号对应反键，有一个为零对应非键。和 (7.5-19) 式有点相似，我们定义相邻原子 s, t 之间 π 键键级为

$$P_{st} = \sum_k n_k C_{ks} C_{kt} \quad (7.5-20)$$

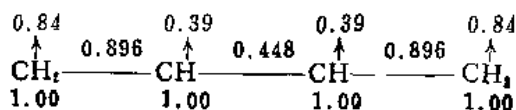
对于丁二烯，可以算得 $P_{12} = 0.896, P_{23} = 0.448, P_{34} = 0.896$ 。



(σ 键键级 = 1)。以 4.732 作为 C 原子最高键级，共轭分子中，第 s 个 C 原子的自由价 = 4.732 - s 原子和所有其他原子键合的总键级

$$F_s = 4.732 - \sum_i P_{si} \quad (7.5-21)$$

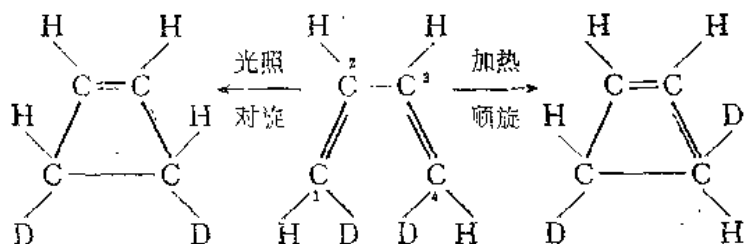
对于丁二烯，可以算得 $F_1 = F_4 = 0.84, F_2 = F_3 = 0.39$ 。将丁二烯的电荷密度、原子间的 π 键键级，各个 C 原子的自由价表示出来，就得如下分子图。



§ 7.6 分子轨道对称守恒原理

该原理是1965年由伍德沃德——霍夫曼总结出来的。说明该原理的理论主要有三种，即前线轨道理论、能量相关理论以及墨毕斯结构理论。这里仅以电环合反应为例，简单介绍能量相关理论。

线形共轭烯烃分子的两端之间形成单键的反应，称为电环合反应。例如，两端用氘标记的丁二烯分子，加热时得到顺旋产物，光照时得到对旋产物。显然，不用氘标记的丁二烯分子，加热时也是顺旋成环，光照



时，也是对旋成环。对于这样的反应，能量相关理论如何解释呢？

发生电环合反应时，丁二烯的 1,4C 原子，用 sp^3 杂化轨道，形成 C—C σ 键，为了简单起见，我们只强调杂化轨道中 P 轨道的特性。另外，只讨论反应时有变化的轨道，而不直接参加反应的键，如 C—H 键等可不予考虑。见图 7.10，丁二烯中， ψ_I 、 ψ_{II} 、 ψ_{III} 和 ψ_{IV} (对称性角标已经略去) 是参加反应的 MO。见图 7.12，环丁烯中， σ 、 σ^* 、 π 、 π^* 是新形成的 MO。如何按对称性区分这些 MO 呢？顺式丁二烯和环丁烯分子都具有 C_{2v} 点

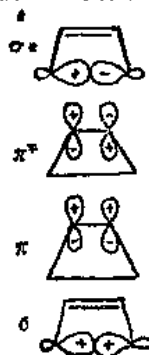


图 7.12 环丁烯有关的 MO

群的对称要素。见图7.10,丁二烯中的四个 π 轨道,对通过分子平面的 σ'_v 都是反对称的, σ'_v 起不到分类MO的作用,只可能取通过 σ'_v 的 C_2 和通过 C_2 、垂直于 σ'_v 的 σ_v 作为对称要素。丁二烯在顺旋过程中,对于 σ_v ,有关MO既不呈现对称(S),也不呈现反对称(A),而是非对称,对于 C_2 ,却始终保持同样的对称性。因此丁二烯顺旋时,用 C_2 来区分有关MO的对称性,而且产物有关MO的对称性也用 C_2 来区分。类似的,丁二烯对旋时,反应物和产物有关MO的对称性必须用 σ_v 来区分。在 C_2 和 σ_v 作用下,反应物和产物有关MO的对称性列在表7.1中。

表7.1 丁二烯和环丁烯有关MO的对称性

分 子	MO	C_2	σ_v
丁 二 烯	ψ_{IV}	S	A
	ψ_{III}	A	S
	ψ_{II}	S	A
	ψ_I	A	S
环 丁 烯	σ^*	A	A
	π^*	S	A
	π	A	S
	σ	S	S

丁二烯顺旋时,例如 ψ_{II} 或 ψ_{IV} 都可能转变为环丁烯的 σ 轨道,究竟是 ψ_{II} 还是 ψ_{IV} 转交为环丁烯的 σ 轨道呢?能量相关图总结了这一规律。能量相关图的作法是:①在图的两侧,按能级高低,标出反应物和产物有关MO的位置,并且注明这些MO在同一对称操作下的对称性。②反应物的一个 $S(A)$ 轨道只能和产物一个 $S(A)$ 轨道相连,换句话说,由反应物的MO

出发，直到转变为产物的 MO，对称性守恒。③相连结的轨道应该是能量尽可能相近的轨道。④相同对称性的连线不能相交，即遵守不相交规则。为了满足上述条件，可以从反应物最低能级轨道出发，将反应物最低的 $S(A)$ 轨道和产物最低的 $S(A)$ 轨道相连，然后将反应物次低的 $S(A)$ 轨道和产物次低的 $S(A)$ 轨道相连等。图 7.13 是丁二烯顺旋和对旋的能量相关图。

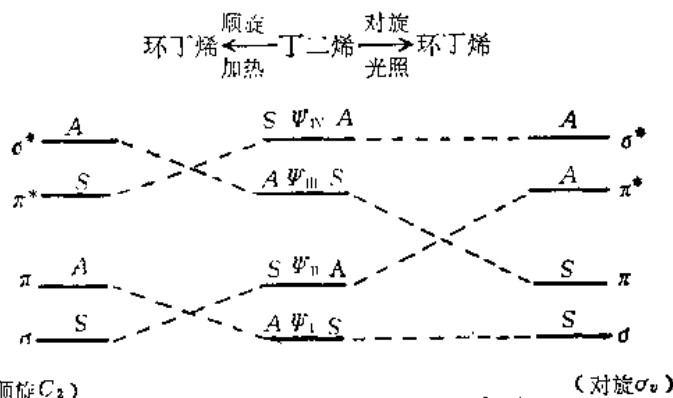


图 7.13 丁二烯顺旋、对旋的能量相关图

由相关图看出，丁二烯顺旋时，反应物基态 MO 直接转变为产物基态 MO，反应的活化能较小，加热就可以进行，故称为对称性允许的反应。丁二烯对旋时，反应物基态 ψ_{II} 的电子必须激发到激发态 ψ_{III} ，然后再转变到产物基态的 π 轨道，或者由基态 ψ_{II} 转变为产物的激发态 π^* ，反应才能完成，两条途径活化能都高，加热不能使反应进行，只有在光照条件下，电子才可能从 ψ_{II} 激发到 ψ_{III} ，使反应发生，故称为对称性禁阻的反应。

对于协同反应，唐敖庆等*提出了一种新的处理方法，他们把有关原子之间的作用表示成反应坐标的函数。这种方法不但

*唐敖庆，中国科学，2, 213 (1975)

反映了反应的全过程，还可以半定量的估算反应的活化能。

§ 7.7 自洽场方法简介

参看(7.1-1)式和(7.1-4)式， $He(r, R)$ 是包括核排斥能 $V_{nn}(R)$ 的，令 $\hat{H}e = \hat{H}_{\text{电子}} + V_{nn}$ ， $\hat{H}_{\text{电子}}$ 是纯电子的哈密顿算符。电子的薛定谔方程

$$(\hat{H}_{\text{电子}} + V_{nn})\psi_e(r, R) = E_e(R)\psi_e(r, R)$$

根据玻恩—奥本海默近似，可以设想，核保持一个固定的构型来研究电子的运动。给定一个核构型， V_{nn} 是常数。因此

$$\hat{H}_{\text{电子}}\psi_e(r, R) = E_{\text{电子}}\psi_e(r, R) \quad (7.7-1)$$

$E_e = E_{\text{电子}} + V_{nn}$ 。对于给定的核构型，有许多可能的电子状态， $E_e(R)$ 也和电子的量子状态有关。

氢分子基态的行列式波函数

$$\psi_e(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\sigma_{1s}}(1)\alpha(1) & \psi_{\sigma_{1s}}(1)\beta(1) \\ \psi_{\sigma_{1s}}(2)\alpha(2) & \psi_{\sigma_{1s}}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

对于一般的闭壳层分子，即 $2n$ 个电子充满 n 个 MO (单电子波函数)，分子的行列式波函数

$$\begin{aligned} & \psi_e(1, 2, \dots, n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \dots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \dots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \dots & \psi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

(7.7-2)

$$\begin{aligned}
E_{\text{电子}} &= \int \int_1 \cdots \int_n \psi_s^*(1, 2, \cdots n) \hat{H}_{\text{电子}} \psi_s(1, 2, \cdots n) \\
&\quad \cdot d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_n \\
&= \sum_{i=1}^n \left[2\epsilon_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \quad (7.7-3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{ii} &= \int \psi_i^*(1) \hat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 \\
&= \int \psi_i^*(1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{z_a}{r_{1a}} \right] \psi_i(1) d\tau_1 \quad (7.7-4)
\end{aligned}$$

$$\hat{H}_{\text{电子}} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (7.7-5)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{z_a}{r_{ia}} \quad (7.7-6)$$

\hat{h}_i 是单电子算符。 ϵ_{ii} 不包括电子 1 和其他电子之间的排斥能。

$$\begin{aligned}
J_{ij} &= \iint \psi_i^*(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \psi_i^*(1) \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) d\tau_1 \\
&= \int \psi_i^*(1) J_i(1) \psi_i(1) d\tau_1 \\
&= \int \psi_j^*(2) J_i(2) \psi_j(2) d\tau_2 \quad (7.7-7)
\end{aligned}$$

J_{ij} 是库仑积分， J_i 和 J_j 是库仑算子。

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \int \psi_i^*(1) \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) d\tau_1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int \psi_i^*(1) K_i(1) \psi_i(1) d\tau_1 \\
&= \int \psi_i^*(2) K_i(2) \psi_i(2) d\tau_2 \quad (7.7-8)
\end{aligned}$$

K_{ij} 是交换积分, K_i 和 K_j 是交换算子. 对于氢分子基态, 不难验证(7.7-3)式的正确性.

为了求得最好的轨道, 在下述条件下

$$S_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij},$$

$$\text{不妨写作 } 2(S_{ij} - \delta_{ij}) = 0$$

对能量求极值. 按照拉格朗日乘数法, 令

$$\begin{aligned}
L = & \sum_i 2\epsilon_{ii} + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \\
& - \sum_{ij} 2\epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) \quad (7.7-9)
\end{aligned}$$

ϵ_{ij} 是具有能量单位的乘数. 对 L 变分

$$\begin{aligned}
\delta L = 0 = & \sum_i 2\delta\epsilon_{ii} + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \\
& - \sum_{ij} 2\epsilon_{ij} \delta(S_{ij} - \delta_{ij}) \quad (7.7-10)
\end{aligned}$$

积分值和变量标号无关, 略去区分电子1、2的指标. 根据(7.7-4)式

$$\delta\epsilon_{ii} = \int \delta\psi_i^* \hat{h} \psi_i d\tau + \int \psi_i^* \hat{h} \delta\psi_i d\tau \quad (7.7-11)$$

根据(7.7-7)式

$$\begin{aligned}
\delta J_{ij} = & \int \delta\psi_i^* J_{ij} \psi_j d\tau + \int \psi_i^* J_{ij} \delta\psi_j d\tau \\
& + \int \delta\psi_j^* J_{ij} \psi_i d\tau + \int \psi_j^* J_{ij} \delta\psi_i d\tau \quad (7.7-12)
\end{aligned}$$

根据(7.7-8)式

$$\begin{aligned}\delta K_{1,} = & \int \delta \psi_i^* K_i \psi_i d\tau + \int \psi_i^* K_i \delta \psi_i d\tau \\ & + \int \delta \psi_j^* K_j \psi_j d\tau + \int \psi_j^* K_j \delta \psi_j d\tau\end{aligned}\quad (7.7-13)$$

$$\delta(S_{1,} - \delta_{1,}) = \int \delta \psi_i^* \psi_i d\tau + \int \psi_i^* \delta \psi_i d\tau\quad (7.7-14)$$

(7.7-11) — (7.7-14)式代入(7.7-10)式

$$\begin{aligned}0 = & 2 \sum_i \left[\int \delta \psi_i^* \hat{h} \psi_i d\tau + \int \psi_i^* \hat{h} \delta \psi_i d\tau \right] \\ & + \sum_{i,j} \left[\int \delta \psi_i^* (2J_{ij} - K_{ij}) \psi_j d\tau \right. \\ & + \int \psi_i^* (2J_{ij} - K_{ij}) \delta \psi_j d\tau \\ & + \sum_{i,j} \left[\int \delta \psi_j^* (2J_{ij} - K_{ij}) \psi_i d\tau \right. \\ & + \int \psi_j^* (2J_{ij} - K_{ij}) \delta \psi_i d\tau \left. \right] \\ & - \sum_{i,j} \left[2\varepsilon_{i,j} \int \delta \psi_i^* \psi_j d\tau + 2\varepsilon_{i,j} \int \psi_i^* \delta \psi_j d\tau \right]\end{aligned}\quad (7.7-15)$$

双重求和指标可以互换, 例如

$$\begin{aligned}\sum_{i,j} \varepsilon_{i,j} \int \psi_i^* \delta \psi_j d\tau &= \sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \int \psi_j^* \delta \psi_i d\tau \\ &= \sum_{i,j} \varepsilon_{j,i} \int \psi_j^* \delta \psi_i d\tau\end{aligned}\quad (7.7-16)$$

(7.7-16)式代入(7.7-15)式

$$0 = 2 \sum_i \int \delta \psi_i^* \left[\hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \psi_i d\tau$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \sum_i \int \psi_i^* \left[\hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \delta \psi_j d\tau \\
& - \sum_{i,j} 2 \varepsilon_{ij} \int \delta \psi_i^* \psi_j d\tau - \sum_{i,j} 2 \varepsilon_{ji} \int \psi_i^* \delta \psi_j d\tau
\end{aligned} \quad (7.7-17)$$

\hat{h} 、 J_{ij} 、 K_{ij} 是厄米算符，上式头两个求和项互为复数共轭，(7.7-17)式可写为

$$\begin{aligned}
0 = & 2 \sum_i \left\{ \int \delta \psi_i^* \left[\hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \psi_j d\tau \right. \\
& - \sum_j \varepsilon_{ij} \int \delta \psi_i^* \psi_j d\tau \left. \right\} + 2 \sum_i \left\{ \left[\int \delta \psi_i^* \left(\hat{h} \right. \right. \right. \\
& + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})) \psi_j d\tau \left. \right]^* \\
& \left. - \sum_j \varepsilon_{ji} \left(\int \delta \psi_i^* \psi_j d\tau \right)^* \right\}
\end{aligned} \quad (7.7-18)$$

变量 $\delta \psi_i$ 是任意的，要使(7.7-18)式成立，必须有

$$\left[\hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right] \psi_j = \sum_j \psi_j \varepsilon_{ij} \quad (7.7-19)$$

$$\left[\hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \right]^* \psi_i^* = \sum_j \psi_j^* \varepsilon_{ji} \quad (7.7-20)$$

(7.7-20)式取复数共轭，并减去(7.7-19)式

$$\sum_j \psi_j (\varepsilon_{ji}^* - \varepsilon_{ij}) = 0 \quad (7.7-21)$$

$\{\psi_j\}$ 是线性无关的，(7.7-21)式成立的条件是 $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$ ，这些乘数是厄米矩阵的矩阵元。(7.7-19)式和(7.7-20)式互为复数共轭，它们是等价的，都是闭壳层体系的哈崔—福克方程。令福克算子 $\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ ， $\{\varepsilon_{ij}\}$ 构成了 \hat{F} 的表示矩阵， \hat{F}

是厄米算符，它的表示矩阵是厄米矩阵。通过酉变换，厄米矩阵变成对角阵，结果哈崔-福克空间轨道满足下列哈崔-福克微分方程

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (7.7-22)$$

在 § 5.4 节，已经介绍了这种迭代方法，这里不重复了。达到自洽时的单电子波函数 ψ_i^{SCF} 称为自洽场分子轨道

$$\begin{aligned} E_i^{SCF} &= \int \psi_i^{*SCF} \hat{F}^{SCF} \psi_i^{SCF} d\tau_i \\ &= \epsilon_{ii}^{SCF} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (7.7-23)$$

E_i^{SCF} 似乎是单电子轨道 ψ_i^{SCF} 的能量，但是总的电子能量 $E_{\text{电子}}$ $\neq 2 \sum_{i=1}^n E_i^{SCF}$ ，(7.7-23) 式乘 2 对 i 求和，并和 (7.7-3) 式比较，总的电子能量为

$$E_{\text{电子}} = 2 \sum_{i=1}^n E_i^{SCF} - \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.7-24)$$

解哈崔-福克方程有两种方法，一是按迭代法求数值解，二是罗汤方法。现在普遍使用后一种方法。通常选取一组单电子基函数 $f_k (k=1, 2, \dots)$ ，它们构成完全集合，每个轨道 ψ_i 按完全集合展开，

$$\psi_i = \sum_k C_{ik} f_k \quad (7.7-25)$$

系数 C_{ik} 是未知的。(7.7-25) 式代入 (7.7-22) 式，用 f_j^* 左乘，并对整个空间积分

$$\sum_k C_{ik} \int f_j^* \hat{F} f_k d\tau = E_i \sum_k C_{ik} \int f_j^* f_k d\tau \quad (j=1, 2, \dots)$$

$$\text{令 } F_{jk} = \int f_j^* \hat{F} f_k d\tau, \quad S_{jk} = \int f_j^* f_k d\tau \quad (7.7-26)$$

$$\sum_k (F_{jk} - E_i S_{jk}) C_{ik} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots) \quad (7.7-27)$$

齐次方程(7.7-27)式也称为罗汤方程。该方程要有非零解，系数行列式必须为零

$$\det(F_{jk} - E_i S_{jk}) = 0 \quad (7.7-28)$$

为了解哈崔-福克-罗汤方程，首先对(7.7-25)式的 C_{ik} 赋予一组意测的初值，因而得到一组起始的轨道。利用这些起始的轨道，计算近似的 J_j 和 K_j ，因而得到近似的福克算子 \hat{F} 。利用近似的 \hat{F} 算子，计算积分 F_{jk} ，通过解久期行列式(9.7-28)式，求得近似的 E_i 。将这些近似的 E_i 代入(7.7-27)式(每次代入一个)，求得一组改进的系数 C_{ik} ，一组改进的系数给出一组改进的轨道。由改进的轨道计算改进的 \hat{F} 算子，由改进的 \hat{F} 算子计算改进的 F_{jk} ，由改进的 F_{jk} 计算改进的 E_i ，由改进的 E_i 又可以计算进一步改进的组合系数 C_{ik} ，等等。

为了得到真实的哈崔-福克轨道，(7.7-25)式中的 f_k 必须无限多，实际上，人们只能用有限个基函数，来求得近似的哈崔-福克轨道。不管基函数的数目是多少，利用迭代法解哈崔-福克-罗汤方程求得的 MO (或 AO)，都叫做自洽场轨道。在 § 5.4 已经介绍过，原子的哈崔-福克计算，基函数一般用斯来特轨道(STO)，它的形式(按原子单位)是

$$N r^{n^*-1} \exp(-\xi r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

N 是归一化因子， ξ 是轨道指数。

对于线型分子，基集合通常是由中心在每个原子上的若干

个 STO 组成, MO 写作 AO 的线性组合。为了改进计算, 对于基函数集合, 可以用几组不同的轨道指数作自洽场计算, 以确定能量最小的轨道指数, 这叫做轨道指数的优化。按最小基集合计算, 只是内层和价层 AO 按斯莱特轨道处理, 最小基集合算出的轨道跟哈崔-福克轨道有差别, 为了和哈崔-福克解接近, 在每个原子中, 增加比价轨道更高的轨道, 这样形成的基集合称为扩充基集合。

习 题

7.1 H_2^+ 的 H_{11} 、 H_{12} 和 S_{12} 是核间距 R_{ab} 的函数, 将 E_1 对 R_{ab} 作图, 求平衡核间距 R_e 和离解能 D_e (以 σ 、 u 表示)

7.2 用 LCAO-MO 法处理 HeH^+ 。已知氦原子和氢原子离子化电位分别是 24.6 eV 和 13.6 eV, S_{12} 和 β 分别是 $2S_H$ 和 $1S_H$ 的重迭积分和交换积分。已知 $\beta = \frac{k}{2} S_{12}(H_{11} + H_{12})$, $k \approx 2$, 求 (1) HeH^+ 的能量。(2) 成键轨道的组合系数比。为什么 HeH^+ 不容易离解成 He^+ 和 H , 却容易离解成 H^+ 和 He ?

7.3 根据 HMO 的计算, 说明 $(H-H-H)^+$ 和 $\left[\begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ H-H \end{array} \right]^+$ 哪个稳定?

$$\begin{array}{c} CH \\ || \\ \cdot CH_2 - C - CH_3 \end{array}$$

7.4 用 HMO 法处理三次甲基甲烷, 证明中心 C 原子的总键级是

4.732。

7.5 讨论库仑积分和交换积分中的自旋函数对这两个积分的影响。

7.6 根据 (7.7-3) 式, 写出 Li_2 (基态) 总的电子能量表达式。

第八章 价键理论介绍

§ 8.1 海特勒-伦敦对 H_2 的处理

根据玻恩-奥本海默近似，假设核 a, b 的运动和电子1、2的运动可以分开，见图8.1。

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) \\
 &\quad + \left(-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \\
 &= \hat{h}_a(1) + \hat{h}_b(2) + \hat{h}' \\
 &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) \\
 &\quad + \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \\
 &= \hat{h}_a(2) + \hat{h}_b(1) + \hat{h}' \quad (8.1-1)
 \end{aligned}$$

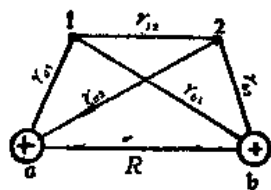


图8.1 H_2 分子

当两个核无限分离时，假设电子1沿核 a 运动，自旋轨道可以是 $\phi_a(1)\alpha(1)$ 或 $\phi_a(1)\beta(1)$ 。两个分离的氢原子有 $1s$ 轨道 ϕ_a 和 ϕ_b ，每个轨道可以有两种自旋，因而可以构成四个自旋轨道 $\phi_a\alpha, \phi_a\beta, \phi_b\alpha, \phi_b\beta$ 。第一个电子的放法有四种，第二个电子的放法有三种，

共有十二种放法。由于电子的等同性，例如， $\phi_a(1)\alpha(1), \phi_b(2)$

$\beta(2)$ 和 $\phi_a(2)\alpha(2)$ 、 $\phi_b(1)\beta(1)$ 是等同的,可能的排法有 $\frac{4 \times 3}{2} = 6$ 种。但是 $\phi_a(1)\alpha(1)$ 、 $\phi_a(2)\beta(2)$ 和 $\phi_b(1)\alpha(1)$ 、 $\phi_b(2)\beta(2)$ 相当于两个电子放在一个原子上,由于我们对共价键感兴趣,后两种排法先不考虑。

首先考虑轨道波函数。当两个核无限分离时,假设电子1沿核a运动,电子2沿核b运动,描写电子1、2的波函数分别是它们的原子轨道,即 $\phi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_{a1})$, $\phi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_{b2})$ 。若将分离原子看作一个体系,沿核a的 $d\tau_1$ 内和沿核b的 $d\tau_2$ 内,电子1、2同时出现的几率为 $\phi_a^2(1)d\tau_1 \cdot \phi_b^2(2)d\tau_2 = [\phi_a(1)\phi_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 = \psi_1^2 d\tau$, $\psi_1 = \phi_a(1)\phi_b(2)$, 体系的轨道波函数似乎是 ψ_1 。但是,电子是不可区分的,和 ψ_1 一样, $\psi_2 = \phi_a(2)\phi_b(1)$ 同样合理,不妨取它们的线性组合 $\psi' = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ 。 ψ' 描写了 H_2 无限分离的状态,这是 H_2 的一种极端状态,不妨取 ψ' 为体系近似的轨道波函数。利用变分法,可以求得 $c_1 = \pm c_2$,也可以从另一角度理解, H_2 是双电子问题,完整的波函数必须是反对称的。如果轨道波函数是对称(反对称)的,自旋波函数则是反对称(对称)的,因此,轨道波函数(未考虑归一化因子)取下列线性组合。

$$\psi = \phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1) \quad (8.1-2)$$

从(8.1-2)式出发,可以写出四个反对称的函数

$$\psi'_1 = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2) \quad (8.1-3)$$

$$\psi'_2 = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\beta(1)\beta(2) \quad (8.1-4)$$

$$\psi_3'' = \phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1)$$

$$\psi_4' = \phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_a(2)\beta(2)\phi_b(1)\alpha(1)$$

按照 ψ_3'' , H_2 左核 a 的自旋为 α , 右核 b 的电子自旋为 β . H_2 的两个原子是等价的, 故取 ψ_3'' 和 ψ_4' 的线性组合.

$$\begin{aligned} \psi_3' &= [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ &\quad \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (8.1-5)$$

$$\begin{aligned} \psi_4' &= [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ &\quad \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (8.1-6)$$

将(8.1-3)式至(8.1-6)式归一化

$$\begin{aligned} \psi_{I, II, III} &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ &\quad \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{cases} \end{aligned} \quad (8.1-7)$$

$$\begin{aligned} \psi_{IV} &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (8.1-8)$$

重迭积分 $S_{ab} = \int \phi_a(1)\phi_b(1)d\tau_1 = \int \phi_a(2)\phi_b(2)d\tau_2$

现按照 $\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$ 计算能量的平均值. 假设 \hat{H} 和自旋坐标无关, 轨道波函数对能量有贡献. $\psi_{I, II, III}$ 是简并态. 因为原子轨道是归一化的, $\hat{h}_a(1)\phi_a(1) = \hat{h}_a(2)\phi_a(2) = \hat{h}_b(1)\phi_b(1) = \hat{h}_b(2)\phi_b(2) = \epsilon_H$, ϵ_H 是氢原子基态能量, $\int \frac{\phi_a(1)\phi_a(1)}{r_{b1}} d\tau_1$

$$= \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{a1}} d\tau_1, \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{b1}} d\tau_1 = \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{a1}} d\tau_1$$

$$\begin{aligned} E_I &= \frac{1}{2+2S_{ab}^2} \int [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ &\quad \cdot \hat{H}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] d\tau \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}^2} \left\{ \int \phi_a(1)\phi_b(2) [\hat{h}_a(1) + \hat{h}_b(2) \right. \\ &\quad + \hat{h}'] \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau + \int \phi_a(2)\phi_b(1) [\hat{h}_a(1) \\ &\quad + \hat{h}_b(2) + \hat{h}'] \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau + \int \phi_a(1)\phi_b(2) \\ &\quad \cdot [\hat{h}_a(2) + \hat{h}_b(1) + \hat{h}'] \phi_a(2)\phi_b(1) d\tau \\ &\quad + \int \phi_a(2)\phi_b(1) [\hat{h}_a(2) + \hat{h}_b(1) \\ &\quad \left. + \hat{h}'] \phi_a(2)\phi_b(1) d\tau \right\} \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}^2} \left\{ \int \phi_a(1) \hat{h}_a(1) \phi_a(1) d\tau_1 \int \phi_b^2(2) d\tau_2 \right. \\ &\quad + \int \phi_a^2(1) d\tau_1 \int \phi_b(2) \hat{h}_b(2) \phi_b(2) d\tau_2 \\ &\quad + \int \phi_a(1)\phi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\ &\quad \cdot \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau + \int \phi_a(2)\phi_b(2) d\tau_2 \\ &\quad \cdot \int \phi_b(1) \hat{h}_a(1) \phi_a(1) d\tau_1 + \int \phi_a(1)\phi_b(1) d\tau_1 \\ &\quad \cdot \int \phi_a(2) \hat{h}_b(2) \phi_b(2) d\tau_2 + \int \phi_a(2)\phi_b(1) \\ &\quad \cdot \left[-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau \\ &\quad \left. + \int \phi_a(1)\phi_b(1) d\tau \int \phi_b(2) \hat{h}_a(2) \phi_a(2) d\tau_2 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int \phi_a(2) \phi_b(2) d\tau_2 \int \phi_a(1) \hat{h}_b(1) \phi_b(1) d\tau_1 \\
& + \int \phi_a(1) \phi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\
& \cdot \phi_a(2) \phi_b(1) d\tau_1 \int \phi_b^2(1) d\tau_1 \int \phi_a(2) \hat{h}_a(2) \\
& \cdot \phi_a(2) d\tau_2 + \int \phi_a^2(2) d\tau_2 \int \phi_b(1) \hat{h}_b(1) \phi_b(1) d\tau_1 \\
& + \int \phi_a(2) \phi_b(1) \left[-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\
& \cdot \phi_a(2) \phi_b(1) d\tau \} \\
& = -\frac{1}{2+2S_{ab}^2} \left\{ \epsilon_H + \epsilon_H + Q + \epsilon_H S_{ab}^2 + \epsilon_H S_{ab}^2 \right. \\
& \quad \left. + A + \epsilon_H S_{ab}^2 + \epsilon_H S_{ab}^2 + A + \epsilon_H + \epsilon_H + Q \right\} \\
& = 2\epsilon_H + \frac{Q+A}{1+S_{ab}^2} \quad (8.1-9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q &= \int \phi_a(1) \phi_b(2) \left[-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\
&\quad \cdot \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau \\
&= - \int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - \int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2 \\
&\quad + \int \frac{\phi_a^2(1) \phi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{R} \quad (8.1-10)
\end{aligned}$$

(8.1-10)式右边第一项代表 $\phi_a(1)$ 上的电子对核 b 的吸引能,第二项代表 $\phi_b(2)$ 上电子对核 a 的吸引能,第三项是所有的 $\phi_a^2(1)$ 和 $\phi_b^2(2)$ 之间的排斥能,第四项是核之间的排斥能。 Q 代表两个原子之间总的库仑作用能,故称为库仑积分。

$$A = \int \phi_a(2) \phi_b(1) \hat{h}' \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau$$

$$\begin{aligned}
&= \int \phi_a(2) \phi_b(1) \left[-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\
&\quad \cdot \phi_a(1) \phi_b(2) d\tau \\
&= -S_{ab} \int \frac{\phi_a(1) \phi_b(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - S_{ab} \int \frac{\phi_a(2) \phi_b(2)}{r_{a2}} d\tau_2 \\
&\quad + \int \phi_a(1) \phi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2) \phi_b(2) d\tau \\
&\quad + \frac{S_{ab}^2}{R} \quad (8.1-11)
\end{aligned}$$

交换 \hat{h}' 左边函数的电子坐标, 得到 \hat{h}' 右边的函数, 所以 A 称作交换积分。

同样可以算出

$$\begin{aligned}
E_{II} &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} S_{ab}^2 \int [\phi_a(1) \phi_b(2) - \phi_a(2) \phi_b(1)] \\
&\quad \cdot \hat{H} [\phi_a(1) \phi_b(2) - \phi_a(2) \phi_b(1)] d\tau \\
&= 2E_H + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2} \quad (8.1-12)
\end{aligned}$$

令 $I_1 = \int \frac{\phi_a^2(1) \phi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$ (见图8.1), 积分 I_1 的被积函数可以看作电子1的几率密度乘以电子2在电子1处产生的平均位能 \bar{V} 。

$$I_1 = \int \phi_a^2(1) \bar{V} d\tau_1 \quad (8.1-13)$$

$\bar{V} = \int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{12}} d\tau_2$ 。另一方面电子2与核a的吸引能 $\int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2$

可看作电子2在核a处产生的平均位能。根据(7.2-11)式

$$\int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2 = \frac{1}{R_{ab}} [1 - (1 + R_{ab}) \exp(-2R_{ab})] \quad (8.1-14)$$

仿照(8.1-14)式(见图8.1), 电子2在电子1处产生的平均位能

$$\bar{V} = \frac{1}{r_{b1}} [1 - (1 + r_{b1}) \exp(-2r_{b1})] \quad (8.1-15)$$

(8.1-15)式代入(8.1-13)式

$$I_1 = \int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - \frac{1}{\pi} \int \left(\frac{1}{r_{b1}} + 1 \right) \exp[-2(r_{a1} + r_{b1})] d\tau_1 \quad (8.1-15)$$

$$\int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}} d\tau_1 = \frac{1}{R_{ab}} [1 - (1 + R_{ab}) \exp(-2R_{ab})] \quad (8.1-17)$$

因为 $r_a + r_b = R_{ab}\mu$, $r_b = \frac{1}{2}R_{ab}(\mu - \gamma)$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int \left(\frac{1}{r_{b1}} + 1 \right) \exp[-2(r_{a1} + r_{b1})] d\tau_1 \\ &= \frac{1}{\pi} \int \left[\frac{2}{R_{ab}(\mu - \gamma)} + 1 \right] \exp(-2R_{ab}\mu) \\ & \quad \cdot \frac{1}{8} R_{ab}^3 (\mu^2 - \gamma^2) d\mu d\gamma d\phi \\ &= \frac{1}{4} R_{ab}^3 \int \left[-\frac{2}{R_{ab}} (\mu + \gamma) + \mu^2 - \gamma^2 \right] \\ & \quad \cdot \exp(-2R_{ab}\mu) d\gamma d\mu \\ &= \frac{1}{4} R_{ab}^3 \int_1^\infty \left[\frac{2}{R_{ab}} \left(\mu\gamma + \frac{1}{2}\gamma^2 \right) \right]_{-1}^1 + \mu^2 \gamma \Big|_{-1}^1 \\ & \quad - \frac{1}{3} \gamma^3 \Big|_{-1}^1 \exp(-2R_{ab}\mu) d\mu \\ &= \frac{1}{4} R_{ab}^3 \int_1^\infty \left(\frac{4}{R_{ab}} \mu + 2\mu^2 - \frac{2}{3} \right) \exp(-2R_{ab}\mu) d\mu \\ &= \frac{1}{4} R_{ab}^3 \left[\frac{4}{R_{ab}} \frac{(-2R_{ab}\mu - 1)}{(-2R_{ab})^2} \exp(-2R_{ab}\mu) \right]_1^\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\mu^2}{(-2R_{ab})} \exp(-2R_{ab}\mu) \Big|_1^\infty \\
& + \frac{4}{2R_{ab}} \int_1^\infty \mu \exp(-2R_{ab}\mu) d\mu \\
& + \frac{1}{3R_{ab}} \exp(-2R_{ab}\mu) \Big|_1^\infty \Big] \\
& = \left(\frac{2}{4} R_{ab} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} R_{ab}^2 + \frac{1}{4} R_{ab} + \frac{1}{8} - \frac{1}{12} R_{ab}^2 \right) \\
& \quad \cdot \exp(-2R_{ab}) \quad (8.1-18)
\end{aligned}$$

(8.1-17)、(8.1-18)式代入(8.1-16)式

$$\begin{aligned}
I_1 = \frac{1}{R_{ab}} - \left(\frac{1}{6} R_{ab}^2 + \frac{3}{4} R_{ab} + \frac{11}{8} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \\
\cdot \exp(-2R_{ab}) \quad (8.1-19)
\end{aligned}$$

由于 $\int \frac{\phi_a^2(1)}{r_{b1}} d\tau_1 = \int \frac{\phi_b^2(2)}{r_{a2}} d\tau_2$, 根据(8.1-14)式和(8.1-19)式

$$\begin{aligned}
Q = \left(\frac{5}{8} + \frac{1}{R_{ab}} - \frac{3}{4} R_{ab} - \frac{1}{6} R_{ab}^2 \right) \\
\cdot \exp(-2R_{ab}) \quad (8.1-20)
\end{aligned}$$

令 $I_2 = \int \phi_a(1)\phi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(2)\phi_b(1) d\tau$, 经过比较复杂的运算 (见 *Electronic Structure of Molecules*, C. Slater, 1963), 结果如下:

$$\begin{aligned}
I_2 = \left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4} R_{ab} - 3 R_{ab}^2 - \frac{1}{3} R_{ab}^3 \right) \\
\cdot \exp(-2R_{ab}) + \frac{6}{R_{ab}} [S_{ab}^2(0.57722 \\
+ \ln R_{ab}) - 2S_{ab} \Delta E_1(-2R_{ab}) \\
+ \Delta^2 E_1(-4R_{ab})] \quad (8.1-21)
\end{aligned}$$

$$A = \left(1 - R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2\right) \exp(R_{ab}); E_I(-r) = \int_r^\infty \frac{1}{x} \exp(-x) dx,$$

此函数有表可查。根据(7.2-30)式和(7.2-36)式

$$S_{ab} = \left(1 + R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2\right) \exp(-R_{ab}) \quad (8.1-22)$$

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a(1)\phi_b(1)}{r_{b1}} d\tau_1 &= \int \frac{\phi_a(2)\phi_b(2)}{r_{a2}} d\tau_2 \\ &= (R_{ab} + 1) \exp(-R_{ab}) \end{aligned} \quad (8.1-23)$$

有了以上积分，则可以计算交换积分 A 、 Q 、 A 以及 E_I 、 E_{II} 随 R_{ab} 变化的曲线表示在图8.2中。库仑积分中，包含的函数是 $\phi_a^2(1)\phi_b^2(2)$ ，电子不发生交换， Q 对键能的贡献较小，在交换

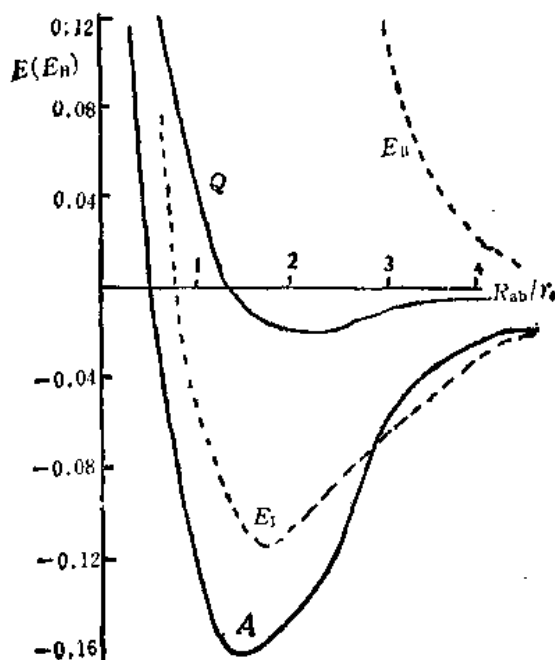


图8.2 Q 、 A 、 E_I 、 E_{II} 随 R_{ab} 的变化

积分中，允许电子发生交换。 A 是负值， A 随 R_{ab} 的改变比 Q 快，键能主要来自交换积分。当 R_{ab} 变小时， E_I 经过极小值，代表稳定分子的形成，但是 E_{II} 却变大，代表了排斥态。

以上是从能量来分析的，还可以从几率密度分析。 ψ_{II} 的轨道部分是两个电子坐标的函数，不管电子 2 在何处，在 (x_1, y_1, z_1) 处，电子 1 的几率密度为 $\frac{1}{2+2S_{ab}^2} \int [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]^2 d\tau_2 = \frac{1}{2+2S_{ab}^2} [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) + 2S_{ab}\phi_a(1)\phi_b(1)]$ 。由于在 (x_1, y_1, z_1) 处， $\phi_a^2(2) + \phi_b^2(2) + 2S_{ab}\phi_a(2)\phi_b(2) = \phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) + 2S_{ab}\phi_a(1)\phi_b(1)$ ，所以在 (x_1, y_1, z_1) 处，两个电子的几率密度相等。由于电子的等同性，区分电子 1、2 是没有意义的，所以在 (x_1, y_1, z_1) 处电子出现的几率密度或电子云密度为 $\frac{1}{1+S_{ab}^2} [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) + 2S_{ab}\phi_a(1)\phi_b(1)]$ 。类似的，对于排斥态来说，在 (x_1, y_1, z_1) 处，电子出现的几率密度为 $\frac{1}{1-S_{ab}^2} [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) - 2S_{ab}\phi_a(1)\phi_b(1)]$ 。在核 a, b 的外侧， $\phi_a(1)\phi_b(1) \approx 0$ 。对于吸引态，核间电子云密度比外侧电子云密度大。对于排斥态，核间电子云密度比外侧电子云密度小。

如同原子光谱，下面我们来分析分子光谱。 α 对应于 $m_s = \frac{1}{2}$ ， β 对应于 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。对状态 ψ_I ， $M_s = \sum m_s = 1$ ；对状态 ψ_{II} ， $M_s = \sum m_s = -1$ 。对于双电子体系， $|M_s|$ 不能大于 1，因此状态 ψ_I 、 ψ_{II} 的 $S=1, S=1$ 时， $2S+1=3$ ，所以三重态第三个状态 ψ_{III} 的 $S=1$ ， $M_s=0$ 。 ψ_{III} 相当于一个电子的 $m_s = \frac{1}{2}$ ，另一个电子的 $m_s = -\frac{1}{2}$ ，因为电子和原子都是不可区分的，所以逻辑

上可以认为, ψ_{III} 是 $\alpha(1)\beta(2)$ 和 $\alpha(2)\beta(1)$ 的等量混合. $\psi_{\text{I}}, \psi_{\text{II}}, \psi_{\text{III}}$ 的空间波函数相同, 但是自旋角动量在外磁场的分量不同. 如果忽略自旋——轨道相互作用, 三重态是简并的. H_2 处于三重态时, 自旋平行. 对于 ψ_{IV} , $M_S = 0, S = 0$, ψ_{IV} 是单重态. H_2 处于单重态时, 自旋反平行. 单重态是基态, 三重态是第一激发态, 分子光谱的实验证明了这一点.

H_2 完整的波函数必须是反对称的. 两个电子自旋相反时, 轨道波函数必须对称, 利用对称的轨道波函数 $\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}}$ $\cdot [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]$, 可以求得结合态能量 E_1 . 通常说, 两个电子在两个原子之间发生交换引起成键. 但是电子是不可区分的, 两个不可区分物体的交换, 不可能有什么物理上的结果. 我们力图从自旋的交换上加以理解. 如果略去归一化因子, ψ_{IV} 可以写为 $\psi_1'' - \psi_2''$. $\psi_1'' - \psi_2'' = [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1)] - [\phi_a(1)\beta(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_a(2)\beta(2)\phi_b(1)\alpha(1)]$ 这是两个反对称函数之差. 如果我们不标出沿核运动的是哪个电子, 那末, ψ_1'' 描写的是沿核 a 运动的电子自旋为 α , 沿核 b 运动的电子自旋为 β ; ψ_2'' 描写的是沿核 a 运动的电子自旋为 β , 沿核 b 运动的电子自旋为 α . 如果前者用 $H_a^\alpha H_b^\beta$ 表示, 后者可用 $H_b^\beta H_a^\alpha$ 表示, 两者的差别在于自旋的交换. 如果两个原子上的电子自旋相同, 例如 $H_a^\alpha H_b^\alpha$, 自旋交换得到等价的函数 ψ_1' , 其差为零, 结果不能构成自旋交换的波函数, 因而不能成键. 需要指出的是, 共价键力还是一般的静电力. 自旋的作用在于包含自旋交换的反对称波函数形成时, 该波函数引起分子能量降低(相对于组成原子).

HeH 能否稳定存在? 我们从自旋交换加以分析. He 原子 $1s$ 轨道有两个电子, 一个电子自旋为 α , 另一个为 β . H 原子

1s轨道只有一个电子,自旋可以是 α 或 β ,不妨设它为 α ,由此组成的波函数相当于电子占据自旋轨道 $1SH_\alpha^a$ 、 $1SH_\beta^b$ 和 $1SH^a$ 。为了达到成键,应该从该波函数减去一个反对称波函数,如何得到后一种反对称波函数呢?可以在原有波函数中,交换He和H的电子自旋而得到,如果我们让He的电子自旋 α 和H的电子自旋 α 交换,所得到的反对称波函数还相当于电子占据 $1SH_\alpha^a$ 、 $1SH_\beta^b$ 和 $1SH^a$,正象 H_2 的情况一样,交换相同的自旋,不会产生什么结果。如果我们让He的电子自旋 β 和H的 α 交换,所得到的波函数相当于电子占据 $1SH_\alpha^a$ 、 $1SH_\beta^b$ 和 $1SH^a$,但是根据保里原理,在同一个自旋轨道上,不能容纳一个以上的电子,所以这样的反对称波函数不能形成。总之,从自旋交换看,HeH不能形成,事实上,HeH也并不稳定存在。

价键理论认为,如果一个AO被自旋相反的两个电子占据,该AO不能参加成键。如果原子a的 ϕ_a AO上有一个未配对电子,原子b的 ϕ_b AO上有一个未配对电子、原子a、b接近时,两个电子必须反平行配对,才形成共价单键,该共价单键的波函数为

$$\psi_{a-b} = N' [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (8.1-24)$$

N' 为归一化因子。

§ 8.2 H_2 波函数的改进

如果令

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = |\phi_a\bar{\phi}_b|$$

行列式缩写记号中的空间轨道 ϕ_a 和自旋 α 结合, $\bar{\phi}_b$ 代表 ϕ_b 和自

旋 β 结合.这样,(8.1-8)式的价键波函数可以简写成

$$\psi_{VB} = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}} [|\phi_a\bar{\phi}_b| - |\bar{\phi}_a\phi_b|] \quad (8.2-1)$$

按照分子轨道近似, H_2 的轨道波函数为 $N[\phi_a(1) + \phi_b(1)] \cdot [\phi_a(2) + \phi_b(2)]$, 归一化因子 $N = \frac{1}{2+2S_{ab}}$. H_2 完整的基态波函数

$$\begin{aligned} \psi_{MO} &= \frac{1}{2+2S_{ab}} [\phi_a(1) + \phi_b(1)] [\phi_a(2) + \phi_b(2)] \\ &\quad \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{2+2S_{ab}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1) \\ &\quad + \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \\ &\quad + [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (8.2-2)$$

H_2 能量曲线的最低点与离解产物($H+H$)的能量差,称为 H_2 的离解能.简单的价键法和简单的分子轨道法算得 H_2 的离解能分别为3.14eV和2.681eV.虽然3.14eV>2.681eV,但不能由此得出VB法比MO法好的结论.简单的VB法和MO法算得的离解能都和实验值(4.75eV)相差较远.如何改进价键波函数呢?比较(8.1-8)式和(8.2-2)式可知,(8.2-2)式中的 $\phi_a(1)\phi_a(2)$ 和 $\phi_b(1)\phi_b(2)$ 分别对应于 $H-H^+$ 和 H^+H^- ,MO法包括了共价项和离子项,但过多地计入了离子项;VB法只考虑了共价项,忽略了离子项.显然离子 $H-H^+$ 和 H^+H^- 是同样可能的,并且能量相同.故令

$$\psi_{改进} = C_1(R)\psi_c + C_2(R)\psi_i \quad (8.2-3)$$

$\psi_c = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)$, $\psi_i = \phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)$, ψ_c 和 ψ_i 分别是共价波函数和离子波函数的轨道部分(不包括归

一化因子), 在一定的核间距 R 下, C_1 、 C_2 是常数. 如果试探函数仅是两个函数 1、2 的线性组合, 根据 (4.1-16) 式, 久期方程为

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases} \quad (8.2-4)$$

如果试探函数只含函数 1, $E_1 = \frac{H_{11}}{S_{11}}$; 如果只含函数 2, $E_2 = \frac{H_{22}}{S_{22}}$. 根据 (8.2-4) 式, 得到久期行列式

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

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12}) \cdot (H_{21} - ES_{21}) = 0 \quad (8.2-5)$$

对于实函数, $S_{12} = S_{21}$, $H_{12} = H_{21}$, 故得二次方程

$$\begin{aligned} y(E) = & E^2(S_{11}S_{22} - S_{12}^2) - E(S_{11}H_{22} \\ & - 2H_{12}S_{21} + H_{11}S_{22}) + H_{11}H_{22} \\ & - H_{12}^2 = 0 \end{aligned} \quad (8.2-6)$$

y 对 E 作图, 得到抛物线 (见图 8.3). 因为 $(S_{11} \cdot S_{22} - S_{12}^2) > 0$, 如果 $|E|$ 很大, y 趋向 $E^2 \cdot (S_{11}S_{22} - S_{12}^2)$, 即 y 变大, 且 $y > 0$. 抛物线 y 和直线 $y=0$ 的交点就是 (8.2-6) 式的根. 可以证明, 这两个根位于 $\frac{H_{11}}{S_{11}}$ 和 $\frac{H_{22}}{S_{22}}$ 的外

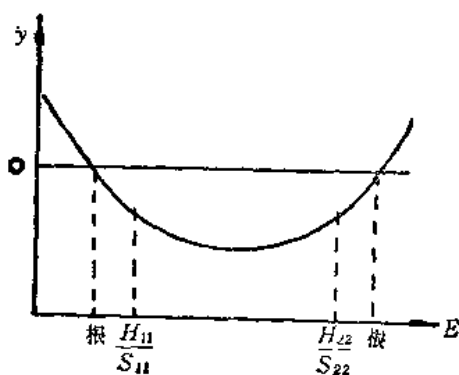


图 8.3 y 为 E 的函数

側. 將 $E_1 = \frac{H_{11}}{S_{11}}$ 或 $E_1 = \frac{H_{22}}{S_{22}}$ 代入 (8.2-5) 式或 (8.2-6) 式, 結果 $y < 0$, (8.2-6) 式有两个根, 較小的根低於线性組合中的函数 1, 2 所对应的能量 $\frac{H_{11}}{S_{11}}, \frac{H_{22}}{S_{22}}$. 因此, 在 H_2^+ 中, 用 (7.2-13) 式的 ψ 作试探函数, 算得成键轨道的能量低於由 ϕ_a 算得 的能量. 同样道理, 用 (8.2-3) 式的 $\psi_{改进}$ 作试探函数, 算得的较小能量將低於 ψ_c 和 ψ_i 给出的能量.

用 $\psi_{改进}$ 作试探函数, 什么时候能量下降较大呢? 令 c, i 和 (8.2-6) 式的 1, 2 对应

$$E^2(S_{cc}S_{ii} - S_{ci}^2) - E(S_{cc}H_{ii} - 2S_{ci}H_{ci} + S_{ii}H_{cc})H_{cc}H_{ii} - H_{ci}^2 = 0 \quad (8.2-7)$$

由 ψ_c 给出 $E_c = \frac{H_{cc}}{S_{cc}}$, 由 ψ_i 给出 $E_i = \frac{H_{ii}}{S_{ii}}$, 当 $S_{ci} = H_{ci} = 0$ 时, (8.2-7) 式变为

$$E^2 - E\left(\frac{H_{ii}}{S_{ii}} + \frac{H_{cc}}{S_{cc}}\right) + \left(\frac{H_{ii}}{S_{ii}}\right)\left(\frac{H_{cc}}{S_{cc}}\right) = 0 \quad (8.2-8)$$

不难验证, (8.2-8) 式的根为 E_c 和 E_i . 说明当 S_{ci} 和 H_{ci} 为零时, 能量没有降低. 我们可以得出结论, 当 S_{ci} 和 H_{ci} 小时, 能量下降小.

另一种情况是: 当 E_i 和 E_c 相差大时, 能量下降也小. 將 $E_c = \frac{H_{cc}}{S_{cc}}, E_i = \frac{H_{ii}}{S_{ii}}$ 和 $t = \frac{S_{ci}^2}{S_{cc}S_{ii}}$ 代入 (8.2-7) 式

$$E^2(1-t) - E\left(E_c + E_i - \frac{2H_{ci}t}{S_{ci}}\right) + E_cE_i - \frac{H_{ci}^2}{S_{cc}S_{ii}} = 0 \quad (8.2-9)$$

我们要证明的是，当 E_c, E_t 分离时，能量下降变小。假设 $E_t > E_c$ ，令 $\delta = E_t - E_c$ ， $\delta > 0$ 。令

$$E = E_c + x \quad (8.2-10)$$

x 即能量下降。我们希望 x 是负值。将(8.2-10)式代入(8.2-9)式，加以整理得到

$$\begin{aligned} & x^2(1-t) - x\left(\delta + 2E_ct - \frac{2H_{ct}t}{S_{ct}}\right) \\ & + \left(\frac{2H_{ct}E_ct}{S_{ct}} - E_c^2t - \frac{H_{ct}^2}{S_{ct}S_{tt}}\right) = 0 \\ & x = \left[\delta + 2E_ct - \frac{2H_{ct}t}{S_{ct}} \pm \left(\delta^2 + 4\delta E_ct - \frac{4H_{ct}\delta t}{S_{ct}} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{8H_{ct}E_ct}{S_{ct}} + 4E_c^2t + \frac{4H_{ct}^2}{S_{ct}S_{tt}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] / 2(1-t) \end{aligned} \quad (8.2-11)$$

根据幂级数公式 $(1+a)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}a - \frac{1}{8}a^2 + \dots$ ，将(8.2-11)式中的平方根展开。假设 δ 是大的正值，那末(8.2-11)式的平方根可写作

$$\begin{aligned} & \delta \left[1 + \left(\frac{4E_ct}{\delta} - \frac{4H_{ct}t}{S_{ct}\delta} - \frac{8H_{ct}E_ct}{S_{ct}\delta^2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{4E_c^2t}{\delta^2} + \frac{4H_{ct}^2}{S_{ct}S_{tt}\delta^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ & = \delta \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{4E_ct}{\delta} - \frac{4H_{ct}t}{S_{ct}\delta} - \frac{8H_{ct}E_ct}{S_{ct}\delta^2} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{4E_c^2t}{\delta^2} + \frac{4H_{ct}^2}{S_{ct}S_{tt}\delta^2} \right) - \dots \right] \end{aligned}$$

在此展开式中，只需要取头两项，因为以后的项分别和 $\frac{1}{\delta^2}$ ， $\frac{1}{\delta^3}$...成正比， δ 变大时，这些项更小。因此

$$x \left\{ \delta + 2E_{ct} - \frac{2H_{ci}t}{S_{ci}} \pm \delta \left[1 + \frac{2E_{ct}}{\delta} - \frac{2H_{ci}t}{S_{ci}\delta} - \frac{4H_{ci}E_{ct}}{S_{ci}\delta^2} + \frac{2E_{ct}^2}{\delta^2} + \frac{2H_{ci}^2}{S_{ci}S_{ii}\delta^2} \right] \right\} / 2(1-t) \quad (8.2-12)$$

我们要求 x 是负的，并且要求 x 尽可能的负，对于(8.2-12)式方括号前面的正负号，需要取负号

$$x = \frac{2H_{ci}E_{ct}}{S_{ci}\delta} - \frac{E_{ct}^2}{\delta} - \frac{H_{ci}^2}{S_{ci}S_{ii}\delta} \quad (8.2-13)$$

当 δ 变大时，即 $E_i - E_c$ 变大时， $x \rightarrow 0$ 。所以，当 E_c 接近 E_i 时，能量降低较大，按照共振论的说法，离子结构和共价结构之间发生“共振”，形成离子键的过程是：一个原子失去一个电子，变成正离子，需要供给的能量等于离子化电位 IP ，另一个原子得到电子，放出的能量等于电子亲合能 EA ，正负离子互相吸引达到平衡距离，并释放出库仑吸引能。我们利用 IP 和 EA 来估计 $(E_i - E_c)$ ，如 $(IP - EA)$ 越小，则“共振”更加有效。如果离子结构的能量在共价结构之上不远，能量下降将是重要的。HCl 是异核双原子分子， $IP_H = 13.6\text{eV}$ ， $EA_{Cl} \approx 4\text{eV}$ ，正负离子到达 $3r_0$ 时，静电吸引能为 9eV ， H^+Cl^- 的能量在 HCl 之上不远；但是 $IP_{Cl} = 13\text{eV}$ ， $EA_H < 1\text{eV}$ ， H^-Cl^+ 结构的能量较高，因此，对于 HCl，只要考虑 $H-Cl$ 和 H^+Cl^- 的组合。

我们也可以改进 H_2 的 MO 试探函数，把激发态组态 $[1\sigma_u]^2$ 加到试探函数中去(称为组态相互作用)，给出下列形式的函数

$$\psi'_{\text{改进}} = C'_1 [1\sigma_g]^2 + C'_2 [1\sigma_u]^2 \quad (8.2-14)$$

将(8.2-14)式展开，

$$\begin{aligned}
\psi'_{\text{改进}} &= C'_1[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)] \\
&\quad + C'_2[\phi_a(1) - \phi_b(1)][\phi_a(2) - \phi_b(2)] \\
&= C'_1[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) \\
&\quad + \phi_a(2)\phi_b(1) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \\
&\quad + C'_2[\phi_a(1)\phi_a(2) - \phi_a(1)\phi_b(2) \\
&\quad - \phi_a(2)\phi_b(1) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \\
&= (C'_1 - C'_2)[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\
&\quad + (C'_1 + C'_2)[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \\
&= a_1[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\
&\quad + a_2[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]
\end{aligned}
\tag{8.2-15}$$

a_1 、 a_2 为新的变分参数。显然 $\psi'_{\text{改进}}$ 和 (8.2-3) 式的 $\psi_{\text{改进}}$ 形式相同。说明在 MO 法中利用组态相互作用和 VB 法中加入离子项结果基本相同。

§ 8.3 杂化轨道理论

形成共价键时，为使轨道最大重叠，AO 可以杂化，即在化学反应的微扰下，同一原子中，能级相近的原子轨道作线性组合，产生的新的原子轨道称为杂化轨道。首先讨论 sp 杂化。假设由 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道作线性组合

$$\begin{cases} {}^{sp}\psi_1 = a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_z} \\ {}^{sp}\psi_2 = a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_z} \end{cases}
\tag{8.3-1}$$

根据下列三个条件，可以求 AO 的组合系数。①每个杂化轨道都是归一化的。②杂化轨道彼此正交。③同一类型的杂化轨道，彼此等价，但在空间的取向可以不同， s 轨道是球对称的，根据等价条件， ψ_{2s} 对 ${}^{sp}\psi_1$ 、 ${}^{sp}\psi_2$ 贡献的成分相同。 $a_1^2 = a_2^2 = \frac{1}{2}$ ， a_1

$= a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. 根据不同 AO 的正交性, $\int \psi_{2s} \psi_{2p_z} d\tau = 0$ (AO 取实函数).

$$\int \psi_{2p_z}^2 d\tau = a_1^2 \int \psi_{2s}^2 d\tau + b_1^2 \int \psi_{2p_z}^2 d\tau + 2a_1 b_1 \int \psi_{2s} \psi_{2p_z} d\tau$$

$$= a_1^2 + b_1^2 = 1$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + b_1^2 = 1, \quad b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\int \psi_{2p_z} \psi_{2p_z} d\tau = a_1 a_2 \int \psi_{2s}^2 d\tau + b_1 b_2 \int \psi_{2p_z}^2 d\tau + (a_1 b_2 + a_2 b_1) \int \psi_{2s} \psi_{2p_z} d\tau = a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} b_2 = 0, \quad b_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{cases} {}^{sp}\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_z}) \\ {}^{sp}\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_z}) \end{cases} \quad (8.3-2)$$

如果忽略径向部分的差别, 并用角度部分代替 AO, 则

$$\psi_{2s} \sim \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad \psi_{2p_x} \sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$$

$$\psi_{2p_y} \sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi, \quad \psi_{2p_z} \sim \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$\begin{cases} {}^{sp}\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right) \\ \quad = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} (1 + \sqrt{3} \cos \theta) \\ {}^{sp}\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} (1 - \sqrt{3} \cos \theta) \end{cases} \quad (8.3-3)$$

$$\text{令 } f_{sp} = \frac{({}^{sp}\psi_1)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} = \frac{({}^{sp}\psi_2)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} = \frac{\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} (1 + \sqrt{3} \cos 0^\circ)}{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

$$= \frac{\frac{1}{2\sqrt{2}\pi}(1 - \sqrt{3}\cos 180^\circ)}{\frac{1}{\sqrt{4}\pi}} = \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1.932$$

相对于 s 轨道而言，在 $\pm Z$ 方向， $2s$ 、 $2p_z$ 形成的杂化轨道有最大值，可以发生轨道最大重叠，形成比较强的键。泡令把 AO 角度分布的极大值叫做成键能力。如果 s 轨道的成键能力取作 1， P 轨道的成键能力为 $\sqrt{3}$ ， sp 杂化轨道的成键能力 $f_{sp} = 1.932$ 。

假设参加 sp^2 杂化的 AO 有 $2s$ 、 $2p_x$ 和 $2p_y$ ，则

$$\begin{cases} {}^{sp^2}\psi_1 = a_1\psi_{1s} + b_1\psi_{2px} + c_1\psi_{2py} \\ {}^{sp^2}\psi_2 = a_2\psi_{1s} + b_2\psi_{2px} + c_2\psi_{2py} \\ {}^{sp^2}\psi_3 = a_3\psi_{1s} + b_3\psi_{2px} + c_3\psi_{2py} \end{cases} \quad (8.3-4)$$

因为 ψ_{1s} 是球对称的，根据等价条件， $a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = \frac{1}{3}$ ， $a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ 。如果 ${}^{sp^2}\psi_1$ 的最大值取在 x 轴方向， ψ_{1py} 在 x 轴方向没有分量， $c_1 = 0$

$${}^{sp^2}\psi_1 = a_1\psi_{1s} + b_1\psi_{2px}$$

利用 ${}^{sp^2}\psi_1$ 的归一化条件， $a_1^2 + b_1^2 = 1$ ， $\frac{1}{3} + b_1^2 = 1$ ， $b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$ 。利用 ${}^{sp^2}\psi_1$ 、 ${}^{sp^2}\psi_2$ 的正交条件

$$a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2 = 0; \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}}b_2 + 0 = 0,$$

$$b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

根据 ${}^{sp^2}\psi_2$ 的归一化条件， $a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$ ， $\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c_2^2 = 1$ ， $c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 。利用 ${}^{sp^2}\psi_1$ 、 ${}^{sp^2}\psi_3$ 的正交条件

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0, \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} b_3 + 0 = 0,$$

$$b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

利用 ${}^{sp^2}\psi_1$ 、 ${}^{sp^2}\psi_2$ 的正交条件

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0, \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{1}{\sqrt{2}} C_3 = 0,$$

$$C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{cases} {}^{sp^2}\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2z} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2px} \\ {}^{sp^2}\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2z} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2py} \\ {}^{sp^2}\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2z} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2py} \end{cases} \quad (8.3-5)$$

用角度部分代替 ΔO ，在 xy 平面上画图时， $\theta = 90^\circ$

$$\begin{cases} {}^{sp^2}\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\cos\phi\right) \\ {}^{sp^2}\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\phi + \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\phi\right) \\ {}^{sp^2}\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\phi - \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\phi\right) \end{cases} \quad (8.3-6)$$

在 x 方向， ${}^{sp^2}\psi_1$ 取极大值， $\phi = 0^\circ$ 时， ${}^{sp^2}\psi_1$ 最大。

$$\text{令 } \frac{d{}^{sp^2}\psi_2}{d\phi} = 0, \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\phi = -\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\phi, \phi = 120^\circ$$

$$\text{及 } \frac{d{}^{sp^2}\psi_3}{d\phi} = 0, \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\phi = \sqrt{\frac{3}{2}}\sin\phi, \phi = 240^\circ, \text{ 那末}$$

$$f_{sp^2} = \frac{(sp^2\psi_1)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} = \frac{(sp^2\psi_2)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} = \frac{(sp^2\psi_3)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} \\ = \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2} = 1.991$$

例如一个2s和三个2p轨道混合，可以构成四个 sp^3 杂化轨道。一般形式如下

$$sp^3\psi_i = a_i\psi_{2s} + b_i\psi_{2p_x} + c_i\psi_{2p_y} + d_i\psi_{2p_z} \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (8.3-7)$$

s轨道是球对称的，根据等价条件， $a_i^2 = \frac{1}{4}$ ， $a_i = \frac{1}{2}$ ($i=1, 2, 3, 4$)。根据归一化条件

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = 1, \quad b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 = \frac{3}{4} \quad (8.3-8)$$

根据正交条件

$$\frac{1}{4} + b_ib_k + c_ic_k + d_id_k = 0 \quad (i, k=1, 2, 3, 4, i \neq k) \quad (8.3-9)$$

令 $sp^3\psi_1$ 在z方向有极大值， $2p_x, 2p_y$ 在z方向没有分量，所以 $b_1 = c_1 = 0$ ，由 $sp^3\psi_1$ 的归一化条件，得 $d_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$ 。由 $sp^3\psi_1, sp^3\psi_2$ 的正交条件，得 $d_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{3}}$ 。由 $sp^3\psi_2$ 的归一化条件，得 $b_2^2 + c_2^2 = \frac{2}{3}$ ，假设 $sp^3\psi_2$ 的最大值在xz平面上， $2p_y$ 对 $sp^3\psi_2$ 无贡献，所以 $c_2 = 0$ ， $b_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$ 。由 $sp^3\psi_1, sp^3\psi_3$ 的正交条件，得 $d_3 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{3}}$ 。由 $sp^3\psi_2, sp^3\psi_3$ 的正交条件，得 $b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ ，结合 $sp^3\psi_3$ 的归一化条件，得 $c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 。类似的，求得 $b_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ ， $c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ ， $d_4 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$ 。

$$\begin{cases} {}^{sp^3}\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{2p_z} \\ {}^{sp^3}\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_z} \\ {}^{sp^3}\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_z} \\ {}^{sp^3}\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_z} \end{cases} \quad (8.3-10)$$

对 ${}^{sp^3}\psi_2$ 中的 AO, 用相应的角度部分代替.

$$\begin{aligned} {}^{sp^3}\psi_2 &= \frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \end{aligned}$$

已经假设 ${}^{sp^3}\psi_2$ 的轴在 xz 平面上, 因此 $\phi = 0^\circ$

$${}^{sp^3}\psi_2 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2}\pi}\sin\theta - \frac{1}{4\sqrt{\pi}}\cos\theta$$

$$\text{令 } \frac{d^{sp^3}\psi_2}{d\theta} = 0, \frac{1}{\sqrt{2}\pi}\cos\theta + \frac{1}{4\sqrt{\pi}}\sin\theta = 0$$

$\theta = 109^\circ 28'$, 我们已经假设, 在 z 轴方向 ($\theta = 0^\circ$), ${}^{sp^3}\psi_1$ 有最大值, 说明 ${}^{sp^3}\psi_2$ 和 ${}^{sp^3}\psi_1$ 之间夹角为 $109^\circ 28'$. 将 ${}^{sp^3}\psi_1$ 中的 AO 换成相应的角度部分

$${}^{sp^3}\psi_1 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \frac{3}{4\sqrt{\pi}}\cos\theta$$

$$f_{sp^3} = \frac{({}^{sp^3}\psi_1)_{\max}}{(\psi_{2s})_{\max}} = \frac{\frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \frac{3}{4\sqrt{\pi}}\cos 0^\circ}{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}} = 2$$

类似的可以证明, 相对于 ψ_{2s} , $^{sp^3}\psi_1$, $^{sp^3}\psi_2$, $^{sp^3}\psi_3$ 和 $^{sp^3}\psi_4$ 的最大值为 2, 任意两个 sp^3 杂化轨道之间的夹角都是 $109^\circ 28'$ 。

sp^3 杂化轨道的表达式和坐标轴的取法有关, 见图 8.4。如果四个杂化轨道指向四面体相隔的顶点位置, 并且按照图 8.4 的坐标, 四个杂化轨道的表达式如下

$$\begin{cases} ^{sp^3}\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\ ^{sp^3}\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ ^{sp^3}\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ ^{sp^3}\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \end{cases} \quad (8.3-11)$$

从(8.2-11)式看, $a_i^2 = b_i^2 =$

$$c_i^2 = d_i^2 = \frac{1}{4} \quad (i=1, 2, 3, 4),$$

符合等价条件。将 P 轨道和杂化轨道看作矢量, 杂化轨道中的 s 成分是没有方向的,

$a_i = \frac{1}{2}$, 杂化轨道的方向由组成它的 P 轨道的方向决定。例如 $^{sp^3}\psi_1$, 从三个 P

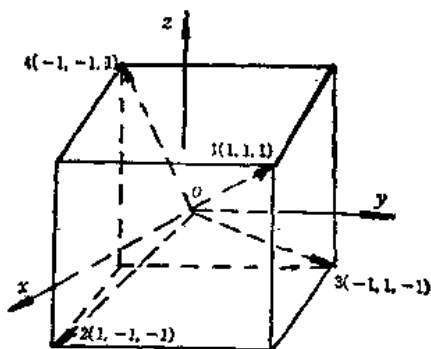


图 8.4 sp^3 杂化

轨道的指向看, 结合等价条件, $b_1 = c_1 = d_1 = \frac{1}{2}$ 。例如, $^{sp^3}\psi_2$ 、

$^{sp^3}\psi_3$ 、 $^{sp^3}\psi_4$ 分别和 $^{sp^3}\psi_1$ 正交。杂化轨道的表达式随坐标轴位置的不同而不同, 但是成键能力不变。以 $^{sp^3}\psi_1$ 为例, 只考虑角度部分

$${}^{sp^3}\psi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \right)$$

见图8.4, $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$, $\sin \theta = \sqrt{\frac{2}{3}}$, $\sin \phi = \cos \phi = \frac{1}{\sqrt{2}}$,

$$({}^{sp^3}\psi_1)_{\max} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{2}} + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{3}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

相对于 ψ_{2s} , ${}^{sp^3}\psi_1$ 的最大值为2, $f_{1s^3} = 2$ 。

从群论的对称性看, sp 和 dp 杂化都可以构成线型的杂化轨道, 即夹角为 180° 的两个杂化轨道。 sp^2 、 sd^2 、 dp^2 和 d^3 杂化都可以构成三角型的杂化轨道, sp^3 和 sd^3 杂化都可以构成四面体型杂化轨道, 以三角型杂化讨论之, 假设三个矢量代表三个等价的杂化轨道(见图8.5), 这种构型属于 D_{3h} 点群。 D_{3h} 的特征标如下:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0		
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		
Γ	3	0	1	3	0	1		

AO 可看作 r 的函数和轨道下标函数的乘积。在群的操作作用下, 有关 AO 的变换规律和本身下标的变换规律相同。 E 和 σ_v (xy 平面) 使三个杂化轨道不变, 特征标都是 3; C_3 (绕 Z 轴的旋转) 改变了三个杂化轨道的位置, 特征标为 0; S_6 (绕 Z 轴旋转 120° , 接着对 xy 平面反映) 也改变了三个杂化轨道的位置, 特征标为 0; C_2 (例如绕 X 轴旋转 180°) 使杂化轨道 1 不变, 2、3 交换位置, 特征标为 1; σ_v (例如通过 xz 平面的反映) 可以使一个杂化轨道不变, 特征标为 1。以三个杂化轨道为基, 形成的表示 Γ 是可约表示, 分解为不可约表示, 则为 $\Gamma = A'_1 + E'$ 。为了构成三角形构型的杂化, 应该有一个属于全对称表示 A'_1 的 AO 和两个属于二维表示 E' 的 AO 组成。由 D_{3h} 的特征标表可见, s 和 d_{z^2} 属于 A'_1 不可约表示, p_x, p_y 以及 $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 属于 E' 不可约表示。因此三角形构型的杂化可以有如下组合:

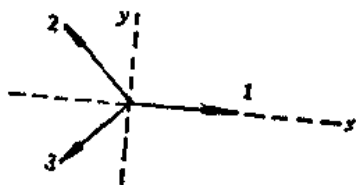


图 8.5 sp^2 杂化轨道的三个矢量

①由 s, p_x, p_y 作成 sp^2 杂化。②由 $s, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 作成 sd^2 杂化。③由 d_{z^2}, p_x, p_y 作成 dp^2 杂化。④由 $d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 作成 d^3 杂化。上述结论只是从对称性考虑得到的, 对于具体的中心原子来说, 还要考虑这些 AO 的能级是否比较接近, 中心原子若是第二周期原子, 则主要采取 sp^2 杂化。

习 题

8.1 假设 N 原子的 $1s, 2s$ 电子是非键的, 每个 $2p$ 轨道各有一个电子, 按照 VB 理论, 写出 N_2 分子三个键的键函数。

8.2 在 (8.3-11) 式中, 证明任意两个 sp^3 杂化轨道都是正交的。

8.3 用群论方法构成 sp^2 杂化轨道 (注意杂化轨道的正交归一条件)。

第九章 配位场理论介绍

§ 9.1 d^n 组态的谱项

在 § 5.5 节中，我们从电子排布法来求 p^3 组态的原子光谱项，本章改用行列式波函数法推求 d^n 组态的谱项。如果忽略自旋—轨道相互作用，根据中心力场近似和多电子原子波函数的反对称性，多电子原子的行列式波函数 $\psi = |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)|$ 。单个电子的状态可用一组量子数 n, l, m 和 m_s 表示。对于给定的电子组态， n, l 已知，故省略 n, l 。如果用 $()$ 代替行列式符号 $| |$ ，并将行列式波函数写为 $(m_1^+ m_2^- \cdots m_n^-)$ ， m 右上角的正号代表 $m_s = \frac{1}{2}$ ，负号代表 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。对于给定的电子组态，虽然可以求出可能的 L, S 值，将可能的 L, S 值搭配，给出可能的谱项，但是只有保里原理允许的那些状态对应的谱项才能保留，其余的必须弃去。

d^1 最简单，可能的 $L = l = 2$ ，可能的 $S = s = \frac{1}{2}$ ，谱项为 2D ， $J = 2 + \frac{1}{2}, 2 - \frac{1}{2}$ ，光谱支项为 ${}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$ 。当 $J = \frac{5}{2}$ 时， $M_J = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$ ，有六个状态；当 $J = \frac{3}{2}$ 时， $M_J = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ，有四个状态。 d^1 可能的状态恰好是十个： $(2^+), (2^-), (1^+), (1^-), (0^+), (0^-), (-1^+), (-1^-), (-2^+), (-2^-)$ 。由 $M_J = M_L + M_S$ ，不难验证，这十个状态正是 ${}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$ 所对应的十个状态。

表9.1 d^2 组态的 M_L 、 M_S 值和相应的状态

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-), (2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-), (2^-, 0^+), (1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, -1^+), (1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-), (2^-, -1^+), (1^+, 0^-), (1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-), (1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+), (1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-), (2^-, -2^+), (1^+, -1^-), (1^-, -1^+), (0^+, 0^-)$	$(2^-, -2^-), (1^-, -1^-)$
-1	$(-2^+, 1^+), (-1^+, 0^+)$	$(-2^+, 1^-), (-2^-, 1^+), (-1^+, 0^-), (-1^-, 0^+)$	$(-2^-, 1^-), (-1^-, 0^-)$
-2	$(-2^+, 0^+)$	$(-2^+, 0^-), (-2^-, 0^+), (-1^+, -1^-)$	$(-2^-, 0^-)$
-3	$(-2^+, -1^+)$	$(-2^+, -1^-), (-2^-, -1^+)$	$(-2^-, -1^-)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

在 d^2 组态中, 两个电子的 n, l 相同, m 有五种取法, 对一定的 m , m_s 有两种取法, 第一个电子的量子态有十种取法, 第二个电子有九种取法, 考虑到电子是不可区分的, 因此在不违背保里原理的条件下, 可能的状态数只有 $\frac{10 \times 9}{2} = 45$ 种。现将由行列式波函数描写的四十五种状态列在表 9.1 中。从最大的 M_L 的状态中挑选最大 M_S 的状态, 故有 $L = M_{L, \max} = 4$, $S = M_{S, \max} = 0$, 谱项为 1G 。 $L = 4$ 时, $M_L = \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$ (每个 M_L 的 $M_S = 0$) 九个状态, 在剩余的微观状态中, 从 M_L 最大的状态中挑选 M_S 最大的状态, 故有 $M_L = 3, M_S = 1$, 谱项为 3F 。 $L = 3$ 时, $M_L = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$; $S = 1$ 时, $M_S = \pm 1, 0$, 共有 $(2L+1)(2S+1) = 7 \times 3 = 21$ 个状态, 每个光谱支项有 $2J+1$ 个状态, 上述 21 个状态分布在三个光谱支项上, ${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$ 分别有 9、7、5 个状态, 重复上述步骤, 继续得到谱项 1D (5 个状态), 3P (9 个状态) 和 1S (1 个状态)。不同 d^n 组态的谱项列在表 9.2 中。表中每个组

表 9.2 d^n 组态的谱项

组态	谱项
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, 2 \times {}^2D, {}^2P$
d^4, d^6	${}^5D, {}^3H, {}^3G, 2 \times {}^3F, {}^3D, 2 \times {}^3P, {}^1I, 2 \times {}^1G, {}^1F, 2 \times {}^1D, 2 \times {}^1S$
d^5	${}^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, 2 \times {}^2G, 2 \times {}^2F, 3 \times {}^2D, {}^2P, {}^2S$

态的第一个谱项是它的基态谱项。由表可见, d^{10-n} 和 d^n 组态的谱项相同。

§ 9.2 自由离子谱项的波函数和能量

对 d^2 组态而言, 在中心力场近似下, 一个电子对另一个电子的排斥作用看作是从中心发出的, 根据这一近似, 可以求得单电子波函数。原子的状态由行列式波函数描写, 表9.1列出了 d^2 组态的 45 个状态。但是, 在多电子原子中, 描写体系状态好的量子数是 L, M_L, S, M_S , 因而描写多电子原子状态的波函数是 $\psi(L, M_L, S, M_S)$ 。对于谱项 ^{2S+1}L , L, S 已知, M_L 和 M_S 的不同组合有 $(2L+1)(2S+1)$ 个, $\psi(L, M_L, S, M_S)$ 有 $(2L+1)(2S+1)$ 个, 它们都是谱项 ^{2S+1}L 的波函数。每个 $\psi(L, M_L, S, M_S)$ 描写了原子的一个微观状态。 $\psi(L, M_L, S, M_S)$ 可以由单电子函数组合而成, 例如 d^2 组态的 3F 谱项有 $3 \times 7 = 21$ 个谱项波函数, 利用降算符方法, 可以求得 $\psi(3, 3, 1, 1) = (2^+, 1^+), \psi(3, 2, 1, 1) = (2^+, 0^+), \psi(3, 1, 1, 1) = \sqrt{\frac{6}{10}} (2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} (1^+, 0^+)$, 等等。根据中心力场近似, 多电子原子中电子的能量只和它的 n, l 有关, d^2 组态的 45 个微观状态是简并的, 实际上, d^2 组态有五个光谱项和五个多重态。一方面说明中心力场近似比较粗糙, 另一方面说明, 如果不考虑自旋—轨道相互作用, 对于一定的谱项 (L, S 一定) 来说, 谱项波函数虽然有 $(2L+1)(2S+1)$ 个, 谱项的能级却是简并的。如何计算谱项的相对能量呢? 多电子原子的哈密顿算符 $\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i(i) + \hat{H}'$,
$$\hat{h}_i(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad \hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}},$$
 如果将 \hat{H}' 看作微扰, 根据简并态微扰理论, 谱项的相对能量近似地等于一级微扰能。

$$E' = \int \psi^* \hat{H}' \psi d\tau \quad (9.2-1)$$

ψ 为谱项的行列式波函数。通过有关的计算，可以分别求得每个谱项的相对能量，例如， d^2 组态 3F 的相对能量为

$$E'({}^3F) = \int \psi^*(3, 3, 1, 1) \frac{1}{r_{12}} \psi(3, 3, 1, 1) d\tau \quad (9.2-2)$$

已知 $\psi(3, 3, 1, 1) \approx (2^+, 1^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(d_{+1}\alpha)_1(d_{+1}\alpha)_2 - (d_{+1}\alpha)_1(d_{+1}\alpha)_2]$ ，脚注 1, 2 分别代表电子 1, 2，通过有关的计算，得到 $E'({}^3F) = A - 8B$ ， d^2 组态的 $E'({}^3P) = A + 7B$ ， $E'({}^1G) = A + 4B + 2C$ ， $E'({}^1D) = A - 3B + 2C$ ， $E'({}^1S) = A + 14B + 7C$ 。 A, B, C 称为 *Racah* 参数。对于不同的原子或离子来说，*Racah* 参数是不同的。因为谱项之间的能量差是由 B, C 决定的， B, C 更加重要。对于第一过渡系， B 值在 $560 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ 之间改变， $\frac{C}{B}$ 一般等于 4。

§ 9.3 d 轨道分裂

假设中心离子是过渡金属离子，配位体是负离子。晶体场理论认为，配位体可以看作点电荷，配位体对中心离子 d 轨道的作用完全是静电作用。中心离子 d 轨道具有强烈的方向性，在配位体静电场作用下，中心离子 d 轨道将发生分裂。在不同几何构型的配位化合物中，配位体场对中心离子的影响不同， d 轨道的分裂也不同。我们主要研究八面体场中 d 轨道的分裂。

正八面体属于 O_h 点群。 $O_h = O \otimes i$ ，五个实函数形式的 d 轨道都是中心对称的，不考虑 i ，按子群 O 处理，同样可以求出这些 d 轨道的变换行为。

假设 d 轨道波函数的一般形式为 $\psi = R'_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$ ，径向部分 $R'_{n,l}(r)$ 和电子到核的距离 r 有关，在点群的对称操作作用下， r 和 $R'_{n,l}(r)$ 不变。假设 z 轴为旋转轴，绕 z 轴旋转时， θ 和 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 不变，改变的只是 ϕ 和 $\Phi_m(\phi)$ 。在这种情况下，要知道 d 轨道在旋转操作作用下，如何发生变换，只需要研究旋转操作对 $\exp(\pm i|m|\phi)$ 的作用。因此， d 轨道可以用有关的 $\exp(\pm i|m|\phi)$ 代替

$$\begin{aligned} d_{+2} &\sim \exp(i2\phi), \quad d_{+1} \sim \exp(i\phi), \quad d_0 \sim 1 \\ d_{-1} &\sim \exp(-i\phi), \quad d_{-2} \sim \exp(-i2\phi) \end{aligned}$$

绕 z 轴旋转 α ，以上述函数为基，变换矩阵是

$$\begin{aligned} C_n(\alpha) \begin{pmatrix} \exp[i2\phi] \\ \exp[i\phi] \\ 1 \\ \exp[-i\phi] \\ \exp[-i2\phi] \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \exp[i2(\phi+\alpha)] \\ \exp[i(\phi+\alpha)] \\ 1 \\ \exp[-i(\phi+\alpha)] \\ \exp[-i2(\phi+\alpha)] \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \exp[i2\alpha] & 0 & & & \\ & \exp[i\alpha] & & & \\ & 1 & & & \\ & & \exp[-i\alpha] & & \\ 0 & & & \exp[-i2\alpha] & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \exp[i2\phi] \\ \exp[i\phi] \\ 1 \\ \exp[-i\phi] \\ \exp[-i2\phi] \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9.3-1)$$

利用尤拉公式，旋转操作的特征标

$$\begin{aligned} \chi(\alpha) &= \exp[i2\alpha] + \exp[i\alpha] + 1 \\ &\quad + \exp[-i\alpha] + \exp[-i2\alpha] \\ &= 2\cos 2\alpha + 2\cos \alpha + 1 \end{aligned}$$

$$= \frac{\sin\left(2 + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}}$$

$$\text{一般的, } \chi(\alpha) = \frac{\sin\left(1 + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad (\alpha \neq 0) \quad (9.3-2)$$

对于 E 、 C_2 、 C_3 和 C_4 来说, 基转角 α 分别是 0 、 π 、 $\frac{2\pi}{3}$ 和 $\frac{\pi}{2}$, 将这些 α 值代入以上公式, 得到表示 Γ 的特征标 (见表9.3),

表9.3 O 群特征标表

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	$\{R_x, R_y, R_z\}$
T_2	3	0	-1	1	-1	$\{x, y, z\}$ (xy, yz, xz)
Γ	5	-1	1	1	-1	

将 Γ 分解为不可约表示, $\Gamma = E_g + T_{2g}$. 在球对称场中, 五个 d 轨道是简并的, 在 O_h 场中, 简并性部分消除, 分裂为两组: $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 属于 E_g (或 e_g) 不可约表示, 是二重简并的; d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 属于 T_{2g} (或 t_{2g}) 不可约表示, 是三重简并的. 类似的可以证明, 在其他对称场中, d 轨道是怎么分裂的 (见表9.4和图9.1)。

首先定性讨论八面体场的分裂能. 设想某自由离子中, d 轨道被十个电子填满, 将该离子放入空心球的球心, 并将六个

表9.4 常见对称场中 d 轨道的能级分裂

轨道 类型	配位体场			
	O_h	T_d	D_{4h}	D_{3d}
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_g + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$

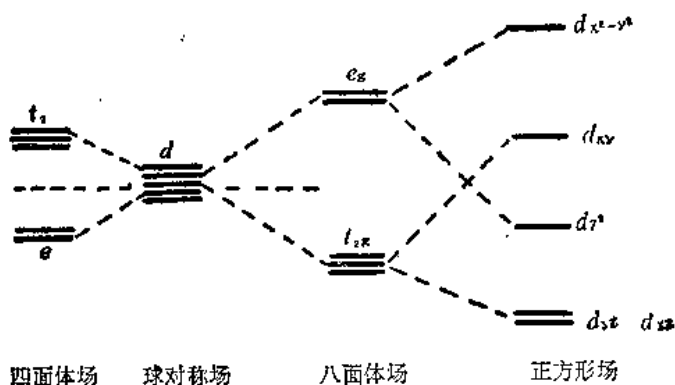


图9.1 常见对称场中 d 轨道的能级分裂

电子电量的负电荷均匀分布在球面上。在此球对称场中，虽然 d 轨道不发生分裂，但是相对原先的自由离子，能级升高了 E_s (见图9.2)。再改变球面上的电荷分布，将六个负电荷

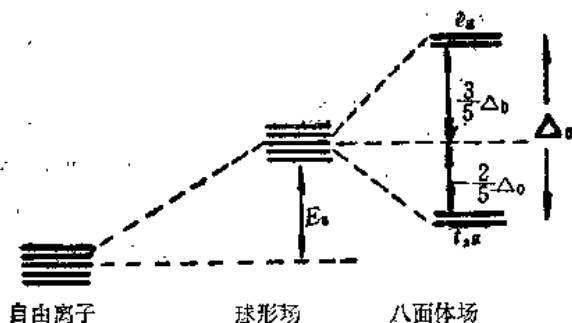


图9.2 O_h 场中 d 轨道的能级分裂

集中在内接于球的正八面体的六个顶点上，每个顶点上一个负电荷，因为球面上总电量不变，十个 d 电子受到的总排斥能不变，取 E_s 相对为零，假设分裂能为 Δ_0 ，

$$\begin{cases} 6E(t_{2g}) + 4E(e_g) = 0 \\ E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_0 \end{cases}$$

$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_0$, $E(e_g) = \frac{3}{5}\Delta_0$, 如果令 $\Delta_0 = 10Dq$, $E(t_{2g}) = -\frac{2}{5} \times 10Dq = -4Dq$, $E(e_g) = \frac{3}{5} \times 10Dq = 6Dq$. 对于正四面体的 T_d 场, 类似的求得 $E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_t$, $E(t_2) = \frac{2}{5}\Delta_t$. 在 T_d 场中, 配位体是避开 d 轨道的, 分裂能 Δ_t 只有 O_h 场的 $\frac{4}{9}$, $E(e) = -\frac{3}{5}\left(\frac{4}{9} \times 10Dq\right) = -2.67Dq$, $E(t_2) = \frac{2}{5}\left(\frac{4}{9} \times 10Dq\right) = 1.78Dq$.

下面以 d^1 组态为例, 说明 O_h 场分裂能 Δ_0 是怎样计算的。假设配位体是负离子。晶体场理论认为, 配位体可以看作

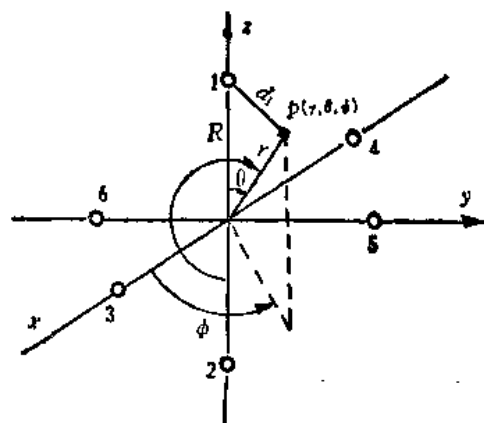


图9.3 O_h 场 V_o 的计算

点电荷, 这些点电荷形成了一个静电势 V_{oh} , 中心离子受到 V_{oh} 的微扰, 能级发生改变. 通过微扰能积分 $\int d^* V_{oh} d\tau$ 的计算, 可以知道分裂后 d 轨道能级的高低. 下面讨论 O_h 场 V_{oh} 的计算. 见图9.3, 中心离子在坐标原点, 它和配位体的距离为 R . 配位体

$i(i=1,2,\cdots,6)$ 的电量为 Q 。 $P(r, \theta, \phi)$ 点为中心离子周围的一点, 并假设 $r < R$ 。 P 点到配位体 i 的距离为 d_i 。 配位体 i 在 P 点产生的静电势

$$V_i = \frac{Q}{d_i} = \frac{Q}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2rR \cos \theta}}$$

$$= \frac{Q}{R \sqrt{1 + \left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{R}\right) \cos \theta}}$$

令 $x = \left(\frac{r}{R}\right)^2 - 2\left(\frac{r}{R}\right) \cos \theta$, $x \ll 1$, 将 $(1+x)^{-\frac{1}{2}}$ 展开成幂级数,

$$(1+x)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \frac{15}{48}x^3 + \frac{105}{384}x^4 - \cdots$$

$$V_i = \frac{Q}{R} \left[1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 - \frac{15}{48}x^3 + \frac{105}{384}x^4 - \cdots \right]$$

$$= \frac{Q}{R} \left[1 + \left(\frac{r}{R}\right) \cos \theta + \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cdot \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \right.$$

$$+ \left(\frac{r}{R}\right)^3 \cdot \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) + \left(\frac{r}{R}\right)^4$$

$$\cdot \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) + \cdots \left. \right]$$

$$= \frac{Q}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad (9.3-3)$$

$P_l(\cos \theta)$ ($l=0,1,2,\cdots$) 为勒让德多项式。 如果上式求和, 仅取到 $l=4$

$$V_i = \frac{Q}{R} \left[1 + \left(\frac{r}{R}\right) P_1(\cos \theta) + \left(\frac{r}{R}\right)^2 P_2(\cos \theta) \right.$$

$$+ \left(\frac{r}{R}\right)^3 P_3(\cos \theta) + \left(\frac{r}{R}\right)^4 P_4(\cos \theta) \left. \right]$$

注意到 $n=1, 3, 5, \dots$ 时, $\cos^n(\theta + \pi) = -\cos^n\theta$

$$V_1 = \frac{Q}{R} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right) P_1(\cos \theta) + \left(\frac{r}{R} \right)^2 P_2(\cos \theta) - \left(\frac{r}{R} \right)^3 P_3(\cos \theta) + \left(\frac{r}{R} \right)^4 P_4(\cos \theta) \right]$$

z 方向的配位体1、2在 P 点产生的静电势

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= \frac{Q}{R} \left[2 + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^2 P_2(\cos \theta) + 2 \left(\frac{r}{R} \right)^4 P_4(\cos \theta) \right] \\ &= \frac{Q}{R} \left[2 + \left(\frac{r}{R} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \right] \end{aligned}$$

注意到 $\cos \theta = \frac{z}{r}$

$$\begin{aligned} V_1 + V_2 &= \frac{Q}{R} \left[2 + \left(\frac{r}{R} \right)^2 \left(\frac{3z^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \left(\frac{35z^4}{r^4} - \frac{30z^2}{r^2} + 3 \right) \right] \\ &\quad (9.3-4) \end{aligned}$$

同理得到 x 方向配位体3、4在 P 点产生的静电势

$$\begin{aligned} V_3 + V_4 &= \frac{Q}{R} \left[2 + \left(\frac{r}{R} \right)^2 \left(\frac{3x^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \left(\frac{35x^4}{r^4} - \frac{30x^2}{r^2} + 3 \right) \right] \\ &\quad (9.3-5) \end{aligned}$$

y 方向配位体5、6在 P 点产生的静电势

$$V_1 + V_2 = \frac{Q}{R} \left[2 + \left(\frac{r}{R} \right)^2 \left(\frac{3y^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \left(\frac{35y^4}{r^4} - \frac{30y^2}{r^2} + 3 \right) \right] \quad (9.3-6)$$

六个配位体在 P 点产生的总静电势

$$V_{oh} = \sum_{i=1}^6 V_i = 6 \left(\frac{Q}{R} \right) + \frac{35Q}{4R^5} \cdot \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$$

考虑到配位体带有电荷 $-Q$

$$\begin{aligned} V_{oh} &= -6 \left(\frac{Q}{R} \right) - \frac{35Q}{4R^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \\ &= -6 \left(\frac{Q}{R} \right) + D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \end{aligned} \quad (9.3-7)$$

$D = -\frac{35Q}{4R^5}$ 。类似的得到四面体场、立方体场 $V(x, y, z)$ 的表达式，并可一般的表示为

$$V(x, y, z) = C_0 \left(\frac{Q}{a} \right) + C_4 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (9.3-8)$$

a 是配位体到中心离子的距离。不同对称场中 C_0 、 C_4 的值列在表 9.5。(9.3-7) 式右边第一项是常数，作微扰能积分时，对每个 d 轨道的贡献相同，相当于将每个 d 轨道的能级移动了同一间隔，不引起能级的分裂，故不考虑。

$$\int d_z^2 \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] dz d\tau$$

$$\begin{aligned}
&= \int R'(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \\
&\quad \cdot \left[D \left(x^2 + y^2 + z^2 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] \\
&\quad \cdot R'(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2} r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \\
&= \frac{5D}{16\pi} \int R'^2(r) \left(\frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right)^2 \left(x^2 + y^2 + z^2 - \frac{3}{5} r^4 \right) \\
&\quad \cdot r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \\
&= \frac{5D}{16\pi} \int R'^2(r) \left(\frac{3r^2 \cos^2 \theta - r^2}{r^2} \right)^2 \\
&\quad \cdot (r^4 \sin^4 \theta \cos^4 \phi + r^4 \sin^4 \theta \sin^4 \phi \\
&\quad + r^4 \cos^4 \theta - \frac{3}{5} r^4) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \\
&= \frac{5D}{16\pi} \int R'^2(r) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 r^4 \\
&\quad \cdot (\sin^4 \theta \cos^4 \phi + \sin^4 \theta \sin^4 \phi \\
&\quad + \cos^4 \theta - \frac{3}{5}) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\phi \quad (9.3-9)
\end{aligned}$$

表9.5 $V(x, y, z)$ 的系数

晶体场类型	C_0	C_4
正八面体场	-6	$-\frac{35Q}{4a^5}$
正四面体场	-4	$\frac{35Q}{9a^5}$
立方体场	-8	$\frac{70Q}{9a^5}$

根据积分公式 $\int \sin^n x dx = -\frac{\sin^{n-1} x \cos x}{n} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} x dx$,

$$\int \cos^n x dx = \frac{1}{n} \cos^{n-1} x \sin x + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} x dx$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos^4 \phi d\phi &= \frac{1}{4} \cos^3 \phi \sin \phi \Big|_0^{2\pi} + \frac{3}{4} \int \cos^2 \phi d\phi \\ &= \frac{3}{4} \left(\frac{1}{2} \phi + \frac{1}{4} \sin 2\phi \right) \Big|_0^{2\pi} \\ &= \frac{3}{4} \pi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \sin^4 \phi d\phi &= -\frac{\sin^3 \phi \cos \phi}{4} \Big|_0^{2\pi} + \frac{3}{4} \int \sin^2 \phi d\phi \\ &= \frac{3}{4} \left(-\frac{1}{2} \cos \phi \sin \phi + \frac{1}{2} \phi \right) \Big|_0^{2\pi} \\ &= \frac{3\pi}{4} \end{aligned}$$

$$(9 \cos^4 \theta + 1 - 6 \cos^2 \theta)$$

$$\cdot \left(\frac{3\pi}{2} \sin^5 \theta + 2\pi \sin \theta \cos^4 \theta - \frac{6\pi}{5} \sin \theta \right)$$

$$= \frac{27\pi}{2} \sin^5 \theta \cos^4 \theta + 18\pi \sin \theta \cos^3 \theta$$

$$- \frac{44\pi}{5} \sin \theta \cos^4 \theta + \frac{3\pi}{2} \sin^5 \theta - \frac{6\pi}{5} \sin \theta$$

$$- 9\pi \sin^5 \theta \cos^2 \theta - 12\pi \sin \theta \cos^4 \theta$$

$$+ \frac{36\pi}{5} \sin \theta \cos^2 \theta$$

$$\frac{6\pi}{5} \int_0^\pi -\sin \theta d\theta = -\frac{12\pi}{5} \quad (9.3-10)$$

$$\frac{3\pi}{2} \int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{16}{15} \right) \quad (9.3-11)$$

根据积分公式 $\int \sin x \cos^m x dx = -\frac{\cos^{m+1} x}{m+1}$

$$18\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^3 \theta d\theta = 4\pi \quad (9.3-12)$$

$$-\frac{44\pi}{5} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^5 \theta d\theta = -\frac{44\pi}{5} \left(\frac{2}{5} \right) \quad (9.3-13)$$

$$-12\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^7 \theta d\theta = -12\pi \left(\frac{2}{7} \right) \quad (9.3-14)$$

$$\frac{36\pi}{5} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos^9 \theta d\theta = \frac{36\pi}{5} \left(\frac{2}{3} \right) \quad (9.3-15)$$

根据积分公式 $\int \cos^n x \sin^m x dx = \frac{\cos^{m-1} x \sin^{n+1} x}{m+n} + \frac{m-1}{m+n}$

$$\cdot \int \cos^{m-2} x \sin^n x dx$$

$$\frac{27\pi}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^4 \theta \sin^6 \theta d\theta = \frac{27\pi}{2} \left(\frac{3}{9} \frac{1}{7} \frac{16}{15} \right) \quad (9.3-16)$$

$$-9\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin^8 \theta d\theta = -9\pi \left(\frac{1}{7} \frac{16}{15} \right) \quad (9.3-17)$$

(9.3-10)式至((9.3-17)式代入(9.3-9)式

$$\begin{aligned} & \int d_{z^2} \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] d\mathbf{r} \\ &= \frac{5D}{16\pi} \frac{192\pi}{525} \int R'^2(r) r^4 \cdot r^2 dr \\ &= \frac{12D}{105} \int R'(r) r^4 R'(r) r^2 dr \\ &= 6Dq = \frac{3}{5} A, \end{aligned} \quad (9.3-18)$$

$$D = -\frac{35}{4R^5}, q = \frac{2}{105} \int R'(r)r^4 R'(r)r^2 dr,$$

$$A_0 = 10Dq.$$

类似的得到

$$\begin{aligned} & \int d_{x^2-y^2}^* \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] d_{x^2-y^2} d\tau \\ &= 6Dq = \frac{3}{5} A_0 \end{aligned} \quad (9.3-19)$$

$$\begin{aligned} & \int d_{xy}^* \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] d_{xy} d\tau \\ &= \int d_{yz}^* \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] d_{yz} d\tau \\ &= \int d_{xz}^* \left[D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \right] d_{xz} d\tau \\ &= -4Dq = -\frac{2}{5} A_0 \end{aligned} \quad (9.3-20)$$

在晶体场理论中， D 和 q 是分别定义的，但结合在一起使用，通常以 $A_0 = 10Dq$ 表示。

§ 9.4 晶体场中谱项能级的分裂

在 O_h 晶体场中，中心离子（原子）的哈密顿算符

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \hat{h}_i(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_j V_{ok}(i) \\ &\quad + \text{自旋-轨道作用能} \end{aligned} \quad (9.4-1)$$

$\hat{H}_L = \sum_i V_{ok}(i)$, $V_{ok}(i)$ 为八面体场对中心离子第 i 个电子的静电场势。自旋-轨道作用能一般较小，可以忽略。如果电子之

间的排斥作用远远大于配位场的作用, $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \gg \hat{H}_L$, 这种配位场称为弱场。如果电子之间的排斥作用远远小于配位场的作用, $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \ll \hat{H}_L$, 这种配位场称为强场。这是两种极端情况, 介于两者之间的是中间场。中间场可以用弱场或者强场方案逼近。

首先按照弱场方案处理 d^2 离子。 d^2 离子有五个谱项, 即 3F 、 1D 、 3P 、 1G 和 1S 。这里仅以 3F 为例, 讨论 3F 谱项在 O_h 弱场中是如何分裂的。 3F 有 21 个状态, 在球对称场中, 这 21 个状态是简并的, 本应以 21 个谱项波函数为基, 在 O_h 群的操作作用下, 形成可约表示, 然后向不可约表示分解。每个不可约表示代表一个不同的能级, 但是配位场对自旋没有作用, 3F 的 $L=3$ 、 $S=1$ 。 $L=3$ 时, $M_L=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, 这七个状态以 $\psi(L, M_L)$ 的形式简写为 $\psi(3, 3)$ 、 $\psi(3, 2)$ 、 $\psi(3, 1)$ 、 $\psi(3, 0)$ 、 $\psi(3, -1)$ 、 $\psi(3, -2)$ 、 $\psi(3, -3)$ (例如, 设想它们的 $M_S=1$)。以这七个状态为基, 看看能级简并的 3F 谱项在 O_h 场的作用下是怎样分裂的。用 O 群代替 O_h 群, 当 $\alpha = \pi, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}$ 时, 由 (9.3-2) 式求特征标。显然, 当 $\alpha=0$ 时, 表示矩阵的特征标为 7, 得到的可约表示的特征标如下:

0	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
α	0	$\frac{2\pi}{3}$	π	π	$\frac{\pi}{2}$
Γ	7	1	-1	-1	-1

将 Γ 分解为不可约表示, $\Gamma = {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}$ 。 A_{2g} 是一维表

示, ${}^3A_{2g}$ 有三个波函数, 是三重简并的。同样, ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 各有几个波函数, 分别是九重简并的。

群论的方法已经告诉我们, 3F 分裂为三个能级, 分裂能级的高低可由简并态微扰理论计算。因为电子 1、2 独立地受到配位场的作用, 所以 $\hat{H}_L = V_{0k}(1) + V_{0k}(2)$ 。在弱场情况下, 以静电场势的和作为微扰算子, 对自由离子(原子)的谱项波函数进行微扰处理, 求配位场中谱项 ${}^3A_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 的能量。

根据(9.3-18)式至(9.3-20)式, d^1 离子在 O_h 弱场情况下, 如果以 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 为基, 静电场势 V_{0k} 的矩阵表示为

$$\begin{array}{c} d_{z^2} \quad d_{x^2-y^2} \quad d_{xy} \quad d_{yz} \quad d_{xz} \\ \left(\begin{array}{ccccc} \frac{3}{5}\Delta_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{5}\Delta_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta_0 \end{array} \right) \end{array}$$

$$d_0 = d_{z^2}, \quad d_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} + id_{yz})$$

$$d_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} - id_{yz}), \quad d_{+2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2} + id_{xy})$$

$$d_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{x^2-y^2} - id_{xy})$$

如果以 d_0 、 d_{+1} 、 d_{-1} 、 d_{+2} 和 d_{-2} 为基, V_{0k} 的矩阵表示则不是对

角化的。

$$\begin{array}{c}
 d_2 \quad d_1 \quad d_0 \quad d_{-1} \quad d_{-2} \\
 \begin{array}{l}
 d_2^* \left[\begin{array}{ccccc} \frac{1}{10} \Delta_0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \Delta_0 \end{array} \right. \\
 d_1^* \left[\begin{array}{ccccc} 0 & -\frac{2}{5} \Delta_0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right. \\
 d_0^* \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & \frac{3}{5} \Delta_0 & 0 & 0 \end{array} \right. \\
 d_{-1}^* \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5} \Delta_0 & 0 \end{array} \right. \\
 d_{-2}^* \left[\begin{array}{ccccc} \frac{1}{2} \Delta_0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10} \Delta_0 \end{array} \right.
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (9.4-2)$$

(9.4-2)式中, $m=m'$ 和 $m=m' \pm 4$ 的项不为零。

现在计算从 d^2 离子 3F 谱项分裂出来的 ${}^3A_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 谱项的能级。因为静电场势不作用于自旋, 所以 $\psi(3, 3) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [(d_{+2})_1(d_{+1})_2 - (d_{+2})_2(d_{+1})_1]$ 。利用(9.4-2)式的结果, 计算矩阵元, 例如

$$\begin{aligned}
 & \int \psi^*(3, 3) \hat{H}_L \psi(3, 3) d\tau \\
 &= \frac{1}{2} \iint [(d_{+2})_1(d_{+1})_2 - (d_{+2})_2(d_{+1})_1]^* \\
 & \quad \cdot [V_{00}(1) + V_{00}(2)] [(d_{+2})_1(d_{+1})_2 \\
 & \quad - (d_{+2})_2(d_{+1})_1] d\tau_1 d\tau_2 \\
 &= \frac{1}{2} \left[\int (d_{+2})_1^*(d_{+1})_2^* V_{00}(1) (d_{+2})_1 (d_{+1})_2 d\tau_1 d\tau_2 \right. \\
 & \quad - 0 + \int (d_{+2})_2^*(d_{+1})_1^* V_{00}(1) (d_{+1})_2 (d_{+2})_1 d\tau_1 d\tau_2 \\
 & \quad \left. - 0 + \int (d_{+2})_1^*(d_{+1})_2^* V_{00}(2) (d_{+2})_1 (d_{+1})_2 d\tau_1 d\tau_2 \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -0 + \int (d_{+2})_2^* (d_{+1})_1^* V_{oh}(2) (d_{+2})_2 (d_{+1})_1 d\tau_1 d\tau_2 \\
& -0] \\
& = \frac{1}{2} \left[\int (d_{+2})_1^* V_{oh}(1) (d_{+2})_1 d\tau_1 \right. \\
& \quad + \int (d_{+1})_1^* V_{oh}(1) (d_{+1})_1 d\tau_1 \\
& \quad + \int (d_{+1})_2^* V_{oh}(2) (d_{+1})_2 d\tau_2 \\
& \quad \left. + \int (d_{+2})_2^* V_{oh}(2) (d_{+2})_2 d\tau_2 \right] \\
& = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{10} A_0 - \frac{2}{5} A_0 - \frac{2}{5} A_0 + \frac{1}{10} A_0 \right] \\
& = -\frac{3}{10} A_0
\end{aligned}$$

类似的, 可求得其他矩阵元. 和(9.4-2)式相似, 当 $M_L = M'_L$, $M_L = M'_L \pm 1$ 时, 矩阵元不为零. \hat{H}_L 的表示矩阵如下

	$\psi(3,3)$	$\psi(3,2)$	$\psi(3,1)$	$\psi(3,0)$
$\psi^*(3,3)$	$-\frac{3}{10}A_0$	0	0	0
$\psi^*(3,2)$	0	$-\frac{7}{10}A_0$	0	0
$\psi^*(3,1)$	0	0	$-\frac{1}{10}A_0$	0
$\psi^*(3,0)$	0	0	0	$-\frac{3}{5}A_0$
$\psi^*(3,-1)$	$-\sqrt{\frac{3}{20}}A_0$	0	0	0
$\psi^*(3,-2)$	0	$-\frac{1}{2}A_0$	0	0
$\psi^*(3,-3)$	0	0	$-\sqrt{\frac{3}{20}}A_0$	0

$$\begin{array}{ccc}
\psi(3, -1) & \psi(3, -2) & \psi(3, -3) \\
-\sqrt{\frac{3}{20}}\Delta_0 & 0 & 0 \\
0 & -\frac{1}{2}\Delta_0 & 0 \\
0 & 0 & -\sqrt{\frac{3}{20}}\Delta_0 \\
0 & 0 & 0 \\
-\frac{1}{10}\Delta_0 & 0 & 0 \\
0 & \frac{7}{10}\Delta_0 & 0 \\
0 & 0 & -\frac{3}{10}\Delta_0
\end{array}$$

使方阵对角方块化, 并将 Δ_0 换成 $10Dq$, 相应的久期行列式如下:

$$\begin{array}{ccc}
& \psi(3, 3) & \psi(3, -1) & \psi(3, -3) \\
\psi^*(3, 3) & -3Dq - E' & -\sqrt{15}D_0 & 0 \\
\psi^*(3, -1) & -\sqrt{15} & -Dq - E' & 0 \\
\psi^*(3, -3) & 0 & 0 & -3Dq - E' \\
\psi^*(3, 1) & 0 & 0 & -\sqrt{15}Dq \\
\psi^*(3, 2) & 0 & 0 & 0 \\
\psi^*(3, -2) & 0 & 0 & 0 \\
\psi^*(3, 0) & 0 & 0 & 0
\end{array}$$

$$\begin{vmatrix}
\psi(3,1) & \psi(3,2) & \psi(3,-2) & \psi(3,0) \\
0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 \\
-\sqrt{15}D_q & 0 & 0 & 0 \\
-D_q - E' & 0 & 0 & 0 \\
0 & 7D_q - E' & -5D_q & 0 \\
0 & -5D_q & 7D_q - E' & 0 \\
0 & 0 & 0 & -6D_q - E'
\end{vmatrix} = 0 \quad (9.4-3)$$

(9.4-3) 式可分解成

$$\begin{vmatrix}
-3D_q - E' & -\sqrt{15}D_q \\
-\sqrt{15}D_q & -D_q - E'
\end{vmatrix} = 0 \quad (E' = -6D_q, 2D_q) \quad (9.4-4)$$

$$\begin{vmatrix}
-3D_q - E' & -\sqrt{15}D_q \\
-\sqrt{15}D_q & -D_q - E'
\end{vmatrix} = 0 \quad (E' = -6D_q, 2D_q) \quad (9.4-5)$$

$$\begin{vmatrix}
7D_q - E' & -5D_q \\
-5D_q & 7D_q - E'
\end{vmatrix} = 0 \quad (E' = 2D_q, 12D_q) \quad (9.4-6)$$

$$|-6D_q - E'| = 0 \quad (E' = -6D_q) \quad (9.4-7)$$

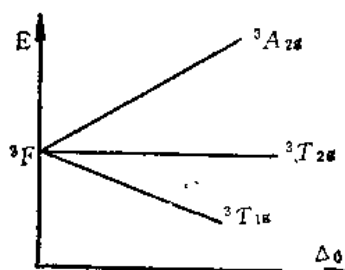
在 O_k 弱场中, 3F 谱项分裂出的 ${}^3A_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 和 ${}^3T_{2g}$ 谱项的能级如下:

$$E'({}^3A_{2g}) = 12D_q \quad (\text{一个}),$$

$$E'({}^3T_{2g}) = 2D_q \quad (\text{三个}),$$

$$E'({}^3T_{1g}) = -6D_q \quad (\text{三个}).$$

随着场强的增加, ${}^3A_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 、 ${}^3T_{2g}$ 之间的能级间隔增加(见图9.4)。



参看(9.4-3)式, 将 E'

图9.4 3F 谱项在 O_k 场中的分裂

值代回到相应的久期方程,可以求得波函数表达式。以(9.4-4)式的 $E' = -6Dq$ 为例,久期方程式为

$$\begin{cases} c_1(-3Dq - E') - c_2\sqrt{15}Dq = 0 \\ -c_1\sqrt{15}Dq + c_2(-Dq - E') = 0 \end{cases} \quad (9.4-8)$$

以 $E' = -6Dq$ 代入(9.4-8)式,得到 $c_1 = \frac{\sqrt{15}}{3}c_2$, $\psi = c_1\psi(3, 3) + c_2\psi(3, -1)$, 根据归一化条件, $\int |\psi|^2 dr = 1$, $c_1^2 + c_2^2 = 1$, $\frac{15}{9}c_2^2 + c_2^2 = 1$, $c_2 = \sqrt{\frac{3}{8}}$, $c_1 = \sqrt{\frac{5}{8}}$, $\psi = \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3, 3) + \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3, -1)$ 。类似的,可求得其他波函数(见表9.6)。

表9.6 自由原子³F谱项分裂出的配位体谱项的波函数和相对能量

波 函 数	能 量 E'	配位体谱项
$\psi(3, 0)$ $\sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3, 3) + \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3, -1)$ $\sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3, -3) + \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3, 1)$	$-6Dq$	${}^3T_{1g}$
$\sqrt{\frac{1}{2}}[\psi(3, 2) + \psi(3, -2)]$ $-\sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3, -3) + \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3, 1)$ $-\sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3, 3) + \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3, -1)$	$2Dq$	${}^3T_{2g}$
$\sqrt{\frac{1}{2}}[\psi(3, 2) - \psi(3, -2)]$	$12Dq$	${}^3A_{1g}$

对于 d^2 离子, 如果 $\hat{H}_{oh} \gg \frac{1}{r_{12}}$, 则需要按强场方案处理。

首先忽略电子之间的排斥作用, 考虑 d^2 离子在 O_h 强场中分裂为两个能级 t_{2g} 和 e_g . 两个电子都在 t_{2g} 上, 这是能量最低的组态 t_{2g}^2 , 能量稍高的组态是 $t_{2g}e_g^1$, 最高的是 e_g^2 . 然后考虑, 由于电子之间的排斥作用, 能级进一步分裂. 在 t_{2g}^2 上加一个电子, 变为 t_{2g}^3 , 根据群论原理, 形成的表示 Γ 是两个 $\Gamma(T_{2g})$ 表示的直积 $\Gamma(T_{2g}) \otimes \Gamma(T_{2g})$. 而且 $\chi(\Gamma) = \chi(t_{2g})\chi(t_{2g}) = \chi^2(t_{2g})$, 组态 $t_{2g}^2 e_g^1$ 和 e_g^2 也有类似的结果

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_6$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$\Gamma(T_{2g}) \otimes \Gamma(T_{2g})$	9	0	1	1	1	9	1	0	1	1
$\Gamma(T_{2g}) \otimes E_g$	6	0	0	0	-2	6	0	0	-2	0
$\Gamma(E_g) \otimes \Gamma(E_g)$	4	1	0	0	4	4	0	1	4	0

将可约表示分解为不可约表示, $\Gamma(T_{2g}) \otimes \Gamma(T_{2g}) = \Gamma(T_{1g}) \oplus \Gamma(T_{2g}) \oplus \Gamma(E_g) \oplus \Gamma(A_{1g})$; $\Gamma(T_{2g}) \otimes \Gamma(E_g) = \Gamma(T_{1g}) \oplus \Gamma(T_{2g})$; $\Gamma(E_g) \otimes \Gamma(E_g) = \Gamma(E_g) \oplus \Gamma(A_{1g}) \oplus \Gamma(A_{2g})$

对于组态 e_g^2 , 有几种状态呢? e_g 是二重简并的, 电子自旋有两种取向, 考虑到保里原理和电子的等同性, 只能有 6 种分布方式. $\Gamma(E_g) \otimes \Gamma(E_g)$ 分解成三个不可约表示, 相应的有三个谱项, 每子谱项的自旋多重度是多少? E_g 是二维的, 自旋多重度不可能是 3, 因为 3E_g 已有六个状态. 当 E_g , A_{1g} 和 A_{2g} 自旋多重度分别是 1, 1 和 3 时, 总共有六个状态. $e_g^2 \rightarrow {}^1E_g + {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g}$. 另外两个组态的结果是: $t_{2g}^2 e_g^1 \rightarrow {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$; $t_{2g}^3 \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g}$.

e_g 有两个轨道, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$, e_g^2 组态分裂出三个谱项 $^1A_{1g}$, $^3A_{2g}$ 和 1E_g , $^3A_{2g}$ 的 $S=1$, $M_S=0, \pm 1$, $^3A_{2g}$ 有三个谱项波函数

$$\begin{aligned} \psi(^3A_{2g}) = & \frac{1}{\sqrt{2}} [(d_{z^2})_1 (d_{x^2-y^2})_2 \\ & - (d_{x^2-y^2})_1 (d_{z^2})_2] \\ & \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & M_S = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & M_S = 0 \\ \beta(1)\beta(2) & M_S = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

$^1A_{1g}$ 的 $S=0$, $M_S=0$, 只有一个状态

$$\begin{aligned} \psi(^1A_{1g}) = & \frac{1}{2} [(d_{z^2})_1 (d_{z^2})_2 + (d_{x^2-y^2})_1 (d_{x^2-y^2})_2] \\ & \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad M_S = 0 \end{aligned}$$

1E_g 的 $S=0$, $M_S=0$, 但 E 是二维表示, 故有两个状态.

$$\begin{aligned} \psi(^1E_g) = & \begin{cases} \frac{1}{2} [(d_{z^2})_1 (d_{z^2})_2 - (d_{x^2-y^2})_1 (d_{x^2-y^2})_2] \\ \frac{1}{2} [(d_{z^2})_1 (d_{x^2-y^2})_2 + (d_{x^2-y^2})_1 (d_{z^2})_2] \end{cases} \\ & \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad M_S = 0 \end{aligned}$$

和 d^3 离子的弱场情况相似, 将 $\frac{1}{r_{12}}$ 看作微扰算子, 以配位场谱项波函数作为未受微扰体系的波函数, 可以求得电子排斥能. 例如对 e_g^2 组态分裂出的三个谱项

$$\begin{aligned} \Delta E_{el}(^1A_{1g}) &= \int \psi^*(^1A_{1g}) \frac{1}{r_{12}} \psi(^1A_{1g}) d\tau \\ &= A + 8B + 4C \end{aligned} \quad (9.4-9)$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{el}(^3A_{2g}) &= \int \psi^*(^3A_{2g}) \frac{1}{r_{12}} \psi(^3A_{2g}) d\tau \\ &= A - 8B\end{aligned}\quad (9.4-10)$$

$$\begin{aligned}\Delta E_{el}(^1E_g) &= \int \psi^*(^1E_g) \frac{1}{r_{12}} \psi(^1E_g) d\tau \\ &= A + 2C\end{aligned}\quad (9.4-11)$$

对 $t_{2g}^1 e_g^1$ 、 t_{2g}^2 组态，也有类似结果，这里不一一介绍了。

§9.5 分子轨道理论

晶体场理论把配位体看作点电荷（或电偶极子），中心金属离子的价电子仍然在 AO 上运动，只是在配位场的微扰作用下，使得 AO 和能量发生了某些变化。但是，对于配位体是非极性的（如乙烯、乙二胺等）络合物，这个理论就无能为力了。事实上，中心离子和配位体接近到一定程度，某些轨道要发生重叠，中心离子上的电子不再定域在原先的 AO 上，而要走遍整个分子，即需要用 MO 理论处理。

下面以八面体络合物为例，介绍 MO 的方法。为此，首先要建立坐标系（见图 9.5），

坐标规定如下：①中心离子坐标 x, y, z 采取右手坐标系。②配位体 1、2、3 放在中心离子坐标的正方向，4、5、6 放在中心离子坐标的负方向。③配位体坐标 x, y, z 采取左手坐标系，并且所有配位体的 Z 轴都指向中心离子

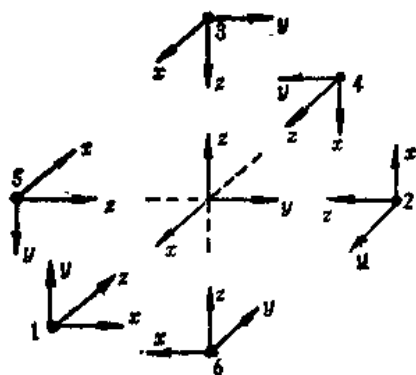


图9.5 八面体络合物的AO坐标系

M. 配位体 1、2、3 的 x, y 轴指向中心离子 x, y 轴的正方向, 配位体 4、5、6 的 x, y 轴指向中心离子 x, y 轴的负方向。

根据 O_h 群的特征标表, 容易看出, 中心金属离子的价轨道属于下列不可约表示: s 轨道属于 A_{1g} ; p_x, p_y, p_z 属于 T_{1u} ; d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 属于 T_{2g} ; $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 属于 E_g 。换言之, 按照所属的不可约表示, 我们已经将中心离子的价轨道进行了分类。下面将配位体轨道进行分类。首先将配位体 σ 型轨道进行分类。所谓配位体 σ 型轨道是指可以和中心离子形成 σ 键的轨道 (例如配位原子的 p_z 轨道)。一个孤立的配位体 σ 型轨道不可能象 O_h 群的不可约表示那样变换, 但是如果取这些轨道的线性组合, 则有了我们需要的对称性。因此, 取所有配位体 σ 型轨道作为群表示的基, 这种表示往往是可约的, 把它分解为不可约表示, 并构成如同不可约表示那样变换的某些配位体轨道的线性组合。为了寻找可约表示, 我们将 O_h 群的所有对称操作作用到六个配位体 σ 型轨道上, 以便得到对称操作的表示矩阵。例如, 绕 z 轴旋转的 C_4 , 将配位体轨道 1 带到 2 的位置, $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 1, 3, 6$ 不变, C_4 的变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \chi(C_4) = 2$$

类似的, 得到其他类对称操作的特征标。

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(6\sigma)$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

将 $\Gamma(6\sigma)$ 分解为不可约表示, $\Gamma(6\sigma) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$ 。结果说明, 六个配位体 σ 型轨道可以组合成六个对称性轨道: A_{1g} 的一个, E_g 的两个, T_{1u} 的三个。为了寻找 A_{1g} 、 E_g 、 T_{1u} 对称性的配位体轨道的线性组合, 这里不用投影算符法, 而用直接观察法, 即根据某种对称性的金属离子轨道的形状和符号来确定哪些配位体轨道的线性组合可以和它对称性匹配。金属离子的 S 轨道属于 A_{1g} , 从 S 轨道看, 配位体 A_{1g} 对称性的轨道为

$$A_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \quad (9.5-1)$$

金属离子的 d_{z^2} 轨道属于 E_g , d_{z^2} 轨道的角度部分 (不考虑系数) 为 $2\cos^2\theta - \sin^2\theta = 2\cos^2\theta - \sin^2\theta(\sin^2\phi + \cos^2\phi) = 2\cos^2\theta - \sin^2\theta\sin^2\phi - \sin^2\theta\cos^2\phi = \frac{z^2 - x^2}{r^2} + \frac{z^2 - y^2}{r^2}$, d_{z^2} 轨道

可以看作是由 $d_{z^2-x^2}$ 、 $d_{z^2-y^2}$ 轨道线性组合而成。根据 $d_{z^2-y^2}$ 轨道的形状和符号, 不难想象 $d_{z^2-x^2}$ 、 $d_{z^2-y^2}$ 轨道的形状和符号,

因此配位体 E_g 对称性的一个轨道是 $\frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$ 。同样, 从金属离子 $d_{z^2-x^2}$ 形状和符号看, 配位体 E_g 对称性的另一个轨道是 $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$ 。

$$E_g \begin{cases} \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5) \\ \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5) \end{cases} \quad (9.5-2)$$

类似的, 得到配位体 T_{1u} 对称性的轨道 (见表9.7)。配位体不仅有 σ 型轨道而且有 π 型轨道, 例如卤素离子的 p_x 、 p_y 轨道可以和中心金属离子形成 π 键, 称为配位体 π 型轨道。以12个配位体 π 型轨道为基, 在 O_h 群操作作用下, 形成的可约表示 $\Gamma(12\pi)$ 的特征标是

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(12\pi)$	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

将 $\Gamma(12\pi)$ 分解为不可约表示, $\Gamma(12\pi) = T_{1u} + T_{1u} + T_{2u} + T_{2u}$ 。如何形成这些不可约表示对称性的配位体 π 群轨道? 还是采取直接观察法。金属离子的 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道属于 T_{2g} 不可约表示, 结合图9.5, 从 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 的形状和符号看, 具有 T_{2g} 对称性的配位体 π 群轨道为

$$T_{2g} \begin{cases} \pi_{xy} = \frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2y} + \pi_{3x} + \pi_{4y}) \\ \pi_{yz} = \frac{1}{2}(\pi_{2x} + \pi_{3y} + \pi_{4y} + \pi_{6x}) \\ \pi_{zx} = \frac{1}{2}(\pi_{3x} + \pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{5y}) \end{cases} \quad (9.5-3)$$

从图9.6可以更清楚的看出这些轨道的对称性。

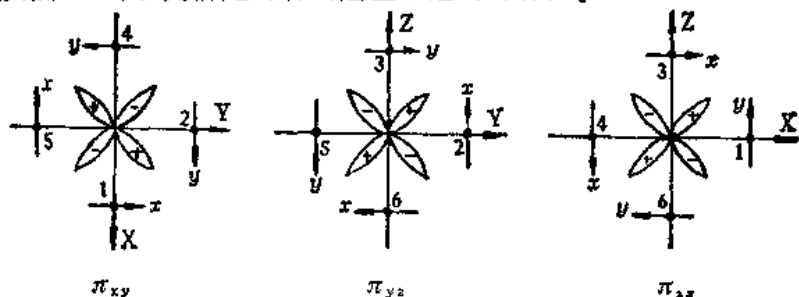


图9.6 t_{2g} 分子轨道

表9.7 和金属离子对称性匹配的配位体群轨道

金属离子对称性轨道		配位体群轨道	
		σ 轨道	π 轨道
A_{1g}	S	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
	d_{z^2}	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$	
E_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_6)$	
T_{1g}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2}(\pi_{3x} + \pi_{2y} - \pi_{5x} - \pi_{6y})$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$	$\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{3y} - \pi_{6x} - \pi_{4y})$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2}(\pi_{2x} + \pi_{1y} - \pi_{4x} - \pi_{5y})$
T_{2g}	d_{xy}		$\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{4y})$
	d_{yz}		$\frac{1}{2}(\pi_{2x} + \pi_{3y} + \pi_{6x} + \pi_{5y})$
	d_{xz}		$\frac{1}{2}(\pi_{3x} + \pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{6y})$

在八面体络合物中，金属离子 p 轨道 (T_{1u} 不可约表示的基) 也可以和 π 群轨道组合成 MO，见图9.5，从 p_x, p_y, p_z 轨道的形状和符号看，不难写出具有 T_{1u} 对称性的配位体 π 群轨道 (见表9.7)。如果金属离子的 f, g 轨道不参加成键，金属离子则不提供 T_{1g}, T_{2g} 对称性的轨道，因此 T_{1g}, T_{2g} 对称性的配位体 π 群轨道不能与中心离子成键，变成非键轨道。关于这两组 π 群轨道是由哪些配位体 π 型轨道组合而成，我们就不讨论了。

下面介绍八面体络合物的 MO 能级图。首先考虑配位体和中心金属离子之间无 π 相互作用的情况。例如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中， NH_3 中 N 作不等性 sp^3 杂化，三个 sp^3 已经和 H 成键，剩下一个 sp^3 (有一对未成对电子) 可充当配位体 σ 型轨道，N 的 $3p_x, 3p_y$ 能级高，配位体无合适的 π 型轨道。金属离子 a_{1g} 轨道和配位体的 a_{1g} 轨道相互作用，得到两个 MO， a_{1g} 是成键 MO， a_{1g}^* 是反键 MO (见图9.7)。金属离子的 t_{1u} 轨道和配位体

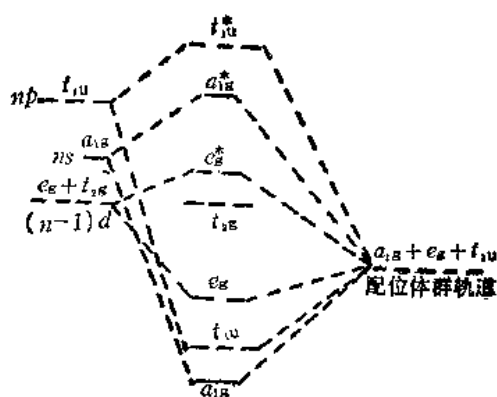


图9.7 八面体络合物的 σ MO 能级图

称性，但不具有 σ 对称性，当然配位体不会有 σ 型群轨道和金

t_{1u} 轨道作用，产生成键的 t_{1u} 和反键的 t_{1u}^* MO，这两组 MO 都是三重简并的。同样，金属离子 e_g 轨道和配位体 e_g 轨道作用，产生成键的 e_g 和反键的 e_g^* 轨道，这两组 MO 都是二重简并的。金属离子的 $d_{xy},$

d_{yz}, d_{zx} 具有 T_{2g} 对

离子 t_{2g} 轨道成键，在络合物形成的过程中，金属离子的 t_{2g} 轨道能级不变，属于非键 MO。过渡金属离子价轨道的能级顺序是 $np > ns > (n-1)d$ ，配位体 σ 型价轨道一般比金属离子价轨道稳定。因此，配位体 σ 群轨道对 σ 成键 MO (a_{1g} , t_{1g} 和 e_g) 有较大贡献，金属离子的有关轨道对反键 MO (e_g^* , t_{1g}^* 和 a_{1g}^*) 贡献较大。

卤素离子或 CO 等，和过渡金属离子形成六配位络合物时，除形成 σ 型 MO 外，还可形成 π 型 MO。我们已经分析过，从配位体 12 个 π 型 P 轨道中，可以分解出 T_{2g} 对称性的 π 群轨道，可以想象，配位体的 π^* 或 d 轨道也可以和金属离子 t_{2g} 轨道对称性匹配，形成 π 型 MO。这里仅讨论两种情况：

① 配位体的 π 型轨道是充满电子的，其能级比金属离子 t_{2g} 轨道低（例如卤素离子的 P 轨道），当形成 π 型 MO 时，金属离子 t_{2g} 轨道上的电子必须进入 t_{2g}^* MO（反键 π MO），使得能量差 Δ_0 （现在是 t_{2g}^* 和 e_g^* 之间的能量差）变小（见图 9.8(a)）。

② 配位体 π 型轨道是空的，其能级比金属离子 t_{2g} 轨道高（如 CO 的 π^* 轨道），这时金属离子 t_{2g} 轨道上的电子进入 t_{2g} MO（成键 π MO），使得 t_{2g} 与 e_g^* 之间的能量差 Δ_0 增加（见图 9.8(b)）。

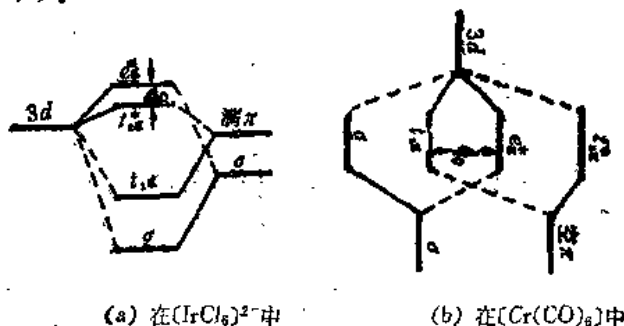


图 9.8 π 键对 Δ_0 的影响

因为 MO 是 O_h 群不可约表示的基, 假设 Γ_i 、 Γ_j 是不同的不可约表示, $\Gamma_i \neq \Gamma_j$, ψ_i 和 ψ_j 分别是 Γ_i 、 Γ_j 的基, 根据群论原理, $\int \psi_i^*(\Gamma_i) \hat{H} \psi_j(\Gamma_j) d\tau = 0$ 。如果 ψ_i 、 ψ_j 属于同一不可约表示 Γ , 但是 $i \neq j$, 也有 $\int \psi_i^*(\Gamma) \hat{H} \psi_j(\Gamma) d\tau = 0$, 结果可使久期行列式大大简化。或者说, 只有对称性相同的轨道才能有效地组合成 MO。如果只考虑形成 σ 型 MO, 结果只需要解三个二阶行列式和一个一阶行列式。解二阶行列式, 相当于 MO 波函数

$$\psi = \alpha \phi_m + \beta \phi_g \quad (9.5-4)$$

ϕ_m 、 ϕ_g 分别是金属离子轨道和配位体群轨道, ϕ_m 、 ϕ_g 属于 O_h 群的同一不可约表示, ϕ_g 由有关的配位体轨道组合而成, $\phi_g = \sum c \phi_L$ 。 α 、 β 是组合系数, 由变分法确定。例如同属于 A_{1g} 的 s 轨道以及配位体群轨道 $\sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ 则可作为有效组合。(9.5-4) 式的 ψ 满足薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$, 和解异核双原子分子相似, 久期方程式为

$$\begin{cases} (H_m - E)\alpha + (H_{mg} - SE)\beta = 0 \\ (H_{mg} - SE)\alpha + (H_g - E)\beta = 0 \end{cases} \quad (9.5-5)$$

$$H_m = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_m d\tau, \quad H_g = \int \phi_g^* \hat{H} \phi_g d\tau$$

$$H_{mg} = \int \phi_m^* \hat{H} \phi_g d\tau, \quad S = \int \phi_m^* \phi_g d\tau$$

久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_m - E & H_{mg} - SE \\ H_{mg} - SE & H_g - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.5-6)$$

$$(H_m - E)(H_g - E) - (H_{mg} - SE)^2 = 0 \quad (9.5-7)$$

通常 $H_m > H_g$, 在此情况下, 较大的根 $E_2 > H_m$, 较小的根 $E_1 < H_g$. $H_g - E_2 = H_g - H_m - (E_2 - H_m) \approx H_g - H_m - 0 = H_g - H_m$, SE 近似的用 SH_m 代替, (9.5-7) 式变为

$$(H_m - E_2)(H_g - H_m) - (H_{mg} - SH_m)^2 = 0$$

$$E_2 = H_m + \frac{(H_{mg} - SH_m)^2}{H_m - H_g} \quad (9.5-8)$$

$H_m - E_1 = H_m - H_g - (E_1 - E_g) \approx H_m - H_g - 0 = H_m - H_g$, SE 近似的用 SH_g 代替, (9.5-7) 式变为

$$(H_m - H_g)(H_g - E_1) - (H_{mg} - SH_g)^2 = 0$$

$$E_1 = H_g - \frac{(H_{mg} - SH_g)^2}{H_m - H_g} \quad (9.5-9)$$

为了求能量, 必须计算积分 H_g , H_m 和 H_{mg} , 目前只能用近似方法求得这些积分, 这里不作详细介绍了。

习 题

9.1 对于 d^1 离子, 以 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 为基, 写出静电场势 V_{01} 表示矩阵的一般形式, 并加以化简。

9.2 利用 O_h 群特征标表, 证明 $\Gamma(T_{2g}) \otimes \Gamma(T_{2g}) = \Gamma(T_{1g}) \oplus \Gamma(T_{2g}) \oplus \Gamma(E_g) \oplus \Gamma(A_{1g})$

9.3 在表 9.7 中, 金属离子 T_{1u} 对称性的轨道和相应的配位体 σ 、 π 群轨道的对称性是否匹配? 请加以验证。

9.4 已知 d^2 组态 3F 谱项的波函数 $\psi(3, 3, 1, 1) = (-2^+, 1^+)$, $\psi(3, -1, 1, 1) = \sqrt{\frac{6}{10}} (1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} (0^+, -1^+)$, 计算矩阵元 $\int \psi^*(3, -1) \hat{H}_L \psi(3, 3) d\tau$

9.5 ${}^3A_{2g}$ 的三个谱项波函数 $\psi({}^3A_{2g})$ 中, 归一化因子为什么不同?

第十章 光谱问题

光谱学的问题是一个专门的学科分支，本章只能作一般介绍。

§ 10.1 微扰和跃迁

首先结合光谱问题，介绍包含时间的微扰法。在第一章已经介绍过，稳定态完整的波函数 $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/(\hbar/2\pi))$ ，这里写作

$$\Phi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp(-iEt/(\hbar/2\pi)) \quad (10.1-1)$$

对于稳定态，由于哈密顿算符不依赖于时间，力学量的平均值不随时间而改变。当原子、分子受到光的照射时，它们和光的电磁波发生相互作用，此时 \hat{H} 应该包含这种作用项，由于光的电磁场随时间而变，因此 \hat{H} 随时间而变。假设体系没有受光照射时，哈密顿算符为 \hat{H}_0 ， \hat{H}_0 和时间 t 无关。在光的影响下，哈密顿算符变为 \hat{H} 。我们将 \hat{H} 写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t) \quad (10.1-2)$$

\hat{H}_1 代表光对体系的影响。如果 $t=0$ 时， $\hat{H}_1=0$ ，即体系处于定态，并设完整的定态波函数为 Φ_0 ， Φ_0 满足

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = i(\hbar/2\pi) \frac{\partial \Phi_0}{\partial t} \quad (10.1-3)$$

当 $t>0$ 时， $\hat{H}_1 \neq 0$ ，此时波函数为 Φ ，我们将 Φ 写作

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 \quad (10.1-4)$$

Φ_1 的出现是由于 \hat{H}_1 引起。完整的波函数 Φ 满足含时薛定谔方程。

因为原子或分子内的粒子距离很近，比较起来，和 \hat{H}_0 相联系的电场较强，和 \hat{H}_1 同时出现的光的电场较弱，说明 \hat{H}_1 比 \hat{H}_0 小， \hat{H}_1 通常看作微扰。由于 \hat{H}_1 的影响较小，因此 Φ_1 比 Φ_0 小。将 (10.1-4) 式代入含时薛定谔方程 $\hat{H}\Phi = i(\hbar/2\pi) \frac{\partial \Phi}{\partial t}$ ，结果是

$$\hat{H}_0\Phi_1 + \hat{H}_1\Phi_0 + \hat{H}_1\Phi_1 = i(\hbar/2\pi) \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} \quad (10.1-5)$$

因为 \hat{H}_1 、 Φ_1 都小， $\hat{H}_1\Phi_1$ 更小，略去 $\hat{H}_1\Phi_1$ ，

$$\hat{H}_0\Phi_1 + \hat{H}_1\Phi_0 = i(\hbar/2\pi) \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} \quad (10.1-6)$$

假设 Φ_0 已知，要求解的是 Φ_1 。

下面讨论从一个定态到另一个定态的跃迁问题。我们假设， $t=0$ 时，体系处于某一定态。与时间无关的薛定谔方程

$$\hat{H}_0\psi_j = E_j\psi_j \quad (j=0,1,2,\dots) \quad (10.1-7)$$

(10.1-7) 式的解 ψ_j 形成一个集合 $\{\psi_j\}$ ，每个 ψ_j 都是可能的起始状态，这些 ψ_j 的完整波函数可以写作 $\psi_j \exp(-iE_j t / (\hbar/2\pi))$ ($j=0,1,2,\dots$)。如果起始状态用 $j=0$ 标记，起始状态完整的波函数

$$\Phi_0 = \psi_0 \exp(-iE_0 t / (\hbar/2\pi)) \quad (10.1-8)$$

我们讨论从 $j=0$ 到其他状态 $\psi_j \exp(-iE_j t / (\hbar/2\pi))$ ($j \neq 0$) 的跃迁。所以，我们把 Φ_1 写作其他状态的线性组合

$$\Phi_1 = \sum_j C_j \psi_j \exp(-iE_j t / (\hbar/2\pi)) \quad (10.1-9)$$

一撇代表求和时 $j \neq 0$ 。因为 Φ_1 小, 所以 $C_j (j \neq 0)$ 也小, C_0 和 t 有关。

让我们用 $\Phi_0 + \Phi_1$ 计算平均能量

$$E_0 = \frac{\int (\Phi_0 + \Phi_1)^* \hat{H}_0 (\Phi_0 + \Phi_1) d\tau}{\int (\Phi_0 + \Phi_1)^* (\Phi_0 + \Phi_1) d\tau} \quad (10.1-10)$$

将 (10.1-8)、(10.1-9) 式代入 (10.1-10) 式, E_0 为 C_j 的函数, 因而 E_0 和 t 有关。因为 ψ_j 是厄米算符 \hat{H}_0 的本征函数, 据 (10.1-9) 式, Φ_1 和 Φ_0 正交, $\int \Phi_1^* \Phi_0 d\tau = \int \Phi_0^* \Phi_1 d\tau = 0$, 因此 $\int \Phi_1^* \hat{H}_0 \Phi_0 d\tau = E_0 \int \Phi_1^* \Phi_0 d\tau = 0$, (10.1-10) 式变为

$$E_0 = \frac{E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau + \int \Phi_1^* \hat{H}_0 \Phi_1 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau + \int \Phi_1^* \Phi_1 d\tau} \quad (10.1-11)$$

因为所有的 ψ_j 是 \hat{H}_0 的归一化的本征函数, (10.1-11) 式的分子可以写为

$$\begin{aligned} & E_0 + \sum_j' \sum_K' \int C_j^* \psi_j^* \hat{H}_0 C_K \psi_K \\ & \cdot \exp[i(E_j - E_K)t / (\hbar/2\pi)] d\tau \\ & = E_0 + \sum_j' \sum_K' C_j^* C_K \int \psi_j^* E_K \psi_K \\ & \cdot \exp[i(E_j - E_K)t / (\hbar/2\pi)] d\tau \\ & = E_0 + \sum_j' \sum_K' C_j^* C_K E_K \int \psi_j^* \psi_K \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \cdot \exp[i(E_j - E_K)t/(\hbar/2\pi)]d\tau \\ & = E_0 + \sum_j' |C_j|^2 E_j \end{aligned}$$

因为 C_j 和 t 有关, $|C_j|^2$ 也和 t 有关, $|C_0|^2 = 1$, $|C_j|^2$ 是能量 E_j 的权重因子, 发现体系在状态 j 的几率为 $\frac{|C_j|^2}{1 + \sum_j' |C_j|^2}$,

因为 C_j 小, 忽略 $\sum_j' |C_j|^2$, 发现体系在状态 j 的几率为 $|C_j|^2$.

当 $t \leq 0$ 时, C_j 为零 (当 $j = 0$ 时 $C_0 = 1$), 表明体系处于状态 0, 波函数和能量分别为 ψ_0 和 E_0 .

如果知道 $C_j (j > 0)$ 是怎样随时间改变的, 我们就能够讨论跃迁问题. (10.1-9) 式代入 (10.1-6) 式, 利用 (10.1-7) 式

$$\begin{aligned} & \sum_j' C_j E_j \psi_j \exp(-iE_j t/(\hbar/2\pi)) \\ & + \hat{H}_1 \psi_0 \exp(-iE_0 t/(\hbar/2\pi)) = i(\hbar/2\pi) \frac{\partial \Phi_1}{\partial t} \\ & = i(\hbar/2\pi) \sum_j' \frac{dC_j}{dt} \psi_j \exp(-iE_j t/(\hbar/2\pi)) \\ & + i(\hbar/2\pi) \sum_j' C_j \psi_j \frac{-iE_j}{(\hbar/2\pi)} \exp(-iE_j t/(\hbar/2\pi)) \quad (10.1-12) \end{aligned}$$

(10.1-12) 式右边第二项和左边第一项相消, 用 $\psi_K^* \exp(iE_K t/(\hbar/2\pi))$ 左乘 (10.1-12) 式, 并对整个空间积分. ψ_K 是除了 ψ_0 以外的任一本征函数.

$$\begin{aligned} & \int \psi_K^* \exp(iE_K t/(\hbar/2\pi)) \hat{H}_1 \psi_0 \exp(-iE_0 t/(\hbar/2\pi)) d\tau \\ & = i(\hbar/2\pi) \sum_j' \frac{dC_j}{dt} \int \psi_K^* \exp(iE_K t/(\hbar/2\pi)) \psi_j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \exp(-iE_i t / (\hbar/2\pi)) d\tau \\
& = i(\hbar/2\pi) \sum_i \frac{dC_i}{dt} \int \psi_K^* \psi_i \exp[i(E_K - E_i)t / (\hbar/2\pi)] d\tau \\
& = i(\hbar/2\pi) \frac{dC_K}{dt} \quad (10.1-13)
\end{aligned}$$

$$\text{令 } H_{KO} = \int \psi_K^* \hat{H}_1 \psi_0 d\tau \quad (10.1-14)$$

$$\omega_{KO} = (E_K - E_0) / (\hbar/2\pi) \quad (10.1-15)$$

式(10.1-14)、(10.1-15)代入(10.1-13)式

$$\frac{dC_K}{dt} = (i(\hbar/2\pi))^{-1} H_{KO} \exp(i\omega_{KO}t) \quad (10.1-16)$$

\hat{H}_1 和 t 有关, H_{KO} 和 t 有关. 对 t 积分

$$C_K(t) - C_K(0) = \frac{1}{i(\hbar/2\pi)} \int_0^t H_{KO} \exp(i\omega_{KO}t) dt$$

$t=0$ 时, $C_K(0)=0$,

$$C_K(t) = \frac{1}{i(\hbar/2\pi)} \int_0^t H_{KO} \exp(i\omega_{KO}t) dt$$

因而知道体系占据状态 K ($\neq 0$) 的几率 $|C_K(t)|^2$. 该几率也就是原子或分子由起始状态跃迁到状态 K 的几率.

下面讨论光的作用引起的跃迁. 假设 \hat{H}_1 的出现是原子或分子和光的作用而引起的, 在多数光谱中, 光的磁场的影响比光的电场的影响小. 单色光的电场是一个谐振的电场, 电场强度

$$F = c \cos 2\pi\nu t \quad (10.1-17)$$

ν 是光的频率. $t=0$ 时, $F=c$; $t=\frac{1}{4\nu}$ 时, $F=0$; $t=\frac{1}{2\nu}$ 时,

$F = -c$, $t = \frac{1}{v}$ 时, $F = c$. 光的强度正比于 c^2 . 在一般情况下, $F = c \cos(2\pi\nu t + \phi)$, ϕ 可取任意值. 实际上, 光波的电场随着空间、时间的变化而变化. 我们假设, 光的波长比分子的大小要大, 结果分子上所有各点光的场强相同, 这意味着, 可以不去考虑光的场强如何随空间的变化而变化.

光的电场怎样和分子发生作用呢? 假设体系中第 m 个粒子的电量是 q_m , 它在 x 轴上的坐标是 x_m . 在电场 F 的作用下, 带电粒子的能量和带电粒子的位置、电量有关. 令场强 F 沿 x 轴 (只有一个方向有电场的光束说成是平而偏振的), 场强 F 的效应是

$$\hat{H}_1 = F \sum_m q_m x_m = F \mu_x \quad (10.1-18)$$

$\mu_x = \sum_m q_m x_m$, μ_x 叫做 x 方向的偶极矩. (10.1-17) 式代入 (10.1-18) 式,

$$\hat{H}_1 = c \cos 2\pi\nu t \left(\sum_m q_m x_m \right) \quad (10.1-19)$$

将 x_m 看作位置算符. (10.1-19) 式代入 (10.1-14) 式

$$H_{KO} = c \int \psi_K^* \sum_m q_m x_m \psi_0 \cos 2\pi\nu t d\tau \quad (10.1-20)$$

(10.1-20) 式代入 (10.1-16) 式

$$\frac{d c_K}{d t} = (i(h/2\pi))^{-1} c (\mu_x)_{K0} \exp(i\omega_{K0} t) \cos 2\pi\nu t \quad (10.1-21)$$

$$(\mu_x)_{K0} \equiv \int \psi_K^* \sum_m q_m x_m \psi_0 d\tau \quad (10.1-22)$$

$(\mu_x)_{K0}$ 不依赖于时间, $(\mu_x)_{K0}$ 叫做跃迁偶极。因为 $\cos 2\pi\nu t$
 $= \frac{1}{2} [\exp(i2\pi\nu t) + \exp(-i2\pi\nu t)]$, (10.1-21) 式可写为

$$\frac{dC_K}{dt} = \frac{C(\mu_x)_{K0}}{2i(\hbar/2\pi)} \exp(i\omega_{K0}t) \cdot [\exp(i2\pi\nu t) + \exp(-i2\pi\nu t)] \quad (10.1-23)$$

$\exp(bt)$ 的不定积分为 $\frac{1}{b} \exp(bt)$, (10.1-23) 式对 t 作定积分

$$C_K(t) - C_K(0) = \frac{C(\mu_x)_{K0}}{2i(\hbar/2\pi)} \left\{ \frac{\exp[i(2\pi\nu + \omega_{K0})t] - 1}{i(2\pi\nu + \omega_{K0})} + \frac{\exp[i(-2\pi\nu + \omega_{K0})t] - 1}{i(-2\pi\nu + \omega_{K0})} \right\} \quad (10.1-24)$$

$C_K(0) = 0$

$$|C_K(t)|^2 = \frac{C^2 |(\mu_x)_{K0}|^2}{4(\hbar/2\pi)^2} \left| \frac{\exp[i(2\pi\nu + \omega_{K0})t] - 1}{i(2\pi\nu + \omega_{K0})} + \frac{\exp[i(-2\pi\nu + \omega_{K0})t] - 1}{i(-2\pi\nu + \omega_{K0})} \right|^2 \quad (10.1-25)$$

$|C_K(t)|^2$ 是时刻 t 发现体系在状态 K 的几率。当 $t = 0$ 时体系处于状态 0 , $|C_K(t)|^2$ 就是跃迁几率。从 (10.1-25) 式得到下列结论: ① 跃迁几率和 C^2 成正比, 即和光的强度成正比。② 跃迁几率和 $|(\mu_x)_{K0}|^2$ 成正比, $(\mu_x)_{K0}$ 和体系的起始状态 ψ_0 、最终状态 ψ_K 有关。如果使用的光束是非偏振光 (包含所有方向偏振的电场), 跃迁几率和 $[|(\mu_x)_{K0}|^2 + |(\mu_y)_{K0}|^2 + |(\mu_z)_{K0}|^2]$ 成正比。③ (10.1-25) 式的时间因子是: 两项相加, 取模的平方。由于 $\exp(i\alpha) = \cos \alpha + i \sin \alpha$, 两项的分子不可能很大, 决定大小的是这两项的分母。如果 $(2\pi\nu + \omega_{K0})$ 小, 第一项大, 反之亦然; 如果 $(-2\pi\nu + \omega_{K0})$ 小, 第二项大, 反之亦然。前一

个条件可以写作

$$2\pi\nu + \omega_{K0} \leq 0, \quad \nu \leq -\frac{\omega_{K0}}{2\pi} \quad (10.1-26)$$

后一个条件可以写作

$$\nu \leq \frac{\omega_{K0}}{2\pi} \quad (10.1-27)$$

式(10.1-26)、(10.1-27)不可能同时满足。选择了 ν 和 ω_{K0} ，两项中只有一项值大。总之，下列条件之一满足，跃迁几率变大

$$\begin{aligned} \nu &\leq \pm \frac{\omega_{K0}}{2\pi} = \pm \frac{2\pi(E_K - E_0)}{2\pi h}, \\ h\nu &\leq \pm (E_K - E_0) \end{aligned} \quad (10.1-28)$$

(10.1-28)式正是玻尔条件。 ν 通常取正数。如果 $E_K > E_0$ ，跃迁是吸收；如果 $E_K < E_0$ ， $h\nu = -(E_K - E_0)$ ，跃迁是发射，发射光的几率和光的强度成正比。

为了进一步讨论，利用(10.1-15)式将(10.1-25)式重写一下。假设使用非偏振光，从状态0跃迁到状态K的几率正比于

$$\begin{aligned} p_{0 \rightarrow K} &= I [|(\mu_x)_{K0}|^2 + |(\mu_y)_{K0}|^2 + |(\mu_z)_{K0}|^2] \\ &\cdot \left| \frac{\exp[2\pi i(E_K - E_0 + h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 + h\nu} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\exp[2\pi i(E_K - E_0 - h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 - h\nu} \right| \end{aligned} \quad (10.1-29)$$

式中 I 对应光的强度。下面证明 $p_{0 \rightarrow K} = p_{K \rightarrow 0}$ 。(10.1-29)式中的 K 和 0 交换，得到 $p_{K \rightarrow 0}$ 。如果起始状态是 K ， $p_{K \rightarrow 0}$ 相当于体系处在状态 0 的几率。参看(10.1-22)式，因为 μ_x 是厄米算符，所以 $(\mu_x)_{K0} = (\mu_x)_{0K}^*$ ， $|(\mu_x)_{K0}|^2 = |(\mu_x)_{0K}|^2$ ，此外，必须

证明, 当 K 和 0 交换时, (10.1-29) 式中的最后一个因子是不变的. 当 K 和 0 交换时, $E_K - E_0 \pm h\nu$ 变为 $E_0 - E_K \pm h\nu =$

$$-(E_K - E_0 \mp h\nu), \quad \frac{\exp[2\pi i(E_K - E_0 + h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 + h\nu} \\ + \frac{\exp[2\pi i(E_K - E_0 - h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 - h\nu} \text{ 变为} \\ - \left\{ \frac{\exp[-2\pi i(E_K - E_0 - h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 - h\nu} \right. \\ \left. + \frac{\exp[-2\pi i(E_K - E_0 + h\nu)t/h] - 1}{E_K - E_0 + h\nu} \right\}, \text{ 这一项和它的复数共轭相乘时, 大括号前的负号将消失. 大括号这一项和它的复数共轭相乘, 恰好等于 (10.1-29) 式的最后因子. 因此, 在 (10.1-29) 式中, } K \text{ 和 } 0 \text{ 交换, 数值不变. } p_{0 \rightarrow K} = p_{K \rightarrow 0} \text{ 的意义是: 如果体系受到光照, 由状态 } 0 \text{ 跃迁到状态 } K \text{ 的几率等于由状态 } K \text{ 跃迁到状态 } 0 \text{ 的几率. } 0 \rightarrow K \text{ 跃迁的数目等于起始状态 } 0 \text{ 的数目 } N_0 \text{ 乘以 } p_{0 \rightarrow K}, K \rightarrow 0 \text{ 跃迁的数目等于状态 } K \text{ 的数目 } N_K \text{ 乘以 } p_{K \rightarrow 0}. \text{ 体系处于较低能量状态的数目一般超过较高能量状态的数目, 因此体系从光束中吸收到净能量 (有时情况相反). 如果选择光的频率, 则可使体系在状态 } 0, K \text{ 之间跃迁. 对于上述过程, 可以写出体系在状态 } 0 \text{ 的数目变化, 即}$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -N_0 p_{0 \rightarrow K} + N_K p_{K \rightarrow 0} \quad (10.1-30)$$

类似的

$$\frac{dN_K}{dt} = -N_K p_{K \rightarrow 0} + N_0 p_{0 \rightarrow K} \quad (10.1-31)$$

(10.1-30) 式加 (10.1-31) 式, $\frac{d(N_0 + N_K)}{dt} = 0$, 表明体系的数目守恒. (10.1-30) 式减 (10.1-31) 式, 并且注意到 $p_{K \rightarrow 0} = p_{0 \rightarrow K}$,

那末

$$\frac{d(N_0 - N_K)}{dt} = -2p_{0 \rightarrow K}(N_0 - N_K) \quad (10.1-32)$$

(10.1-32)式和化学动力学的一级反应相似，当 $(N_0 - N_K)$ 为正， $\frac{d(N_0 - N_K)}{dt}$ 减小， $(N_0 - N_K)$ 减少；当 $(N_0 - N_K)$ 为负， $(N_0 - N_K)$ 增大；最后， $(N_0 - N_K) \rightarrow 0$ 。如果 $E_K > E_0$ ，根据玻兹曼分布定律， $\frac{N_K}{N_0} = \exp[-(E_K - E_0)/kT]$ ，应该保持 N_K 小于 N_0 ，说明高能量状态数目趋于减少的过程必须发生，该过程不依赖光的强度，称为自发发射。自发发射通常很小。

大多数体系是从基态向高能级跃迁。按照(10.1-29)式，发生跃迁的数目正比于光的强度。因为每个跃迁从光束中吸收能量 $E_K - E_0$ 。光的能量将减少，因此，光的能量或强度的减少正比于光的强度。而且跃迁的数目（因而被吸收的能量）正比于该体系的数目。设吸收池长度为 L ，光束通过吸收池部分长度为 ΔL 时，碰到吸收剂 A 的数目正比于 ΔL 和浓度 $[A]$ 。因此，经过 ΔL 以后，光的强度的减少和 ΔL 、 $[A]$ 以及光的强度 I 成正比，写成等式

$$\Delta I = -K[A]IAL \quad (10.1-33)$$

负号代表强度减少。常数 K 和跃迁偶极有关。(10.1-33)式叫做比尔-朗伯定律。当 $\Delta L \rightarrow 0$ 时， $\frac{dI}{I} = -K[A]dL$ ，积分得到

$$\ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) = -K[A]L \quad (10.1-34)$$

I_0 是光的起始强度， I_L 是光束通过样品池（长度为 L ）后光

的强度。

§ 10.2 选择规则

根据(10.1-29)式,对于非偏振光,如果跃迁偶极 $(\mu_x)_{K0}$ 、 $(\mu_y)_{K0}$ 、 $(\mu_z)_{K0}$ 为零,不能发生跃迁。首先考虑 x 方向的一维谐振子。为了和光的电场发生作用,需要含有带电粒子,总的看又必须是中性的。我们设想:在固定点 x_0 有 $-q$ 的电荷,另一个粒子带电量 q (我们要研究它的波函数),在 x_0 左右运动,坐标变量为 x 。假设谐振子处于基态,吸收光子,跃迁到量子数 n 的激发态,那末它吸收光的几率与 $|(\mu_x)_{n0}|^2$ 成正比

$$|(\mu_x)_{n0}|^2 = \left(\int \psi_n^* \sum_i q_i x_i \psi_0 d\tau \right)^2 \quad (10.2-1)$$

$d\tau = dx$, x 从 $-\infty$ 积到 ∞ , $\sum_i q_i x_i = qx - qx_0$, 因此

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{n0} &= q \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* (x - x_0) \psi_0 dx \\ &= q \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* x \psi_0 dx - qx_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_0 dx \end{aligned} \quad (10.2-2)$$

因为 ψ_0 、 ψ_n 正交,(10.2-2)式右边第二个积分为零。根据表2.4, $\psi_0 = c_0 \exp(-ax^2)$ ($a = \frac{v}{2}$), c_0 为归一化因子; $\psi_1 = c_1 x \exp(-ax^2)$, ψ_1 是第一激发态归一化的本征函数。因此

$$(\mu_x)_{n0} = \frac{c_0 q}{c_1} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_1 dx \quad (10.2-3)$$

根据不同波函数的正交性, $n \neq 1$ 时, $(\mu_x)_{n0} = 0$, 说明只有一

个吸收跃迁是可能的，吸收光谱由单线构成，光的频率必须满足

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10.2-4)$$

k 是力常数， μ 是约化质量。以上说明谐振子跃迁的选择规则是 $\Delta n = 1$ 。根据厄米多项式的正交性，可以证明谐振子跃迁的一般选择规则是 $\Delta n = \pm 1$ 。由于发生吸收的能级间隔相同，吸收光谱似乎由单线组成。

下面用谐振子模型来讨论双原子分子的振动。设 r 为双原子分子的核间距， r_e 为平衡核间距，令 $x = r - r_e$ 。显然， x (或 r) 不同，分子的偶极矩不同。假设 $r = r_e$ ，分子的偶极矩为 μ_e ，对于异核双原子分子， $\mu_e \neq 0$ 。 $\mu(r)$ 是任意 r 时的偶极矩。在 r_e 附近，将 $\mu(r)$ 按泰勒级数展开

$$\mu(r) \approx \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e (r - r_e) + \dots \quad (10.2-5)$$

忽略(10.2-5)式中的高次项，则和上面讨论过的谐振子模型相似，相当于 μ_e 代替了 $-qx_0$ (平均偶极矩)， $\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e$ 代替了 q (偶极矩的微商)， $(r - r_e)$ 代替了 x 。为了求跃迁偶极，必须考虑

$$\begin{aligned} & \int \psi_n^* \left[\mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e (r - r_e) \right] \psi_0 dr \\ &= \int \psi_n^*(x) \left[\mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_e x \right] \psi_0(x) dx \end{aligned} \quad (10.2-6)$$

这里 ψ_n, ψ_0 是谐振子波函数，坐标变量是 r 或 x 。因为 ψ_n, ψ_0 正交， μ_e 对跃迁偶极无贡献，但是第二项有贡献，而且跃迁偶

极和 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e$ 成比例。因为 $x\psi_0(x) = \frac{c_0}{c_1}\psi_1(x)$ ，所以 $n=1$ 时，(10.2-6)式不为零，说明 $n=0 \rightarrow 1$ 的跃迁是可能的。我们已经讲过，一般情况下，谐振子跃迁的选择规则是 $\Delta n = \pm 1$ 。同核双原子分子，在所有 r 下， $\mu(r) = 0$ ，因此 $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e = 0$ ，所以同核双原子分子没有振动光谱。对于异核双原子分子， $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_e \neq 0$ ，故有振动光谱。异核双原子分子的振动光谱主要有一条线，但还有几条更弱的谱线，需要用非谐振子模型解释。

下面讨论原子光谱的选择规则。 H 原子核固定在坐标原点，电子的偶极矩分量 $\mu'_x = -ex = -er \sin \theta \cos \phi$ ， $\mu'_y = -e \cdot y = -er \sin \theta \sin \phi$ ， $\mu'_z = -ez = -er \cos \theta$ ，因为电子的完整波函数为 $\psi_{n,l,m}S$ ， S 为自旋波函数， $S = \alpha$ 或 β 。从状态 $\psi_{n,l,m}S$ 跃迁到 $\psi_{n',l',m'}S'$ 的跃迁偶极

$$\mu_w = \int (\psi_{n',l',m'}S') \mu'_w (\psi_{n,l,m}S) d\tau \quad (w = x, y, z) \quad (10.2-7)$$

只有 $\mu_w (w = x, y, z) \neq 0$ ，跃迁才发生。积分包括对自旋坐标的积分， μ'_w 不包含自旋，不同的自旋波函数是正交的，当 $S \neq S'$ 时， $\mu_w = 0$ 。因此，跃迁时电子的自旋不能改变。其次考虑空间部分。 $\psi = R(r) \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi)$ ，自旋积分掉，(10.2-7)式可以写作

$$\mu_w = \left\{ -e \int R_{n',l'}^* R_{n,l} r^3 dr \right\} \cdot \left\{ \int \Theta_{l',m'}^* \Theta_{l,m} \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \sin \theta d\theta \right\}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{2\pi} \int [\exp(im'\phi)]^* \exp(im\phi) \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \\ 1 \end{pmatrix} d\phi \right\} \quad (10.2-8)$$

(10.2-8)式小括号中的 $\sin \theta \cos \phi$ 对应 μ'_x , $\sin \theta \sin \phi$ 对应 μ'_y , $\cos \theta$ 对应 μ'_z . 考虑对 ϕ 的积分, 因为 $\cos \phi = \frac{1}{2} [\exp(i\phi) + \exp(-i\phi)]$, $\sin \phi = \frac{1}{2i} [\exp(i\phi) - \exp(-i\phi)]$, 所以对 μ'_x 和 μ'_y 来说, (10.2-8)式最右边的积分可以拆成两个积分. 我们关心的是 μ_z 是否为零. 如果积分 $\int_0^{2\pi} \exp[i(m+1-m')\phi] d\phi$ 和 $\int_0^{2\pi} \exp[-i(m'+1-m)\phi] d\phi$ 为零, $\mu_x, \mu_y = 0$, 那末前一个积分

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \exp[i(m+1-m')\phi] d\phi \\ &= \frac{\exp[i(m+1-m')\phi]}{i(m+1-m')} \Big|_0^{2\pi} = 0 \quad (m+1 \neq m') \end{aligned}$$

$m+1=m'$ 时该积分不为零. 对于后一个积分, 当 $m'+1=m$ 时, 积分不为零. 再考虑 μ'_z , 对 ϕ 的积分

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\phi] d\phi = \frac{\exp[i(m-m')\phi]}{i(m-m')} \Big|_0^{2\pi} \\ &= 0 \quad (m \neq m') \end{aligned}$$

当 $m=m'$ 时, 该积分不为零. 总之, 第一个选择规则是对于非偏振光来说, 量子数 m 不变, 或者改变 1 ($m=m'+1$, $m'-1$) 是允许的跃迁. 对 θ 的积分, 不妨从特殊的情况出发, 假设起始状态 $l=0$, 因而 $m=0$, $\Theta_{0,m} = \Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$. 此时需要研究

积分 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\pi \Theta_{l',m'} \left(\frac{\sin \theta}{\cos \theta} \right) \sin \theta d\theta$ 是否为零。积分小括号中的 $\sin \theta$ 对应 μ'_x, μ'_y , $\cos \theta$ 对应 μ'_z 。首先考虑 μ'_z , 根据 m 的选择规则, $m = m' = 0$, $\Theta_{l',m'} = \Theta_{l',0}$, $\cos \theta = \sqrt{\frac{2}{3}} \Theta_{10}$ (见表 2.1), $l' = 1$ 时积分才不为零。同样的, 对于 μ'_x, μ'_y , 起始状态的 $l = m = 0$, m' 应该为 ± 1 , $\sin \theta = \frac{2}{\sqrt{3}} \Theta_{1,\pm 1}$, 因为不同的 Θ 函数互相正交, 所以 l' 必须等于 1, 积分才不为零。总结起来, 对于基态 H 原子, 电子跃迁的选择规则是: $\Delta l = 1, \Delta m = 0, \pm 1$ 。在一般情况下, 对于 H 原子, 根据 Θ 函数的正交性, 可以证明电子跃迁的选择规则是 $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$ 。因此, 基态 H 原子, 在光的作用下, 可以跃迁到 $2p, 3p, 4p, \dots$

对于多电子原子, 选择规则是: $\Delta J = 0, \pm 1$ (但是 $J = 0 \rightarrow 0$ 的跃迁不包括在内); $\Delta L = 0, \pm 1$ (但是 $L = 0 \rightarrow 0$ 的跃迁不包括在内); $\Delta S = 0$; $\Delta l = \pm 1$ (对于每个电子的跃迁必须满足 $\Delta l = \pm 1$); $\Delta M_J = 0, \pm 1$ (在外磁场的作用下适用。但是当 $\Delta J = 0$ 时, $M_J = 0 \rightarrow 0$ 的跃迁不包括在内)。

§ 10.3 分子光谱介绍

双原子分子中的电子运动, 已经由 VB 法和 MO 法作了研究。本节不考虑双原子分子质心的平动, 只研究双原子分子的振动和转动。为此, 令线型双原子分子核间轴通过坐标原点, 核间轴相对于固定空间坐标轴的取向, 由坐标 (θ, ϕ) 确定。折合质量 $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$, m_a, m_b 分别为核 a 、核 b 的质量。折合质量为 μ 的等效粒子的坐标为 (r, θ, ϕ) 。位能 V 是核间距 r 的函数。和氢原子、类氢离子相似, 描写核运动 (振动和转

动)的薛定谔方程为

$$-\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + V(r) \psi = E \psi \quad (10.3-1)$$

$\psi(r, \theta, \phi)$ 称为核波函数。假设 ψ 是归一化的, 归一化方法和H原子波函数相同。 E 是核运动(振动和转动)的能量。因为位能 V 只是 r 的函数, (10.3-1)式可以用分离变量法求解。令 $\psi(r, \theta, \phi) = S(r)T(\theta, \phi)$, 用 $\frac{r^2}{ST}$ 乘(10.3-1)式, 令等式两边等于共同常数 c 。适当重排, 得到

$$\begin{aligned} & -\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu S} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) + r^2 V(r) - r^2 E \\ & = \frac{(h/2\pi)^2}{2\mu T} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} \right] \\ & = c \end{aligned} \quad (10.3-2)$$

加以整理, 偏微分变为全微分

$$\begin{aligned} & -\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dS}{dr} \right) + \left[V(r) - \frac{c}{r^2} \right] S \\ & = ES \\ & -\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 T}{d\phi^2} \right] \\ & = (-c)T \end{aligned} \quad (10.3-3)$$

(10.3-3)式包含 r , 可用来讨论分子振动。(10.3-4)式包含方位角 θ, ϕ , 可用来讨论分子转动。参看(2.4-8)式和(2.4-15)式,

(10.3-4)式的 $(-c) = \frac{J(J+1)(h/2\pi)^2}{2\mu}$, 根据(2.5-3)式, 转动

能 = $\frac{J(J+1)(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} = \frac{J(J+1)(h/2\pi)^2}{2I}$. 因此, (10.3-3) 式可

$$-\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dS}{dr} \right) + \left[V(r) + \frac{J(J+1)(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} \right] S = ES \quad (10.3-5)$$

以写作方括号中的转动能, 作为附加的位能, 加到 $V(r)$ 上. 我们暂不考虑转动能, 写出 $V(r)$ 的近似表达式. 对于稳定分子, 在平衡核间距 r_0 附近振动时, $V(r) \cong V(r_0) + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$, 此时有

$$-\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dS}{dr} \right) + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2 S = [E - V(r_0)] S \quad (10.3-6)$$

作适当的变化, (10.3-6) 式可以变成谐振子方程.

$$\begin{aligned} \text{令 } S = \frac{\psi}{r}, \quad \frac{dS}{dr} &= \frac{r \frac{d\psi}{dr} - \psi}{r^2}, \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dS}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi}{dr} - \psi \right) \\ &= r \frac{d^2\psi}{dr^2}, \end{aligned} \quad (10.3-6) \text{ 式变为}$$

$$-\frac{(h/2\pi)^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{1}{2}k(r-r_0)^2\psi = [E - V(r_0)]\psi \quad (10.3-7)$$

(10.3-7) 式是谐振子方程, 但是中心不在 0, 而在 r_0 . 这里 ψ 是谐振子波函数. 能量本征值 $[E - V(r_0)] = (h/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$E = V(r_0) + (h/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (10.3-8)$$

第二项是振动能. r_0 是固定值, $V(r_0)$ 是没有核运动时分子的

能量，可以认为是电子的能量。现在回到(10.3-5)式，取 $S = \frac{\psi}{r}$ 为试探函数，求能量平均值。

$$E \cong \int_0^\infty S^* \hat{H} S r^2 dr \quad (10.3-9)$$

$$\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) + \frac{J(J+1)(\hbar/2\pi)^2}{2\mu r^2} \quad (10.3-10)$$

$$V(r) \cong V(r_s) + \frac{1}{2} k(r - r_s)$$

\hat{H} 中不包含转动能项时， S 是该 \hat{H} 的本征函数，(10.3-10)式的前两项作用于 S ，恰好得到(10.3-8)式的能量 E ，因此

$$E = V(r_s) + (\hbar/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{J(J+1)(\hbar/2\pi)^2}{2\mu} \cdot \int_0^\infty S^* \frac{1}{r^2} S r^2 dr \quad (10.3-11)$$

$\frac{1}{r^2}$ 的平均值 $\overline{\frac{1}{r^2}} = \int S^* \frac{1}{r^2} S r^2 dr = \int \psi^* \frac{1}{r^2} \psi dr$ ，将 $\frac{1}{r^2}$ 展开成幂级数

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} &\cong \left[r_s \left(\frac{x}{r_s} + 1 \right) \right]^{-2} \\ &= r_s^{-2} \left(1 - 2 \frac{x}{r_s} + 3 \frac{x^2}{r_s^2} + \cdots \right) \end{aligned} \quad (10.3-12)$$

见表2.4， x 小时谐振子波函数大，(10.3-12)式的高次项对 $\overline{\frac{1}{r^2}}$ 贡献小，不妨取前三项

$$\overline{\frac{1}{r^2}} = r_s^{-2} \int \psi^2 \left(1 - 2 \frac{x}{r_s} + 3 \frac{x^2}{r_s^2} \right) dx$$

$$= r_e^{-2}(1) - 2r_e^{-3}(0) + 3r_e^{-4}\bar{x^2} \quad (10.3-13)$$

$\bar{x^2} = \int \psi^2 x^2 dx$, (10.2-13)式最右边第二项为零的原因, 是利用了(2.6-23)式的结果。因为谐振子的位能平均值等于动能平均值(见习题2.9), 因此, $\frac{1}{2} k \bar{x^2} = \frac{1}{2} \left[(h/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]$, $\bar{x^2} = (h/2\pi) \cdot (\mu k)^{-\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right)$ 。因此, (10.3-11)式变为

$$E = V(r_e) + (h/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{J(J+1)(h/2\pi)^2}{2\mu r_e^2} \\ + \frac{J(J+1)(h/2\pi)^3}{2\mu} (3r_e^{-4}) (\mu k)^{-\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (10.3-14)$$

E 代表分子处在振动量子数 n 、转动量子数 J 状态所具有的能量。因为转动能中出现的 r^{-2} 和分子处于什么振动状态有关, 所以(10.3-14)式最后一项代表转动——振动相互作用。(10.3-14)式中, 还应该包含其他附加项。例如, 实际的位能曲线偏移了抛物线, 除了 $\frac{1}{2} k(r-r_e)^2$ 外, 还要加别的项。在(10.3-5)式中, 转动能看作附加位能, 因此振动波函数应该用微扰的谐振子波函数。由此引起的一些附加的能量项和转动——振动相互作用一样重要。如果不但忽略这些附加的能量项, 而且忽略转动——振动的相互作用, 那末

$$E_{n,J} = V(r_e) + (h/2\pi) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(n + \frac{1}{2} \right) + J(J+1) \frac{(h/2\pi)^2}{2I_e} \quad (10.3-15)$$

$I_e = \mu r_e^2$ 。 $E_{n,J}$ 只和量子数 n 、 J 有关, 称为振动转动能。描写分子振动转动状态的波函数

$$\psi_{nJM} = S_n(r) Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (10.3-16)$$

ψ_{nJM} 和量子数 n, J, M 有关。

为了得到选择规则，必须把偶极矩分量表示成 r, θ, ϕ 的函数。从(10.2-5)式看，偶极矩和分子的核间距有关。对于双原子分子，偶极矩是沿着核间轴的，因为 θ, ϕ 确定了分子的方位（见图10.1），所以偶极矩矢量和 θ, ϕ 有关。如果偶极矩的大小以 $\mu(r)$ 表示，在 Z 方向（也是偏振光方向）的分量是 $\mu(r) \cos \theta$ ，在 x, y 方向的分量分别是 $\mu(r) \sin \theta \cos \phi$ 和 $\mu(r) \sin \theta \sin \phi$ 。分子从双原子分子的一个振动转动状态能否跃迁到另一个振动转动状态，则要看下列积分是否为零。

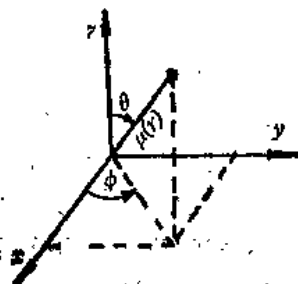


图10.1 偶极矩的三个分量

$$I = \int \psi_{n'J'M'}^*(r, \theta, \phi) \begin{pmatrix} \mu(r) \sin \theta \cos \phi \\ \mu(r) \sin \theta \sin \phi \\ \mu(r) \cos \theta \end{pmatrix} \psi_{nJM}(r, \theta, \phi) dr$$

(10.3-17)

对于非偏振光，偶极矩的三个分量都必须考虑。(10.3-17)式中，起始状态，以量子数 n, J, M 标记，经过跃迁达到的最终状态以 n', J', M' 标记。如果 $\Delta n \neq 0$ ，跃迁不能发生。如果转动量子数不变， $J = J'$ ， $M = M'$ ，这种跃迁是振动跃迁。如果振动量子数不变， $n = n'$ ，这种跃迁是转动跃迁。对于同核双原子分子， $\mu(r) = 0$ ，则没有转动、振动的吸收或发射光谱。(10.3-17)式可以写作

$$\begin{aligned}
 I = & \left\{ \int S_{\pi}^*(r) \mu(r) S_{\pi}(r) r^2 dr \right\} \\
 & \cdot \left[\int Y_{J'M'}^*(\theta, \phi) \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \right. \\
 & \left. \cdot Y_{JM}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \right] \quad (10.3-18)
 \end{aligned}$$

首先考虑极性分子产生的纯转动光谱。发生纯转动时, $n = n'$ 。(10.3-18)式中第一个积分代表偶极矩的平均值。如果分子的偶极矩小(例如 CO 等), 发射或吸收时, 转动跃迁的强度也小; 如果偶极矩大(例如 KCl 等), 转动跃迁的强度也大。(10.3-18)式的第二个积分, 和我们在原子电子光谱中讨论过的积分相同, 即当 $J' = J \pm 1$ 时, 该积分不为零, 否则积分为零。这也是纯转动光谱的选择规则。发生吸收时, $J' = J + 1$ 根据(10.3-15)式, 其吸收的能量为

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{nJ'M'} - E_{nJM} \\
 &= \frac{(h/2\pi)^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\
 &= \frac{(h/2\pi)^2}{I} (J+1)
 \end{aligned}$$

吸收光的频率

$$\nu_a = \frac{\Delta E}{h} = 2B(J+1) \quad (J=0, 1, 2, \dots) \quad (10.3-19)$$

式中 $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$, 称为转动常数。从 J 的取值看, 吸收频率是 $2B, 4B, 6B, \dots$ 。发射光时, $J' = J - 1$, 发射光的频率

$$\begin{aligned}
 \nu_e &= \frac{h}{h} [J(J+1) - (J-1)J] = 2BJ \\
 &\quad (J=1, 2, 3, \dots) \quad (10.3-20)
 \end{aligned}$$

$J=0$ 的基态不发射光子, 故 $J \neq 0$ 。下面讨论振动跃迁, 经过振动跃迁, $n' \neq n$, 根据(10.2-5)式, 如果振动时偶极矩的变化不为零, $\frac{d\mu}{dr} \neq 0$, (10.3-18)式右边第一个积分不为零。分子振动能级间隔比转动能级间隔约大100倍, 分子作振动跃迁时, 不可避免的要出现转动跃迁。要使得(10.3-18)式右边第二个积分不为零, 转动量子数必须有 $J' = J \pm 1$ 。按照上节介绍的谐振子近似, 振动跃迁的选律是 $n' = n \pm 1$, $n' = n+1$ 为吸收, $n' = n-1$ 为发射。根据(10.3-15)式, 双原子分子振动光谱的吸收频率

$$\begin{aligned}\nu_a &= \frac{1}{h} [E_{n+1, J', M'} - E_{n, J, M}] \\ &= \frac{1}{h} [(n+1)h\nu_0 + J'(J'+1)Bh \\ &\quad - n h \nu_0 - J(J+1)Bh] \\ &= \nu_0 + [J'(J'+1) - J(J+1)]B \quad (10.3-21)\end{aligned}$$

式中 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$, 为谐振子的基本振动频率。当 $J' = J+1$ 时,

$$\nu_a = \nu_0 + 2B(J+1) \quad (J=0, 1, 2, \dots) \quad (10.3-22)$$

当 $J' = J-1$ 时

$$\nu_a = \nu_0 - 2BJ \quad (J=1, 2, \dots) \quad (10.3-23)$$

类似的, 得到双原子分子振动光谱的发射频率为:

$$\begin{aligned}\nu_e &= \nu_0 - [J'(J'+1) - J(J+1)]B \\ &\quad (J' = J \pm 1) \quad (10.3-24)\end{aligned}$$

以上介绍的是双原子分子的振动和转动光谱, 多原子分子

的振动、转动光谱更加复杂。对于多原子分子，将出现另外的转动量子数，并且有更多的振动量子数。假设分子有 N 个原子，要完全描写分子的每一种运动，需要 $3N$ 个坐标。其中三个描写质心的移动；三个（线性分子需要两个）描写转动；剩下 $3N-6$ （线性分子为 $3N-5$ ）个描写分子振动，相应的有 $3N-6$ （线性分子 $3N-5$ ）个振动量子数。作为一级近似，每一种振动，都看作谐振子，其能级为 $\left(n_k + \frac{1}{2}\right)h\nu_k$ ， ν_k 是和第 k 个振动有关的基本振动频率， n_k 是相应的振动量子数。总的振动能

$$E_V = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k \quad (10.3-25)$$

这些振动形式一般由分子的对称性确定，并且属于分子对称群的不可约表示。这里不详细介绍了。

下面仅以反式丁二烯为例，简单讨论分子的电子光谱。分子的电子跃迁是一个很快的过程，在电子跃迁的过程中，核还来不及振动。我们假设丁二烯分子的核是固定的，分子在 xy 平面上。C 原子 2、3 的键轴为 Y 轴，通过 2、3 键轴中点的是 x 轴， z 轴垂直于分子平面。我们考虑的是 π 电子的跃迁。根据(7.5-14)、(7.5-15)式 ψ_I, ψ_{II} 填满电子， ψ_{III}, ψ_{IV} 全空。在单电子近似下，基态波函数

$$\Phi_0 = N\psi_I(1)\bar{\psi}_I(2)\psi_{II}(3)\bar{\psi}_{II}(4) \quad (10.3-26)$$

$\bar{\psi}$ 代表自旋为 β 。 ψ_I 或 ψ_{II} 上一个电子跳入高的空轨道，激发态波函数 Φ_K 和基态波函数 Φ_0 有一个自旋轨道不同。 ψ_I, ψ_{II} 上电子究竟跳往哪个空轨道？我们必须考虑积分

$\int \Phi_K^* \left(\sum q_i x_i \right) \Phi_0 d\tau$ (式中 x 也可以是 y 或 z) 是否为零。对

求和, 虽然包括核和电子, 但是核没有贡献, 这是因为核坐标是常数, 可拿到积分号外面, 又由于 Φ_0, Φ_K 正交, 这部分积分为零。因此, 只有电子对积分有贡献。因为所有电子是等价的, 只要考虑积分 $\int \Phi_K^* x_i \Phi_0 d\tau$ 是否为零就行。如果 Φ_K 和 Φ_0 的差别仅仅是 Φ_0 中的一个空间轨道 ψ_n 换成 ψ_m 后变成 Φ_K 。计算积分 $\int \Phi_K^* x_i \Phi_0 d\tau$ 的问题就变成计算积分 $\int \psi_m^* x \psi_n d\tau$ 。如果光波的电场矢量作谐振动的平面正是 xy 平面, 除了计算积分 $\int \psi_m^* x \psi_n d\tau$ 外, 还要计算积分 $\int \psi_m^* y \psi_n d\tau$ 。通过分子中心(即坐标原点)的倒反, 在倒反动作作用下, x, y 改变符号, x, y 是奇函数。根据 ψ_I, ψ_{II} 的表达式, 可以看出, ψ_I, ψ_{II} 也是奇函数, 但是 ψ_{III}, ψ_{IV} 是偶函数。要使跃迁积分不等于零, $\psi_m^* x \psi_n$ 或 $\psi_m^* y \psi_n$ 必须是偶函数, 这就要求 $\psi_m^* \psi_n$ 是奇函数。 $\psi_{IV}^* \psi_I, \psi_{III}^* \psi_{II}$ 是奇函数, 因此下列跃迁可以发生: $\psi_I \rightarrow \psi_{IV}, \psi_{II} \rightarrow \psi_{III}$ 。从群论看, 根据 ψ_m 属于什么不可约表示的基, 以及 $x\psi_n$ 属于什么表示, 则可以确定跃迁积分是否为零(见 § 6.5)。

习 题

10.1 一个电子在箱长为 l 的一维势箱中运动, 势箱中点有一固定的正电荷, 该正电荷起着平衡电子电荷的作用。假设电子起始状态的量子数是 n_1 , 经过跃迁, 到达量子数为 n_2 的状态。试证明跃迁偶极

$$\left| \mu_{n_2 n_1} \right| = -\frac{e l}{\pi^2} \left[\frac{\cos(n_1 - n_2)\pi - 1}{(n_1 - n_2)^2} - \frac{\cos(n_1 + n_2)\pi - 1}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

10.2 利用题10.1的结果, 确定体系前四个状态之间跃迁的选择规则, 也就是确定哪些状态之间的跃迁是可能的。

10.3 CO 在微波区发生吸收, 吸收光的频率是 1.15×10^5 兆周/秒。引起的跃迁是 $J = 0$ 到 $J = 1$ 的转动跃迁。计算分子的转动惯量和平衡核间距。

10.4 证明谐振子跃迁的选择规则是 $\Delta n = \pm 1$ 。(提示: 利用厄米多项式的关系式 $xH_n(x) = nH_{n-1}(x) + \frac{1}{2}H_{n+1}(x)$ 来计算 $\int \psi_n^*(x) x \psi_n dx$.)

10.5 假设反式丁二烯分子互相平行(在固态是可能的), 入射的平面偏振光垂直于分子平面。试问 π 电子能否跃迁? 为什么?

参 考 资 料

- [1] 唐敖庆、杨忠志、李前树著,《量子化学》,科学出版社(1982)
- [2] 徐光宪、黎禾民著,《量子化学》上册,科学出版社(1980)
- [3] 刘若庄等著,《量子化学基础》,科学出版社(1983)
- [4] 唐敖庆、江元生、鄢国森、戴树珊著,《分子轨道图形理论》,科学出版社(1980)
- [5] 金松寿著,《量子化学基础及其应用》,上海科学技术出版社(1980)
- [6] 曹阳著,《量子化学引论》,人民教育出版社(1980)
- [7] F.L.Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", 1968
- [8] J.P.Lowe, "Quantum Chemistry", 1978
- [9] A.K.Chandra, "Introductory Quantum Chemistry", 1979
- [10] F.A.科顿著,刘春万、游效曾、赖伍江译,《群论的化学应用》,科学出版社(1975)
- [11] W.H.Flygare, "Molecular Structure and Dynamics", 1978
- [12] J.N.Levine, "Molecular Spectroscopy", 1975

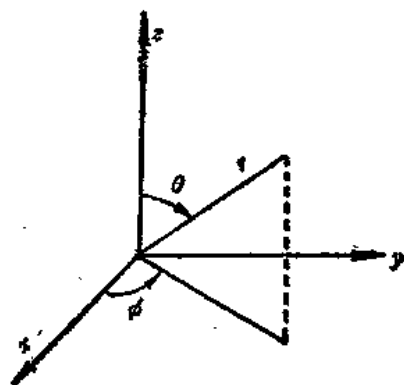
附 录

I 拉普拉斯算符和轨道角动量算符的球坐标表示式

由附图 1 可见

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (\text{I-1})$$

$$\begin{cases} r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} \\ (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}} = r \sin \theta \\ \frac{x^2 + y^2}{z^2} = \tan^2 \theta, \text{ 或} \\ \theta = \tan^{-1} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \phi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \end{cases} \quad (\text{I-2})$$



附图 1

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial q^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial q} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial q^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial q} \right)^2 \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial q^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial q} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial q^2} \\ &\quad (q = x, y, z) \end{aligned} \quad (\text{I-3})$$

因为 $\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0, \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0$

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \left[\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial r^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left[\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} \right] \frac{\partial}{\partial r} \\
& + \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \\
& + \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right] \frac{\partial}{\partial \theta} \\
& + \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
& + \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right] \frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned} \tag{I-4}$$

由(I-2)式的 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}}$, 得

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} \tag{I-5}$$

(I-1)式代入(I-5)式

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi, \\
\frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta
\end{aligned} \tag{I-6}$$

由(I-2)式的 $\theta = \tan^{-1} \left(\frac{x^2 + y^2}{z^2} \right)^{\frac{1}{2}}$, 得

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{yz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}}, \\
\frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^2}
\end{aligned} \tag{I-7}$$

(I-1)式代入(I-7)式

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \phi}{r},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r} \quad (\text{I-8})$$

由(I-2)式的 $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right)$, 得

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2 + y^2}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (\text{I-9})$$

(I-1)式代入(I-9)式, 并注意到 $\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad (\text{I-10})$$

由(I-5)式, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 r}{\partial^2 x} &= \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}, \quad \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} = \frac{1}{r} - \frac{y^2}{r^3}, \\ \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} &= \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \end{aligned} \quad (\text{I-11})$$

由(I-7)式, 得

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{z}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \left[-\frac{y^2}{x^2 + y^2} - \frac{2x^2}{r^2} \right] \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \frac{z}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \left[-\frac{x^2}{x^2 + y^2} - \frac{2y^2}{r^2} \right] \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{2z \sqrt{x^2 + y^2}}{r^4} \end{cases} \quad (\text{I-12})$$

由(I-9)式, 得

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = -\frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2} \quad (\text{I-13})$$

將(I-5)式、(I-7)式、(I-9)式、(I-11)式至(I-13)式代入(I-4), 得

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \\
 &\quad \cdot \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \\
 \frac{\partial}{\partial q} &= \frac{\partial r}{\partial q} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial q} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (q = x, y, z)
 \end{aligned}
 \tag{I-14}$$

將(I-1)式、(I-6)式、(I-8)式、(I-10)式和(I-14)式代入(2.4-6)式, 得

$$\begin{aligned}
 \hat{M}_z &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] \\
 &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - r \sin \theta \sin \phi \right. \\
 &\quad \left. \cdot \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
 &= \frac{(h/2\pi)}{i} \left[r \sin \theta \cos \phi \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \\
 &\quad \left. - r \sin \theta \sin \phi \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right. \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Big] \\
& = \frac{(h/2\pi)}{i} \left[\cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
& = \frac{(h/2\pi)}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} = -i(h/2\pi) \frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned}$$

同样可得

$$\begin{aligned}
\hat{M}_y &= i(h/2\pi) \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{M}_x &= i(h/2\pi) \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)
\end{aligned}$$

II 常见对称群的特征标表

C_2	E	$C_2(z)$		
A	1	+1	x, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	

C_3	E	$C_3(z)$	C_3^2		
A	1	+1	+1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	1	ε	ε^*	(x, y)	xy, yz
	1	ε^*	ε	(R_x, R_y)	$x^2 - y^2, xy$

C_4	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3		
A	1	+1	+1	+1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	+1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E	1	i	-1	- i	x, y	
	1	- i	-1	i	R_x, R_y	(xz, yz)

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	+1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	+1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	+1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	+1	+1	z	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	+1	-1	R_z	(x^2-y^2, xy)
E	2	-1	0	x, y R_x, R_y	(xz, yz)

C_{4v}	E	C_2	$2C_4(z)$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	1	-1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	1	-1	-1	1		xy
E	2	-2	0	0	0	x, y R_x, R_y	xz, yz

C_{6v}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$	$3\sigma'_v$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_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	$\{(x, y)$ $(R_x, R_y)\}$	(xz, yz)
E_2	2	2	-1	-1	0	0		(x^2-y^2, xy)

C_{2h}	E	C_2	$\sigma_h(xy)$	i		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_g	1	-1	-1	+1	R_x, R_y	xz, yz
B_u	1	-1	+1	-1	x, y	

$$C_{2h} = C_2 \otimes \sigma_h$$

S_2	E	i		
A_0	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$
A_2	1	-1	x, y, z	

S_4	E	C_2	S_4	S_4^2		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	1	-1	-1	z	
E	1	-1	i	$-i$	x, y	xz, yz
	1	-1	$-i$	i	R_x, R_y	$x^2 - y^2, xy$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A_1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_2$	$3C_2'$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z, z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	xz, yz $x^2 - y^2, xy$

D_4	E	C_2	$2C_4(z)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	1	-1	1	-1		
B_2	1	1	-1	-1	1		
E	2	-2	0	0	0	x, y R_x, R_y	xz, yz $x^2 - y^2, xy$

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	+1	+1	-1	-1		xy
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	+1	+1		z
B_{2g}	1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1		xz
B_{2u}	1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1		y
B_{3g}	1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1		yz
B_{3u}	1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1		x

D_{3h}	E	$\sigma_h(xy)$	$2C_3(z)$	$2C_2$	$3C_2$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1		
A_2''	1	-1	1	-1	1	-1		
E'	2	2	-1	-1	0	0	(x, y)	$x^2 - y^2, xy$
E''	2	-2	-1	1	0	0	R_x, R_y	xy, yz

D_{ab}	E	$2C_0(z)$	$2C_1$	C_2	$3C_2^2$	$3C_2^2$	$3C_2^2$	$2S_2$	$2S_2$	$\sigma_1(xy)$	$3\sigma_4$	$3\sigma_6$
A_{10}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{12}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{20}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
A_{22}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{10}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{12}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
B_{20}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1
B_{22}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_{10}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
E_{12}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
E_{20}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
E_{22}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0

 x^2+y^2, z^2 R_2 z R_x, R_y x, y x^2-y^2, xy

D_{4h}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R_y, R_x	xz, yz
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	x, y	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$3z^2-r^2, x^2-y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1		
T_2	3	0	-1	-1	1		xy, yz, zx

C_{2v}	E	$2C_2$	σ_v			
Σ^+	A_1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
Σ^-	A_2	1	1	-1		
π	E_1	2	$2 \cos \phi$	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
Δ	E_2	2	$2 \cos \phi$	0	\vdots	x^2-y^2, xy
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$3z^2-r^2$ x^2-y^2
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$\begin{pmatrix} R_x, R_y \\ R_z \end{pmatrix}$	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		xy, yz, zx
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty$	C_2	i	$2iC_\infty$	iC_2		
$\sum_g^+ A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
$\sum_u^+ A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$\sum_g^- A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
$\sum_u^- A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	z	
$\pi_g E_{1g}$	2	$2\cos\phi$	0	2	$2\cos\phi$	0	R_x, R_y	yz, xz
$\pi_u E_{1u}$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$-2\cos\phi$	0	x, y	
$\Delta_g E_{2g}$	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0		x^2-y^2, xy
$\Delta_u E_{2u}$	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0		

* $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 点群的第一列给出了和对称性符号对应的光谱符号