

量子化学引论 曹阳编

高等学校教学参考书

量子化学引论

曹 阳 编

人
人
书

41.11

人民教育出版社

高等学校教学参考书

量子化学引论

曹 阳 编

人民教育出版社

内 容 提 要

本书内容共分十五章,即绪论,经典力学概述,量子理论的实验基础,量子力学的基本理论,量子力学的简单应用,质点在有心力场中的运动,近似方法,电子自旋和保里原理,多电子原子,群论,双原子分子的电子结构,多原子分子的电子结构,共轭分子的电子结构,配位场理论和分子光谱的原理。

本书系综合大学化学系量子化学教学参考用书,可供化学系教师、研究生和化学专业高年级学生学习参考。也可供其它各类高等院校对量子化学有兴趣的师生学习参考。

高等学校教学参考书

量 子 化 学 引 论

曹 阳 编

人民教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 32 2/8 字数 740,000

1980年1月第1版 1980年10月第1次印刷

印数 1—10,000

书号 13012·0420 定价 2.35 元

序

近年来,化学学科正处于从描述性向推理性,从定性向定量,从宏观状态的研究向微观结构理论研究的急剧变革之中。除掉社会生产力和大量化学实践发展的本身迫切需要这种变革外,量子化学的飞速发展也在这方面起到了促进作用。因此,要适应现代化学的发展趋势,量子化学的普及和提高就显得十分重要。

本书是作者为理科大学化学系各专业的高年级学生和研究生写的一本教学参考书(当然也可作为生物、医药等各有关专业的研究生和教师的教学参考书)。书中除涉及量子力学一些基本原理以外,主要介绍了研究原子、分子的电子结构的理论方法以及这些方法的发展和应用的情况。为了照顾到初学者的需要,书中结合内容介绍了一些必要的数学预备知识。另外在公式的推导和例题的演算方面都比较详细,并附有较多的例题和习题。因此本书既适合初学量子化学者之用,又可作为准备在量子化学方面进一步深造的一本入门书。

唐敖庆

1979.10 于长春

编 者 的 话

本书是为理科大学化学系专业的高年级学生和研究生编写的一本教学参考书, 也可供化学系教师和其他院校需要学习量子化学的同志参考。

作为一本高年级的量子化学教学参考书, 在内容上既要着重基础知识的叙述, 使学生具有比较扎实的理论基础, 又要有一定的深度, 能反映目前量子化学学科的发展和成就。由于量子化学运用数学、物理的概念较多, 有些内容比较抽象, 费解。因此, 在叙述的方法上还必须顾及读者的可接受性。为此本书在安排上采取了由浅入深, 由表及里, 循序渐进, 不断提高的方法:

第一章介绍量子化学的概貌和它在化学各领域中的一些应用。第二章到第四章属于量子力学的基础知识部分, 其中第二章、第三章除为学习量子力学基本理论打下一定的基础以外, 还企图沟通读者学过的结构化学中一些内容的作用。第五章和第六章是量子力学的一些简单应用, 其结果不仅在以后的讨论中经常要应用, 同时还想解决一些经常遇到的问题。例如: 为什么5个 d 轨道不是 d_{+2} , d_{+1} , d_0 , d_{-1} , d_{-2} 而是 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ? 后者是怎样得到的? 第七章主要讲述近似方法, 其中不仅详细阐明了变分法和微扰法的原理, 而且列举比较多的例子。第八章是电子自旋和保里原理, 先从实验事实出发引出电子自旋, 然后加以理论上的解释, 并对保里原理进行了较为详尽的阐述。第九章是多电子原子, 整章以哈崔-福克方法贯穿始终, 其中介绍了一些近代原子结构的计算方法, 还包括库仑积分和交换积分的计算。第十章群论, 由于它本身的重要性而自成系统, 同时也为以后各章应用群论作了必要的准备。从第十一章到第十四章属于分子量子力学部分, 这是化学家们所最感兴趣的部分, 其中对双原子分子, 多原子分子, 共轭分子和络合物的电子结构等作了比较详尽的探讨。除讨论了目前常用的方法如: HMO, EHMO 法等以外还对近年来比较流行的波普尔法 (CNDO, IDNDO, NDDO) 和唐敖庆教授的图象理论等都进行了介绍。第十五章分子光谱的原理是从量子力学的观点出发对分子光谱进行了解释, 在论述中还应用了群论。

为了便于那些没有过多时间系统学习有关数学和物理知识的同志, 能够迅速掌握量子化学的要领而不致无所适从, 本书在编写中除推导公式务求详细以外, 还将所需要的数学和物理知识采用整章或放在有关章节中加以介绍。例如第二章经典力学概述和第十章群论就是为全书各章作必要的物理和数学的准备而专章编写的。第四章中的算符、矢量、函数级数展开式等, 第五章中的二阶线性常微分方程, 第七章的行列式, 联立线性方程等知识则是为解决该章中论述问题的需要而编入的 (当然也为以后各章应用这些数学工具创造了条件)。如果读者对于上述数理内容已经比较熟悉, 学习时这些章节自可略去。

除上述一些数学和物理的基础知识以外, 书中还比较详细的介绍了联属勒让德函数, 联属拉盖尔函数和厄尔米特函数等特殊函数, 以及 $1/r_0$ 的球坐标展开式的导出和汤马斯-费米原子统计处理法, 以供需要进一步钻研量子化学的同志参考。但是在教学时如果时数不够、或对

初学量子化学的同志,则可将这些内容略去不读。这样做并不会影响对全书的阅读。

为了使读者能够深刻领会书中所论述的原理和方法,本书各个章节都穿插了较多的例题和习题。同时为使读者学得的知识能与当代有关领域发展的水平尽快地衔接起来,因此在各章末尾,除附有参考书目外,还附有一些重要的参考文献(在有关内容处将标明文献的序号)。

本书初稿完成后,曾将其中大部分内容,在江苏师范学院及苏南有关高等院校的部分教师中进行讲授。又在1979年11月全国师范院校量子化学学习讨论会上讲授过。并在此基础上加以修改定稿。

初稿完成后,承蒙吉林大学校长唐敖庆教授在百忙中为本书撰写序言,并对本书的编写提出了极其宝贵的意见。还请吉林大学理论化学研究所孙家钟教授审阅了部分章节。人民教育出版社对于本书的完成曾多方督促鼓励,本书编辑是蒋栋成同志,在此编者一并致以衷心的感谢。

限于本人的业务水平和编写时间的匆促,书中的错误和缺点在所难免,请读者批评指正。

江苏师范学院 曹 阳

1979年12月

目 录

第一章 绪论	1
一、量子化学的发展概况和现状	1
二、量子化学在一些方面的应用	3
1. 有机化学上的应用	8
2. 分子轨道对称性守恒在双分子反应和催化上的应用	8
3. 固氮化学上的应用	11
4. 生物化学上的应用	14
第二章 经典力学概述	16
一、保守体系	16
二、拉格朗日(Lagrange)和哈密顿(Hamilton)运动方程	18
1. 广义坐标	19
2. 拉格朗日函数和拉格朗日方程式	19
3. 哈密顿函数和哈密顿方程	21
三、相对坐标和质量中心的运动	23
四、经典力学的基本假定	24
第三章 量子理论的实验基础	26
一、能量子的发现	26
1. 黑体辐射和瑞利-琴斯(Rayleigh-Jeans)公式	26
2. 普朗克(Planck)的量子论——能量子的提出	28
二、光电效应和光子的提出	30
三、氢原子光谱和波尔理论	32
第四章 量子力学的基本理论	37
一、数学预备知识	37
1. 算符	37
2. 复数	40
3. 矢量	41
4. 概率函数和平均值	44
5. 函数的级数展开式	44
二、薛定谔方程	49
1. 测不准原理	49
2. 物质波	50
3. 薛定谔(Schrödinger)方程	52
三、量子力学的基本假定	53
1. 假定 I	53
2. 假定 II	57
3. 假定 III	59
4. 假定 IV	63
四、基本假定的一些重要推论	65
1. 厄米(Hermitian)算符的本征值是实数	66

2. 厄米算符的本征函数的正交归一性	66
3. 力学量取各个可能值(本征值)的概率	68
4. 力学量可以同时测量的条件(公共本征函数问题)	69
5. 包含时间的薛定谔方程	70
第五章 量子力学的简单应用	75
一、二阶线性常微分方程	75
1. 常系数二阶线性齐次常微分方程	75
2. 二阶线性齐次常微分方程的级数求解法	76
二、一维空间中的自由质点	77
1. 自由质点的能量	77
2. 自由质点的波函数	78
三、在一维势箱中运动的质点	78
四、在三维势箱中运动的质点	81
五、一维谐振子	83
1. 谐振子的薛定谔方程及其解	83
2. 谐振子波函数的性质	87
3. 厄尔米特多项式的性质	88
第六章 质点在有心力场中的运动	92
一、角动量	92
1. 角动量的算符	92
2. 角动量的性质——对易规则	98
3. 角动量的本征值和本征函数	94
4. 用阶梯算符法求角动量的本征值	102
二、联属勒让德函数	106
1. 勒让德函数和联属勒让德函数	106
2. 联属勒让德函数的循环公式	108
3. 联属勒让德函数的正交性和归一化	110
三、质点在有心力场中的运动	112
四、宇称性	114
五、两个质点的刚性转子	117
1. 将两个质点的问题化为一个质点的问题	117
2. 两个质点的刚性转子	119
六、氢原子和类氢离子	121
1. 类氢离子径向方程的求解	121
2. 类氢离子的波函数	126
3. 氢原子轨道的图形表示	134
4. 联属拉盖尔多项式	136
第七章 近似方法	144
一、变分法	144
1. 变分法的原理	144
2. 变分法的扩展	148
二、行列式	149
1. 行列式的定义	149
2. 子行列式和余因子	150
3. 行列式的性质	150
4. 联立线性方程	153

三、线性变分函数	156
四、非简并态的微扰理论	160
1. 引言	160
2. 非简并态的微扰理论	162
3. 用一级微扰理论处理氢原子的基态	167
4. $1/r_{12}$ 的展开式	172
五、简并态的微扰理论	173
1. 简并态不能应用非简并态微扰理论的原因	173
2. 简并态的微扰理论	174
3. 久期方程的简化	177
4. 氢原子的史塔克效应	180
5. 氢原子的第一激发态	182
六、变分法和微扰法的比较	189
1. 变分法对氢原子基态的处理	189
2. 变分法和微扰法对氢原子基态处理的比较	191
3. 变分法和微扰法的比较	192
第八章 电子自旋和保里原理	195
一、电子自旋	195
1. 电子自旋的实验根据	195
2. 电子自旋的假说	196
二、保里(Pauli)原理	199
1. 全同粒子	199
2. 对称函数和反对称函数	200
3. 从非对称函数构成对称和反对称函数	201
4. 保里原理	202
三、氢原子	203
1. 氢原子基态的完全波函数	203
2. 氢原子激发态的完全波函数	204
四、斯莱脱行列式	206
五、锂原子	209
1. 锂原子基态的一级微扰处理(不考虑自旋和保里原理)	209
2. 用一级微扰理论求锂原子的基态能量	210
3. 锂原子基态的变分处理	212
六、用阶梯算符法求 S_x 和 S_y 作用在 α 和 β 上的结果	213
第九章 多电子原子	216
一、多电子原子的近似处理	216
1. 多电子原子中的相互作用的分类	216
2. 交换能	217
3. 有心力场近似	218
4. 哈崔-福克(Hartree-Fock)自洽场(S. C. F)法	219
5. 汤马斯-费米(Thomas-Fermi)的原子统计处理法	230
二、多电子原子中的角动量和多重态理论	233
1. 两个角动量的耦合	233
2. 多电子原子中的角动量	237
3. 多重态理论	240
4. 简单多重态的能量计算	244
三、自旋-轨道的相互作用	250

四、在外磁场中的原子	252
第十章 群论	257
一、矩阵	257
1. 线性变换和矩阵	257
2. 矩阵的运算	259
3. 几种特殊形式的矩阵	261
二、群的定义和性质	263
1. 群的定义	263
2. 群的例子	263
3. 子群	265
4. 类	265
5. 同构和同态	266
6. 群的直接乘积	267
7. 特征标	267
三、分子对称性和对称群	267
1. 对称元素和对称操作	267
2. 点群	269
四、群表示理论	275
1. 群的表示	275
2. 群的不可约表示	276
3. 广义正交定理和有关不可约表示的五个重要规则	279
4. 特征标表	284
五、群论和量子化学	285
1. 波函数可作为不可约表示的基	285
2. 对称性匹配函数	290
3. 久期方程的简化	296
第十一章 双原子分子的电子结构	304
一、氢分子离子 H_2^+	304
1. H_2^+ 的薛定谔方程及其解	304
2. 波恩-奥本汉 (Born-Oppenheimer) 近似	307
3. H_2^+ 基态的近似处理	310
4. H_2^+ 激发态的分子轨道	318
二、双原子分子的电子结构	319
1. 分子轨道的能量次序和相关图	319
2. 同核双原子分子的电子组态	322
3. 分子的电子谱项	324
4. 氢分子的分子轨道法(M.O)处理	325
三、异核双原子分子的分子轨道法处理	327
四、双原子分子的价键理论	330
1. 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 H_2 的处理	330
2. 双原子分子的价键(V.B)理论	333
3. 双原子分子的价键理论和分子轨道理论比较	336
五、双原子分子的自洽场波函数	338
1. 闭壳层体系的能量表示式	338
2. 分子轨道的哈崔-福克方程和罗申方程	341
第十二章 多原子分子的电子结构	348
一、多原子分子的简单分子轨道理论	348

1. CO_2 分子	348
2. NO_2 分子	350
3. H_2O_2 分子	351
4. B_2H_6	353
二、对多原子分子的自洽场分子轨道处理	354
1. 基函数和多中心积分	355
2. 自洽场分子轨道近似方法理论	358
3. 对水分子的自洽场分子轨道处理	360
4. 对甲烷分子的自洽场处理	363
5. 自洽场分子轨道理论在测定分子几何构型等方面的应用	364
三、多原子分子的价键理论	366
1. 建立正则共价结构波函数的方法——卢麦(Rumer)规则	366
2. 杂化轨道理论	369
3. 多原子分子价键理论和分子轨道法的比较	374
第十三章 共轭分子的电子结构	378
一、休克尔(Hückel)分子轨道(HMO)理论	378
1. 简单理论提出的必要性	378
2. 休克尔分子轨道法	379
3. 群论在休克尔分子轨道法中的应用	386
二、电荷密度, 偶极矩, 键级, 自由价和分子图	392
1. 电荷密度	392
2. 偶极矩	393
3. 键级	396
4. 自由价和分子图	399
三、分子轨道的图形理论	404
1. 本征多项式及分子图形	404
2. 分子轨道图形理论的基本定理及其应用	407
四、分子轨道对称守恒原理	414
1. 国际上三个学派理论的概述	414
2. 分子轨道对称守恒原理的新发展	416
第十四章 配位场理论	421
一、晶体场理论	421
1. 能级和谱项的分裂	422
2. 中心离子(或原子)能级的计算	425
3. 弱场理论	430
4. 强场理论	436
5. 能级图	440
6. 八面体络合物中的尧翰-泰勒效应	441
二、分子轨道理论	442
1. 根据原子轨道所属的不可约表示来造出络合物的分子轨道	442
2. 八面体络合物的成键图	446
3. 分子轨道能量的计算	447
三、配位场理论的应用和发展	448
1. 解释络合物的电子光谱	448
2. 说明络合物的磁性	451
3. 对络合物反应机理的研究	452
4. 配位场理论的发展概况	454

第十五章 分子光谱的原理	458
一、辐射理论	458
1. 与时间有关的微扰理论	458
2. 爱因斯坦吸收和发射系数	460
3. 跃迁矩	461
4. 偶极强度和振子强度	464
5. 辐射理论与实验测得的光谱强度之间的关系	466
6. 激发态的平均寿命	469
7. 有关爱因斯坦吸收系数, 偶极强度, 振子强度和平均寿命的计算实例	469
二、选择定则	470
1. 原子光谱的选择定则	470
2. 双原子分子的选择定则	473
三、分子的转动光谱, 振动光谱和振转光谱	475
1. 分子的转动光谱	475
2. 分子的振动光谱和振转光谱	478
3. 多原子分子的振动光谱	481
四、分子的电子光谱	486
五、多原子分子的电子光谱	488
1. 定域于键或基中的跃迁	488
2. 共轭分子电子光谱的自由电子模型	491
3. 芳香族化合物中的电子光谱	491
附录 I 一些物理常数	495
附录 II 能量转换表	495
附录 III 一些重要的积分公式	496
附录 IV c^k 和 α^k 的表格	496
附录 V 化学上重要对称群的特征标表	498

第一章 绪 论

一、量子化学的发展概况和现状

量子化学是用量子力学的原理,通过求解“波动方程”,得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用的微观图象,用以阐明各种谱图(光谱,波谱及电子能谱即 ESCA 等),总结基元反应的规律,预测分子的稳定性和反应活性的一门学科。它是在量子力学开始建立(1925~1926)后不久就诞生的。从 1927 年海特勒-伦敦(Heitler-London)⁽¹⁾首先用量子力学的方法讨论了氢分子的问题,为共价键理论奠定了基础以来,到目前已经整整五十年了⁽²⁾,在量子化学的最初发展的二十多年中,虽然也做了不少工作,例如,以有心力场法讨论了多电子原子的问题⁽³⁾,为解决原子核外电子的排布提供了理论基础,以价键理论(电子配对法)和分子轨道法对一些分子的能量的计算来阐明共价键的本质^{(4)~(6)},以爱林(H. Eyring)提出的过渡状态理论为出发点对一些简单反应的反应速度问题的研究⁽⁷⁾,以量子力学的方法阐明分子光谱中的选择定则和分子的电磁学性质^{(8)~(9)},以及对分子间的作用力(范德华引力和氢键)的计算等⁽¹⁰⁾,但是量子化学的方法毕竟还没有在化学中广泛加以应用。最近廿多年以来,特别是六十年代以来,由于人们生产实践活动提出了有关物质世界结构与性能关系的大量新课题,要求从理论上加以阐明和预测,同时由于电子计算机的发展,快速计算技术的普遍应用,使对复杂分子进行较严格的量子化学计算成为可能,因此量子化学得到了很快的发展。

由于分子包含多个核和电子,要精确求解其波动方程是不大可能的。为了使问题简化的第一个办法是把电子的运动和核的运动分开,可将核看作固定不动,着重研究电子运动(此即波恩-奥本汉 Born-Oppenheimer 近似,我们将在第十一章详细讨论),然后采用“轨道近似”方法,把多电子问题化简为求解一个或一组近似的单电子波动方程。这种方法最初仅用于原子物理,五十年代初才提出了分子的“自洽场(SCF)方程”⁽¹¹⁾,发展至今已成为量子化学中的一种系统理论,称为分子轨道理论。

根据计算方法的近似水平的不同,分子轨道理论有几种形式。最早期提出的简单分子轨道理论是起源于双原子分子带状光谱的早期研究工作,它已广泛地用来讨论分子结构的许多方面和各种分子性质。如电偶矩,吸收光谱,电磁共振和核磁共振等,其中开创的工作是由洪特(Hund),缪立根(Mulliken),里那-琼斯(Lennard-Jones)和斯莱脱(Slater)等人进行的。后来休克尔(E. Hückel)提出了一个简化的近似算法称为 HMO 法⁽¹²⁾,它主要运用于 π 电子体系即平面的共轭分子体系。这种方法的基本假定是认为 σ 键与 π 键电子是互相独立的,即 π 键电子是在 σ 键所形成的分子骨架中运动的。在计算处理中把一些积分值定为零,把另一些积分值都定作相等,这样就可使计算大大简化。HMO 法的主要价值在于它可以方便地用来按定性甚至半定量的方式概括化学现象。因此就有可能按照这个方法发展成为一个有机化学的普遍理论,它代表早期分子轨道法处理的一项重要进展。但是随着多原子分子中原子数目的增

多,计算工作量不断增大,所以如何简化计算法一直是 HMO 法应用及推广的一个问题。当然对于个别类型的分子有人(例如柯尔逊 C. A. Coulson)提出过一般化的计算公式,但是直到最近,对 HMO 法中分子轨道系数及能量的计算,缺乏统一的处理办法,没有普遍的可用的计算公式。近年来我国量子化学家唐敖庆-江元生发展的分子图形理论可认为是对 HMO 法的又一个重要进展⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。当然对于一些精确的工作,仅用 HMO 法是不够的,那就必须采用一些更为精密的近似方法。更精确的计算是求解“自洽场”方程。当采用“原子轨道线性组合”(简写 LCAO)方法时,遇到的麻烦是多中心积分的计算,这种积分的数目与电子数的四次方成比例。一个由二十个原子组成的分子就可能包含一百个电子,所需计算的积分是一亿个。这么大的计算量,只有用大型电子计算机来完成。六十年代这种“从头计算”(abinitio)方法只用来讨论一些小分子,而到七十年代初已用来计算一些由数十个原子组成包含几百个电子的分子⁽¹⁶⁾。LCAO 从头计算法所费的计算时间较长,但它可给出能级,总能量,几何构型及电子密度较为协调的计算结果和实验结果比较符合,下面列出一些用从头计算法所得的内旋转势垒(千卡/摩)的结果。

表 1-1 一些中性分子的计算与实验所得的内旋转势垒(千卡/摩)

分 子	实 验 值	计算值(“从头计算”)
CH ₃ -CH ₃	2.93	3.3, 2.88
CH ₃ -NH ₂	1.98	2.02, 2.13
CH ₃ -O-CH ₃	2.72	2.98
CH ₃ -CH(CH ₃) ₂	3.9	3.88
CH ₃ -CHO	1.16	1.09
CH ₃ -NO	1.10	1.8, 1.05

另外一种介乎“从头算起”法和半经验法之间的方法叫做 X_α 方法,是对“自洽场”方程中的交换势能作某种近似而得来的。和原始的自洽场方程相比, X_α 方法在物理上具有一些优点,如满足维利定理,费米统计等;在数学上则无需计算多中心积分,因此计算时间大大缩短(仅为 LCAO 从头计算方法所需时间的百分之一)。就目前情况看,总能量和平衡构型结果均不如 LCAO 从头计算方法好。对一些小分子和共轭分子尤为显著。但对立体构型的对称分子,电离能的计算值和实验值比较一致,能级次序和电荷分布也较合理,是研究某些复杂体系(如原子簇化合物,催化剂及生物大分子)中电子运动的有力工具。

除掉上述二种方法以外,还有半经验的计算方法,它的基础是全部或部分省略多中心积分的计算,并用参数化的办法估算其它积分以协调计算结果主要是波普耳(J. A. Pople)等人在六十年代发展起来的⁽¹⁸⁾,通常在文献中看到的 CNDO, INDO, NDDO, PND0, MINDO, MNDDO 等方法都属于这一类方法,这些方法在计算时可以大大节省时间。下面是用 CNDO 和 INDO 法求得的部分结果。

七十年代以来,波普耳等人还发展了各种大分子的计算方法^{(19)~(23)},目前这方面的工作是非常活跃的。

表 1-2 对一些 AB 型分子用 CNDO 与 INDO 法的计算结果

分子 A—B	平衡键长 (Å)			结 合 能 (eV)			电 离 势 (eV)		
	CNDO	INDO	实验	CNDO	INDO	实验	CNDO	INDO	实验
H ₂	0.746	0.746	0.742	5.37	5.37	4.75	20.82	20.82	15.426
N ₂	1.140	1.147	1.094	25.49	20.21	9.90	18.51	16.32	15.58
HF	1.000	1.006	0.917	6.77	6.30	6.11	21.14	19.96	15.37
CO	1.191	1.196	1.128	22.17	19.82	11.22	17.54	15.56	14.013

表 1-3 X₂AB 型分子的计算和实验几何构型

分 子	R _{AX} (Å)		R _{AB} (Å)		θ _{XAX}		θ _{XAB}	
	计算	实验	计算	实验	计算	实验	计算	实验
H ₂ CN	1.12		1.26		113.3°		123.3°	
H ₂ CO	1.12	1.1161	1.25	1.2078	115.0°	116.5°	122.5°	121.7°
F ₂ CN	1.33		1.28		108.6°		125.7°	
F ₂ CO	1.33	1.312	1.25	1.174	108.7°	108.0°	125.6°	126.0°

量子化学在它诞生以后的年代中,就经受了大量分子光谱数据的考验,实验结果表明了量子化学的正确和有效。近年来光电子能谱的出现更提供了许多新的数据,进一步推动了量子化学的发展。

量子化学的概念和方法目前已渗透到化学的各个分支领域,并得到了广泛的应用。在有机化学中,轨道、能级及电子密度等概念代替了传统的价键和定域概念,对分子稳定性,反应活性及反应机理逐步作出系统解释,成为有机化学工作者考虑问题,指导科研不可缺少的思维工具。在无机化学中,包含 *d* 轨道的分子轨道及配位场理论,揭示了金属络合键,缺电子键及富电子键的本质;对半导体,催化剂,具有异常性质的无机化合物及亚稳化合物的合成起着日益重要的指导作用。在生化领域中,量子化学的应用也愈来愈广泛,不仅用来对药物的病理作用进行讨论,还用来探索致癌原因及生命的起源等。可以预计在未来的二、三十年或更长远的年代中,化学将进入“分子设计”时代,量子化学也将越来越显示它的重要作用。

二、量子化学在一些方面的应用

从上面的简单介绍中已可看出,量子化学已成为今日化学各个领域不可缺少的一个理论计算方法,在这里我们仅就某些方面的应用举例说明。

1. 有机化学上的应用 (24)~(26)

量子有机是近年来量子化学中发展最快的一个分支,到目前为止,可以通过各种计算方法计算许多有机分子的键能(和键的离解能)键级,电荷密度,键长,偶极矩,分子构型,分子内旋转的位垒,反应的活性,反应的途径等。下面我们选择一些有关内容作定性介绍。在本章节中我们着重在如何利用量子化学的结果。

(1) 分子图 分子轨道法是目前对有机分子进行量子化学处理的行之有效的好方法,通常都总结在分子图中(如图 1-1)。

在下图中,箭头所指的数字表示该原子的“自由价指数”或称“自由价”。

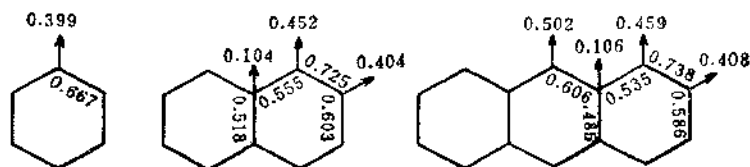


图 1-1 苯、萘、蒽的分子图

在经典的结构理论中, Thiele 曾提出剩余价概念, 即意味着原子在成键过程中尚未利用的那部分原子价。有时也称为自由价。但是在分子轨道中给予了新的内容, 它可以通过分子中的某个原子的最大可能的成键度 $N_{\text{最大}}$ (对于碳原子一般认为是 4.732) 减去该原子的总成键度而求得即自由价 F_r , 定义为

$$F_r = N_{\text{最大}} - N_r$$

其物理意义即表示在该原子上形成新键的可能。如果一个原子的自由价为零, 则表示在该原子上没有形成新键的可能。

从图 1-1 中可以看出苯的六个碳原子, 在进行反应时, 受攻击的情况完全相同。因为从分子轨道法算出的六个碳原子的自由价相同。在萘原子中则不同, α 碳原子最易发生反应形成新键。其次是 β 碳原子, 而两个桥碳原子最不易发生反应形成新键。在蒽分子中 9, 10 位置是可能发生反应最敏感的地方。

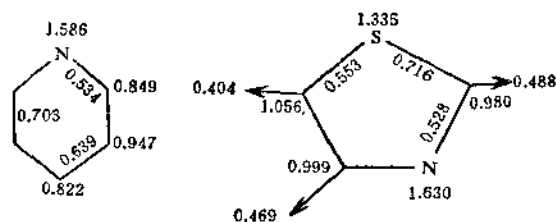
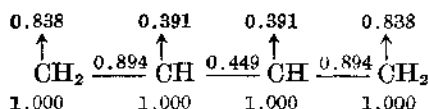


图 1-2 吡啶和噻啶的分子图

在吡啶的分子图中, 没有标出自由价在碳, 氮原子附近所标明的数字是该原子的 π 电子密度, π 电子密度为 1.000 的碳原子则表示它是中性的, 因为假定芳香族中碳原子的电荷都是 1, 吡啶分子中 2, 3 位碳原子的 π 电子密度分别为 0.849 和 0.747, 如果用 1 分别减去这个数值, 就得到 2, 3 位碳原子的净电荷为 0.151 和 0.253。同样氮原子的电子密度为 1.586, 而净电荷密度则应记作 0.586。上述的自由价, π 键键级和 π 电子密度都表示芳香化合物和其他共轭化合物的某些重要特性。在噻啶的分子图中就集中了上面这些数值。下面是丁二烯的分子图。



利用分子图就可以粗略地估计分子中各个键的极性, 分子的偶极矩以及大致判断各个原子在反应中的化学活性大小。例如利用电荷密度(更严格地讲应该是利用前线轨道的电荷密度)可以判断离子型反应中各个原子的活性大小。同时若在自由基反应中, 则以自由价的大小

来判断反应主要应该发生在那些位置上, 当然不应忘记这种分子图仍然是一种近似的表达方式。

(2) 分子轨道对称守恒原理⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ 分子轨道对称守恒原理是量子化学的一个重大成就, 它是在1965年由美国的伍德沃德-霍夫曼 (R. B. Woodward-R. Hoffman) 首先提出的, 1970年他们又写成“轨道对称守恒”一书。这个原理说明了分子轨道的对称性质对化学反应进行难易程度及产物构型的决定作用, 它使人们对反应动力学和反应机理的认识达到了一个新的阶段。下面我们以单分子反应, 丁二烯环化为例来讨论电环合反应。

所谓电环合反应就是直链共轭烯烃的两个顶端的碳原子以 σ 键的方式相联而形成环状分子的反应。此类反应有着明显的空间定向选择性。例如, 带有取代基R的丁二烯, 其顺式结构的分子在一般加热的条件下, 会发生顺旋而形成环状产物, 但是在光照的条件(紫外线照射)下, 却发生对旋而得到另一种环状的立体异构物, 如图1-3所示。

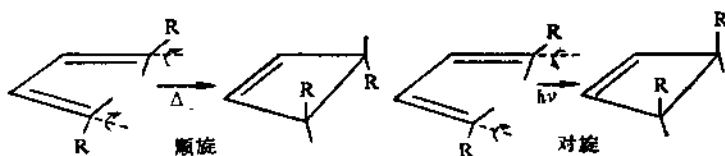


图1-3 丁二烯衍生物在加热或光照条件下的电环合反应

但是对于诸如己三烯一类分子的电环化反应, 其结果恰好相反, 在加热条件下得到的不是顺旋产物而是对旋产物, 但是在光照条件下, 却得到顺旋产物。怎样从分子轨道理论来解释具有大 π 键的共轭多烯烃的这类反应的规律性呢?

为了从分子轨道的对称性来说明问题, 我们先就乙烯的分子轨道的对称性来进行讨论。在乙烯分子中存在着四个 σ C—H键和一个 σ C—C键, 除此以外, 还有二个垂直于分子所在平面的 p 轨道(见图1-4)。这二个 p 轨道可以组成 π 成键和 π^* 反键轨道(从简单的分子轨道理论得知其如图1-4所示)。

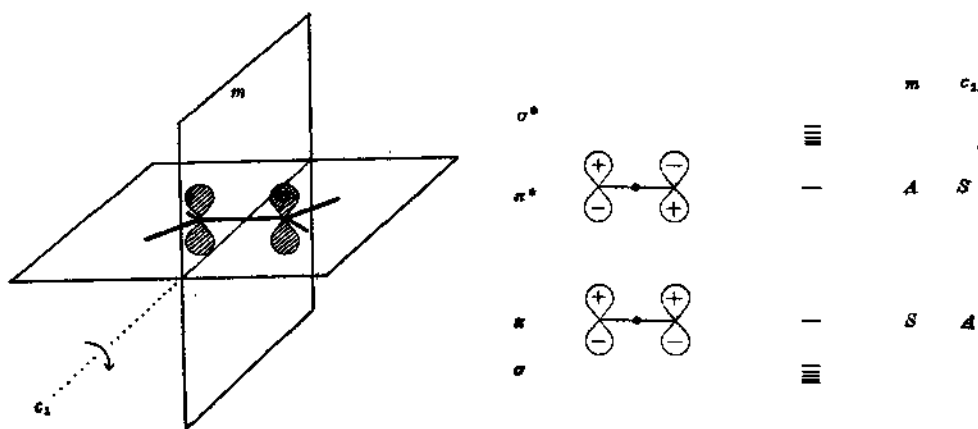


图1-4 乙烯分子轨道和 π 与 π^* 轨道的对称性
A为反对称, S为对称, 水平线表示相对的轨道能量高低。

	$\psi_a(2p_y) + \psi_b(2p_y)$ $\psi_a(2p_y) - \psi_b(2p_y)$	$\pi_y 2p$ $\pi_y^* 2p$
原子轨道	分子轨道	符号

图 1-5 $\pi 2p$ 和 $\pi^* 2p$ 轨道(键轴是 $a-b$ 的 x 轴)

现在再来看丁二烯的分子轨道, 从 HMO 分子轨道法的计算中得知(将在第十三章中详细讨论), 它有四个从 ψ_1 到 ψ_4 的能量依次升高的分子轨道, 如图 1-6 所示。其中 ψ_1, ψ_2 能量低于原来的碳原子 p 轨道的能量, 故为成键轨道, ψ_3, ψ_4 的能量高于 p 轨道, 为反键轨道, 丁二烯分子处于基态时, 四个 π 电子都填充在能量低的 ψ_1, ψ_2 中, 每个轨道有 2 个电子。从图中, 可以看出轨道波函数的正负分布和分子轨道的对称性。

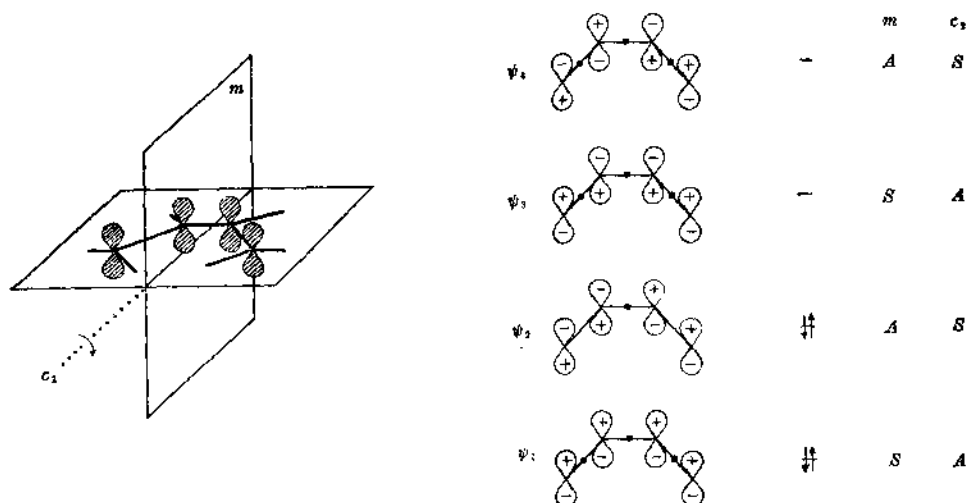


图 1-6 丁二烯的分子轨道和轨道的相对性

从上图中可以看出丁二烯的分子轨道 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 对于对称面 m 和二次对称轴 C_2 的对称性。以 ψ_1 来说, 对于对称面它是对称的, 但对于 C_2 对称轴就是反对称的了。以 ψ_2 来说, 它对于对称面是反对称的, 但对于 C_2 对称轴就是对称的。 ψ_3, ψ_4 对于 m 及 C_2 的对称性均可从图中看出。

根据分子轨道对称守恒原理, 反应物的分子轨道必须以对称性守恒的方式转化为产物的分子轨道, 那末丁二烯电环合反应的产物环丁烯的分子轨道的对称性又是怎样的呢?

我们规定反应物和产物的分子轨道对称性必须以同一个对称元素来进行分类, 也就是该对称元素必须在整个反应过程中始终保持有效。例如丁二烯在进行顺旋的闭环过程中, 对称轴 C_2 是始终保持有效的, 但当丁二烯分子两端碳原子的轨道旋转到某一角度而形成过渡态时, C_2 的对称性虽仍保持, 但对称面 m 就不具有对称性了。所以丁二烯在顺旋闭环反应中, 必须

以对称元素 C_2 来对分子轨道进行分类。用同样方法可以看出, 丁二烯在对旋闭环反应中, 必须以对称元素 m 来进行分类。

在根据反应物和产物分子轨道的对称性进行分类时, 仅需考虑参与旧键的断开和新键的形成的那些分子轨道, 对于 σ 骨架以及一些取代基如烷基等(若它们基本上不影响参与变化的那些轨道的能量), 都可不必考虑。因此我们就可作出反应物与产物的能级相关图, 根据上述对称性守恒原理就可得出哪些反应是允许的, 哪些反应是禁阻的。根据丁二烯电环合反应的特点, 丁二烯新形成键的四个轨道, 即 $\sigma\sigma^*$ (是由 C_1 和 C_4 间形成) 和 $\pi\pi^*$ 是由 C_2 和 C_3 间形成的。它们的图形和对称性如图 1-7 所示。

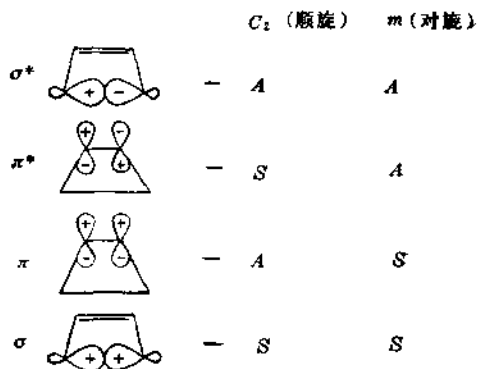


图 1-7 环丁烯的分子轨道及其对称性

将上述丁二烯和环丁烯的分子轨道的能级高低和对称性相并在一起, 就可画出顺旋和对旋两种反应方式的能级相关图来, 如图 1-8 所示。

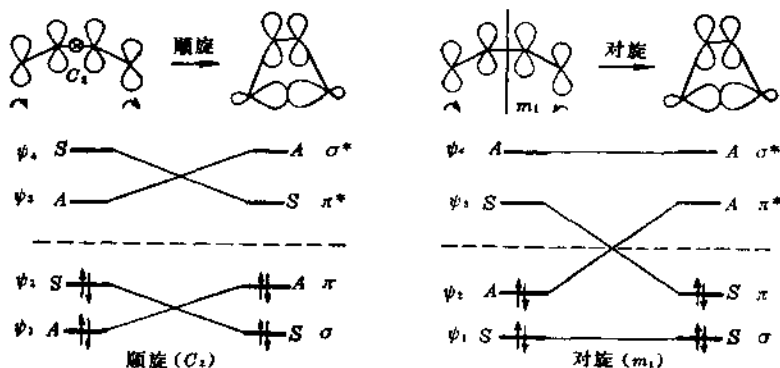


图 1-8 丁二烯-环丁烯顺旋对旋相互转化时的轨道能级相关图

根据分子轨道对称守恒原理, 在相关图中反应物和产物的分子轨道之间的连线方式必须是 SS 相连, AA 相连而不允许 SA 相连, 且相连的分子轨道要尽量相近。两条同样是 SS 连线(或同样是 AA 连线)不能互相交叉。我们将在第十一章中对此不相交规则加以量子力学的证明。根据这一规则, 图 1-8 中的连接方式就只有如图所示的这种情况。因此从图中就可对反应的可能进行与否加以判别。从图中可以看出, 在进行顺旋闭环时, 反应物的成键轨道是与产物的成键轨道相关连的, 此即说明反应物处于基态时就可直接转化为产物的基态, 因此这一反应途径的活化能是很低的。所以在一般如热条件下就能进行。此类反应称为对称性允许反应。从图中还可以看出, 当进行对旋闭环时反应物的有些成键轨道是与产物中的反键轨道相关连的, 而产物中的有些成键轨道却与反应物中的反键轨道相关连, 这说明反应物必须是处在激发态的情况(即 ψ_2 的电子被激发到 ψ_3) 才能转化为产物的基态或反应物从基态出发只能先转化为产物的激发态, 所以反应途径的活化能是很高的, 因此只有在光照条件下反应才能进行。此类反应称为对称性禁阻反应。如果将己三烯的闭环反应作出这样的能级相关图就可得

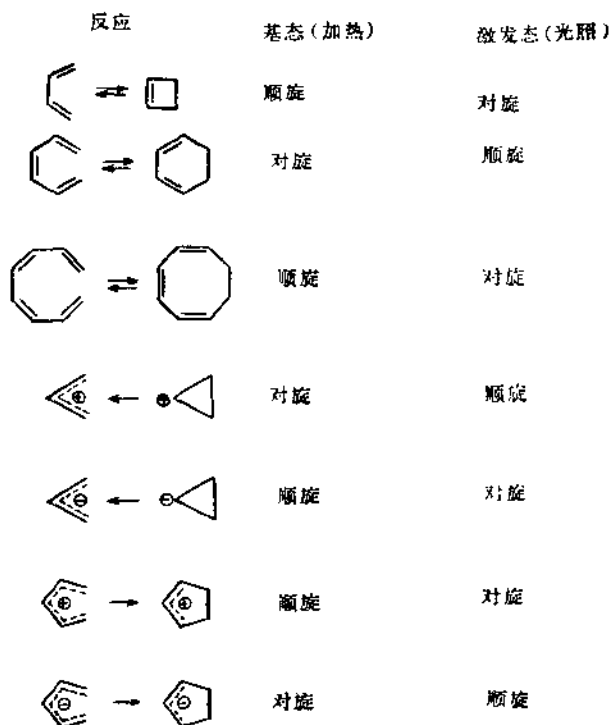
出恰好相反的结论,即加热情况下发生对旋闭环,光照情况下则发生顺旋闭环。

电环合反应的空间过程取决于反应中分子体系的对称性,若一共轭多烯含有 $4n$ 个 π 电子 (n 为零或整数),则其热反应按顺旋方式进行;光化学反应按对旋方式进行。如果共轭多烯含有 $4n+2$ 个 π 电子,则进行方式正好相反。

表 1-4

K (π 电子数)	反 应	方 式
$4n$	热 光 化	顺 旋 对 旋
$4n+2$	热 光 化	对 旋 顺 旋

含奇数碳原子的多烯烃一般要以带离子的形式才能形成共轭体系,可以分成含有 $4n+1$ 个和 $4n+3$ 个碳原子两种类型。 $4n+1$ 个正离子和 $4n+3$ 个碳原子的负离子都属于 $4n$ 个 π 电子一类,而 $4n+1$ 个碳原子的负离子和 $4n+3$ 个碳原子的正离子则属于 $4n+2$ 个 π 电子的类型。这些结论和下列的实验事实完全一致:



2. 分子轨道对称性守恒在双分子反应和催化上的应用⁽²⁹⁾

(1) 双原子分子的分子轨道 当 S 轨道和 S 轨道或 p_z 轨道和 p_z 轨道沿着键轴方向 (x 轴) 靠拢形成分子轨道时就形成 σ 轨道。当 p_x 轨道与 p_x 轨道沿着 x 键轴方向靠拢时就形成 π_x 轨道,这三种轨道 σ , σ , π_x 又各有成键轨道和反键轨道(反键的以 * 表示之),它们的形状略如图 1-9(A) 所示(关于这些图形的由来,在第十一章中要进行讨论)。

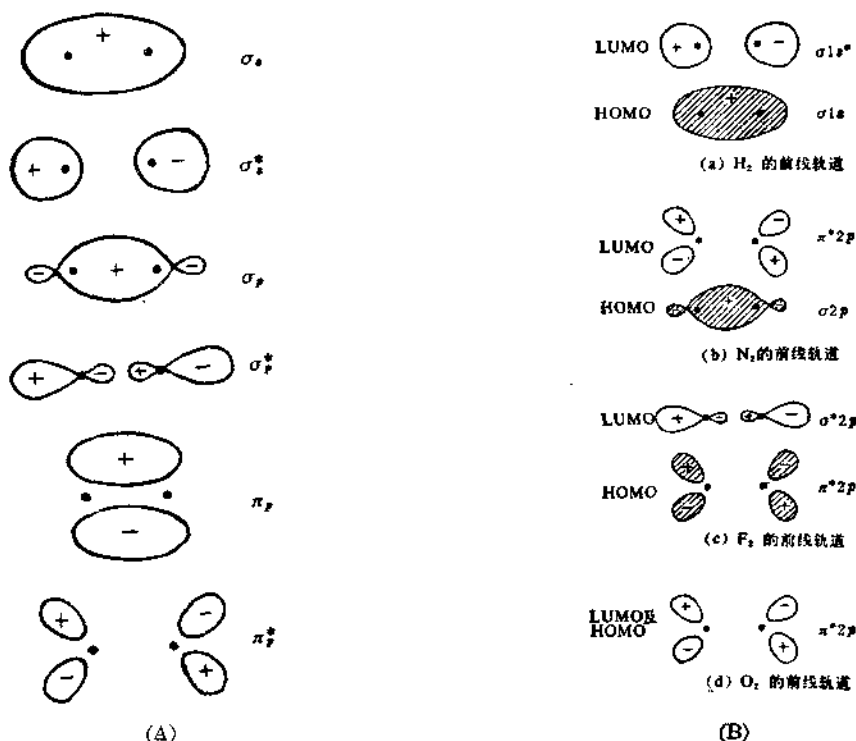
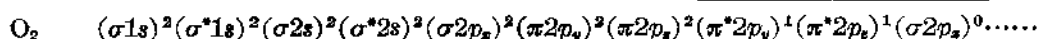
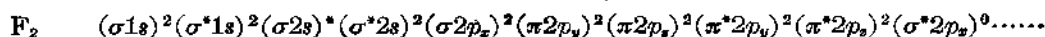
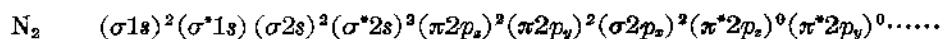
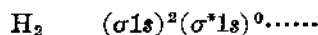


图 1-9 (A) 几种分子轨道的形状 (B) 前线轨道

分子中有一系列能级从低到高的分子轨道，电子只填充了其中能量较低的一部分。我们写出 H_2 , N_2 , F_2 , O_2 的分子轨道及基态时填充的情况。



其中各分子中能量最高的已填有电子的轨道称为最高已占轨道(HOMO)，能量最低的空轨道称为最低空轨道(LUMO)，在上式中均用横线标出，这些轨道统称为前线轨道，其近似形状如图 1-9(B) 中所示。其中划有黑线条的表示填有电子。

(2) 双分子反应的分子轨道对称性规则及其应用

(i) 双分子反应的分子轨道对称性规则 a. 两个反应分子中一个分子的最高已占轨道(HOMO)和另一分子的最低空轨道(LUMO)，是起决定作用的轨道，当两分子接近时，电子便从一个分子的 HOMO 流入另一个分子的 LUMO。

b. 当反应着的两个分子互相接近时，可以把它们整体看作一个大的准分子，这个准分子应该具有一些对称元素，也就是说，它应属于分子所属 32 点群中的某一个，而两个起决定作用的轨道必须满足下列要求：它们应属于这个点群中的同一对称类型。这就可以使得每一分子的 HOMO 和 LUMO 必须能够产生净交盖的方式，即产生正与正交盖，负与负交盖的方式相互接近以进行反应。

o. 互相起作用的 HOMO 和 LUMO 的能量必须相近(约在 6eV 范围内)。

如果对于一个设想的基元反应方式,找不到一对轨道满足上述所有条件,则就可断定反应将很难按这种方式进行,这种反应就称为对称禁阻反应。反之就称为允许的反应。

(ii) 分子轨道对称性规则对双分子反应的应用 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ 是一个人们熟知的反应。多年来根据反应级数的研究,一直认为这个反应是按照两个分子侧面碰撞的双分子基元反应方式(亦即协同反应方式)进行的,1967 年证明这个简单的机理并不存在,只要用对称性规则考虑一下,就可看出这种双分子协同反应方式是对称性禁阻的。

根据上述规则和 H_2 及 I_2 的 HOMO, LUMO 可以看出,要使反应进行,必须使电子能从 H_2 的 HOMO 流入 I_2 的 LUMO,此时则应引起 $\text{H}-\text{H}$, $\text{I}-\text{I}$ 键的断裂,从而发生协同的反应。然而从图 1-10 中可以看出, H_2 的 HOMO 和 I_2 的 LUMO 的对称性不匹配,两轨道不能产生净交盖,因此这种反应方式是对称禁阻的。



图 1-10

反之,电子从 I_2 的 HOMO 流入 H_2 的 LUMO 倒是对称允许的(图 1-10)。但电子从 I_2 的反键轨道流出,加强了 $\text{I}-\text{I}$ 键使其更难断裂,从而使反应不可能进行,何况从化学角度考虑,电子从电负性大的 I_2 流向电负性小的 H_2 ,也是很困难的。这就是为什么侧面碰撞的双分子基元反应机理不存在的原因。根据实验事实和分子轨道对称性的研究, H_2 和 I_2 的反应很可能是一个多步的复杂反应,其中关键的一步是:



上述是一个三分子反应,从相应的轨道匹配关系看(图 1-11)这个基元步骤显然在对称性方面和化学方面都是允许的。一般地说,自由原子和简单自由基的反应都是对称允许的。

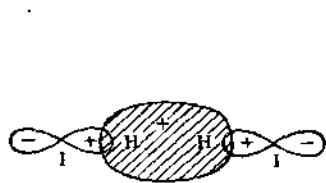


图 1-11

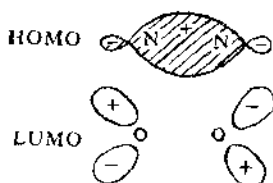


图 1-12

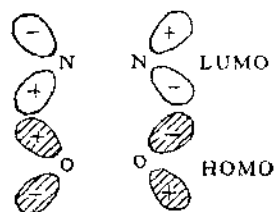
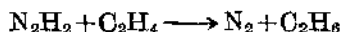


图 1-13

我们现在再来看 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$ 在这里起决定性作用的分子轨道是 N_2 的填满电子的 σ 轨道(HOMO)和空的 π^* 反键轨道(LUMO),以及 O_2 的 π^* 反键轨道(因为只填有一个电子,故既是 HOMO, 又是 LUMO),就对称性而言,电子从 N_2 流向 O_2 (图 1-12)是对称禁阻的。另一种匹配方式(图 1-13)倒是允许的,但化学上却不能接受,而且电子从 O_2 的反键轨道流出,加强了 $\text{O}-\text{O}$ 结合,使反应难以进行,因此,这反应只有在很高温度下(催化条件下)才能发生,

其活化能高达 93 千卡/摩。

(3) 分子轨道对称性在催化上的应用 催化作用就是将一个禁阻的反应, 变为可行的反应。从上述讨论中可以看到 H_2 的 HOMO 要一步加到烯烃的 LUMO 上去是困难的, 但却设法把两个氢原子同时加成到一个烯烃分子上去, 为此必须先将氢与一个或两个其它原子按适当方式结合起来, 这些其它原子便是催化剂。例如, 顺-二亚胺就可作为一步协同反应的氢化试剂, 其反应为:



从图 1-14 中得知 N_2H_2 的最高已占轨道对两个 N—H 键是起成键作用的, 而对 N—N 键是起一定反键作用的, 而电子从此轨道流向 C_2H_4 的 π^* 轨道(LUMO)是对称允许的, 且引起 N—N 双键增强为叁键, C—C 双键断裂, 两个 N—H 键断裂, 两个 C—H 键生成, 这正是我们所需要的。

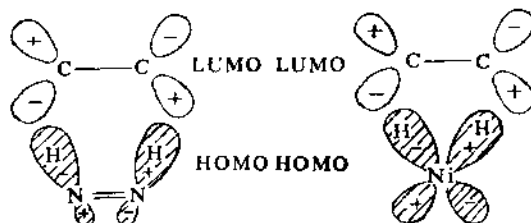


图 1-14

具有 d 轨道的金属 Ni 原子也可以作为氢化作用的催化剂。一个氢分子可以先与 Ni

原子结合, 电子将从填满电子的 d 轨道流入 H_2 的空 σ^* 轨道, 这就使 H_2 离解为两个原子而结合在金属原子上, 由于对称性相同, 两个氢原子便可以用协同方式转移到一个乙烯分子上去(见图 1-14)。

3. 固氮化学上的应用⁽³⁰⁾⁽³¹⁾⁽³²⁾

(1) 化学模拟生物固氮(温和条件下固氮)的提出 鉴于合成氨工业在国民经济中的重要作用和现行合成氨工业必须在高压(150 大气压)和高温(500°C)下进行, (这就须对设备和操作提出苛刻的要求)因此研究常温常压下对氮的固定就极为重要。如果从热力学上来分析, 常温常压下合成氨也是极为有利的。因此如果能找到适当的催化剂实现常温常压下也即温和条件下固氮, 这将对我国国民经济的发展作出极大的贡献。

众所周知, 大自然中的某些生物, 例如豆科植物的根瘤, 可以使空气中的氮固定下来, 使之转化为氨, 而且是在常温常压下进行的, 这就启发了我们, 使我们考虑从以下的步骤来实现温和条件下的固氮。从生物体内找出生物固氮的催化剂——固氮酶→分离并提纯固氮酶以得到纯净晶体→沉淀固氮酶的晶体结构→研究实现固氮的催化作用机理→人工合成固氮酶或具有类似催化活性物质以实现温和条件下固氮。

(2) 氮分子的结构 从研究中知道, 合成氨的主要困难在于 N_2 分子的惰性。因为 H_2 分子是比较活泼的, 它很容易发生化学反应。现已总结出温和条件下固氮一般需包括 ① 活化过程: 即设法使 N_2 分子中的化学键削弱, 使之易于发生反应。② 还原过程: 即用化学还原剂或其他办法把电子供给活化了的 N_2 分子, 拆开 N_2 分子中的化学键。③ 加氢过程: 即提供 H^+ 离子和带电的 N 原子结合生成氨。显然, 关键是上述的第一步, 只要 N_2 充分活化了, 还原, 加氢都可进行了。目前的困难主要在于氮分子不能充分活化。为了使 N_2 活化, 必须首先了解 N_2 的结构。

近年来从光电子光谱的测定和量子化学的计算, 已经得到全部 N_2 分子轨道能级数据图

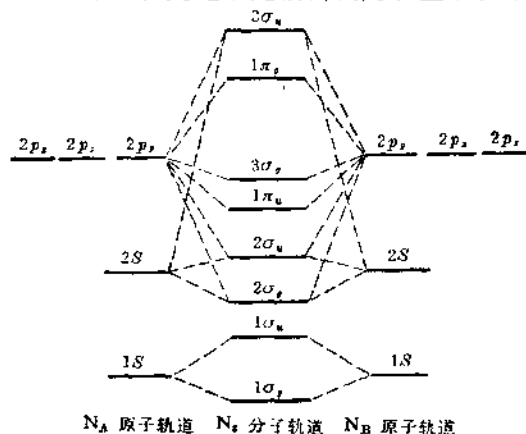


图 1-15 N_2 分子的分子轨道能级图

1-15 和表 1-5 列出 N_2 分子和其他与 N_2 分子等电子数的分子或离子的轨道能级数据。在 N_2 分子中 $1\pi_u$ 能级低于 $3\sigma_g$ 能级, 对比 N_2 分子与 C_2H_2 分子的轨道能级, 可以预料 N_2 分子中的三重键将比 C_2H_2 分子牢固得多。特别是破坏 N_2 分子的 π 键 ($1\pi_u$) 比破坏 C_2H_2 分子的 ($1\pi_u$) 困难得多, 实验证实了这一点。表 1-6 列出了 N_2 和 C_2H_2 分子中键能的数据。

从表 1-5 可以看出 N_2 分子无论最高能级的 σ 电子还是 π 电子能量都很低, 都难于给出, 即氮分子是很难氧化的。 N_2 的 $1\pi_g$ 能级相当

高, 故获得电子即被还原也很困难。因此这就是决定 N_2 分子化学惰性的原因。

表 1-5 N_2 分子与其它等电子数分子的轨道能级(eV)

中心对称分子 轨道符号	C_2H_2	N_2	NO^+	CO	NH_2^+
$2\sigma_g$	-28.34	(-38.67)①	(-40.34)	(-41.75)	(-24.50)
$2\sigma_u$	-18.42	-18.78	-18.24	-19.65	-7.82
$1\pi_u$	-11.40	-16.73	-15.65	-16.58	-4.62
$3\sigma_g$	-16.44	-15.69	-16.52	-14.00	-3.82
$1\pi_g$	(6.83)	(8.17)	-9.23	(6.03)	(16.29)
$3\sigma_u$	(9.66)	(30.64)	29.58	(23.40)	(36.91)

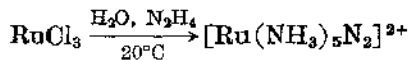
① 括号内数据为量子化学计算值。

表 1-6 $N-N$ 键和 $C-C$ 键的键能(千卡/摩)

$C-C$	$C=C$	$C\equiv C$	$N-N$	$N=N$	$N\equiv N$
80	145	198	37	100	225
	$\Delta=65$	$\Delta=53$		$\Delta=63$	$\Delta=125$

(3) 氮分子的活化 要使 N_2 分子活化, 必须削弱其中的化学键, 这不外乎两种办法: 一种是把 N_2 分子的成键轨道中的电子拿走, 即减小两个 N 原子中间电子云密度以削弱它们的结合; 另一种办法是向 N_2 分子的反键轨道中充填电子, 抵消成键效应, 以削弱 N 原子之间的结合。如何实现这个设想呢? 从研究固氮酶的结构中给予我们很大启发。研究表明, 固氮酶中含有 Mo, Fe 等过渡金属, 这就启发我们设想是否可以把 N_2 分子络合到适当的过渡金属络合物上面去, 形成 $\sigma-\pi$ 配键, 以达到活化 N_2 分子的目的。

1965 年阿兰 (Allen A. D.) 首先发表了制备氮络合物获得成功。他们起初是准备用三氯化钌的水溶液和胼及应制备 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 由于胼发生歧化, 产生了氮和氨以及五氨氮合钌离子,



Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd
Hf		W	Re	Os	Ir	Pt

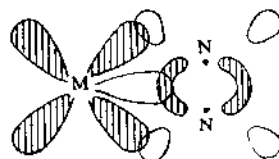
图 1-16 □表示能与 N_2 形成络合物的过渡金属

随后, 许多的氮络合物被制备成功。过渡金属中能形成氮络合物的如图 1-16 所示。目前, 数以百计的氮络合物已经制得。

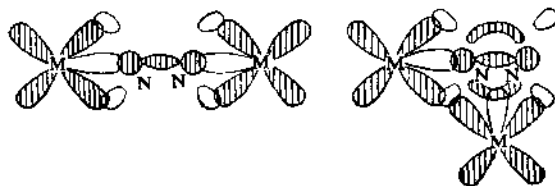
N_2 分子与过渡金属间的 $\sigma-\pi$ 配键可以有如下几种形式(图 1-17)。



端基配位的 N_2 分子络合物



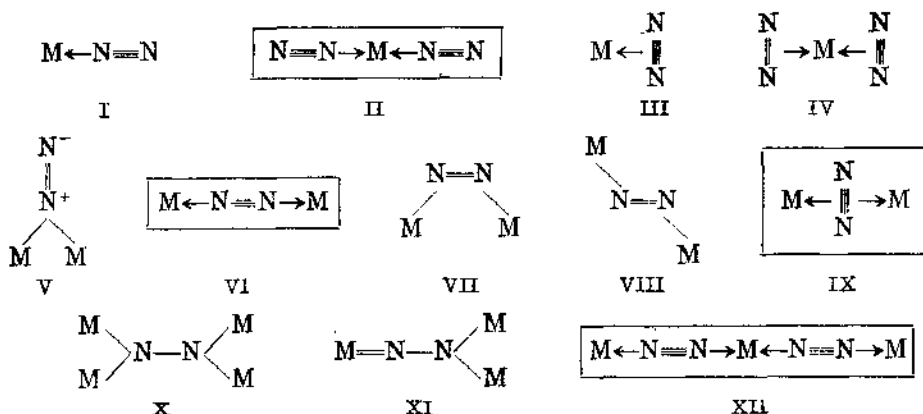
侧基配位的 N_2 分子络合物



含氮分子的双核络合物

图 1-17 N_2 分子与过渡金属的生成 $\sigma-\pi$ 配键的几种情况

总的来说, N_2 分子与金属键合可以采取下面各种形式。



上述这些络合物中有 □ 的表示已经获得了 X 射线结构分析的验证。

自从 1965 年开始制得氮络合物以来, 国际国内遵循络合活化的途径, 已经做出了可喜的成绩, 某些不稳定的分子氮络合物已经通过还原加氢制得了氮, 但是产率还非常低, 络合剂的

再生问题也还没有解决,与实现工业生产还有很大距离,尚待今后进一步努力。

4. 生物化学上的应用⁽⁵³⁾

随着生物化学的发展(特别是分子生物学的发展),对于生化的基本过程:蛋白质的生物合成,核酸的复制,酶催化反应的规律等已经积累了大量的知识。另一方面,由于理论化学特别是量子化学的计算方法的发展,使得人们有可能利用这些方法及工具来探索和阐明生化过程的本质,量子生化发展到现在不过廿年左右,但进展很快,大致可分为三个时期(按 B. Pullman 在 1975 年一次国际学术讨论会上的划分):

(1) 1957~1963, HMO 法对生化的应用。

(2) 1963~1972, 全价电子,全部电子的量子力学计算。

(3) 1973 年到现在,生物大分子的整体计算,提出了溶剂效应的超分子模型。

六十年代以来在量子生化方面进行了不少工作,例如用 HMO 法计算了 ATP 的作用,生物高分子的构象分析(如 DNA 复制过程中碱基互补性原理),分子的生化活性,酶催化反应的机理,化学致癌物质致癌的原因,以及量子药理学等。

参 考 文 献

1. W. Heitler and F. London, *Z. f. Phys.*, **44**, 455 (1927).
2. E. B. Wilson, *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 47, 1, 41 (1976).
3. D. R. Hartree, *The calculation of Atomic structures*. (1957).
4. L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*. 1935. 中译本、量子力学导论,陈洪生译(1964)。
5. 化学物理, (日)小谷正雄等著(1959)。
6. H. Eyring, L. J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (1944).
7. S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. (1941).
8. G. Herzberg "Spectra of Diatomic Molecules" (1950).
9. E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. (1955).
10. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (1954).
11. Roothan, C. C. *J. Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
12. J. O. Roberts, *Notes on Molecular Orbital Calculations* (1962).
13. 唐敖庆,江元生, *中国科学* **1**, 49 (1976)。
14. 唐敖庆,江元生, *化学通报* **1**, 29 (1977)。
15. 唐敖庆,本征值问题的图形理论(1977)全国第一次量子化学会报告。
16. L. Radom and J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory of Organic Molecules*. (Theoretical chemistry; Edited by Byers Brown) p. 71 (1972).
17. Johnson, K. H. *Annual Rev. Phys Chem.*, **26**, 39~57 1975; J. C. Slater and K. H. Johnson, *Phys Rev*, **B5** 844 (1972); K. H. Johnson, *Adv Quantum Chem*, **7**, 143 (1973).
18. J. A. 波普尔, D. L. 贝弗里奇合著,分子轨道近似方理论(江元生译)(1976)。
19. J. A. Pople, *Computational Methods for largemolecules and localized States in solids*, ed. by F. Herman, A. D. Mclean, R. K. Nesbet, 11~21, Plenum, New York (1973).
20. J. A. Pople, *Energy Structure and Reactivity*, 51~67 (1973).
21. G. G. Hall, *The New World of Quantum Chemistry*, ed. by B. Pullman and R. Parr, 137~148, Reidel,

Dordrecht (1976).

22. W. A. Lathan, L. A. Curtiss, W. J. Hehre, J. B. Lisle and J. A. Pople, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 175~261 (1974).
23. J. Pople, *The World of Quantum Chemistry*, ed. by R. Daudel and B. Pullman, 49~59, Reidel, Dordrecht (1974).
24. M. J. S. 杜瓦著, 有机化学分子轨道理论(戴树珊等译)(1977)。
25. J. A. Hirsch, *Concepts in Theoretical Organic Chemistry*. (1974) p. 59, 88.
26. 东健一, 马场宏明共著 量子有机化学(1956)。
27. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*. (1970).
28. 李笃, 化学通报 1. 53 (1977)。
29. 中国科学院福建物构所二部 应用量子化学组, 分子轨道理论在催化中的应用(1977年全国第一次量子化学会议论文)。
30. 化学(日) **32**. 1. 22 (1977)。
31. 生物固氮译文集(第一集)(1974)。
32. 吉林大学化学系编, 化学模拟生物固氮进展(1973)。
33. 刘若庄, 量子生物化学的现状 & 展望(全国第一次量子化学会议上的报告)。

第二章 经典力学概述

经典力学的基本问题就是描述在起始时以及在受各种力作用的情况下,质点体系的运动。更确切地说就是要解出下列从牛顿定律得到的微分方程:

$$F_i = m \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2-1)$$

此处 F_i 是作用在体系中第 i 个质点上的力, m 是质点的质量, 而 $\frac{d^2 r_i}{dt^2}$ 则是此质点的加速度矢量, 如果用笛卡儿坐标来表示其分量, 则

$$\left. \begin{aligned} X_i &= m \frac{d^2 x}{dt^2} \\ Y_i &= m \frac{d^2 y}{dt^2} \\ Z_i &= m \frac{d^2 z}{dt^2} \end{aligned} \right\} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2-2)$$

一、保守体系

在我们没有讨论如何运用方程 (2-1) 以前, 必须先区分一下两类体系——保守体系和非保守体系。从我们以后所需要研究的问题出发只要讨论那种动能与势能的和保持不变的体系——保守体系。一个保守体系也是一个孤立体系, 它是不受外力作用的, 而且也没有任何内部消耗的力, 诸如摩擦力之类。除掉用能量守恒来描述保守体系以外, 也可以用另一种形式来定义保守体系。

假设有一个势能, V 是所有质点的坐标 $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ 的函数。而作用在每个质点上的分力, 就等于势能对该质点坐标的偏导数的负值, 即

$$\left. \begin{aligned} X_i &= -\frac{\partial V}{\partial x_i} \\ Y_i &= -\frac{\partial V}{\partial y_i} \\ Z_i &= -\frac{\partial V}{\partial z_i} \end{aligned} \right\} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2-3)$$

对于我们通常遇到的机械力, 静电力和重力, 我们完全有可能找到一个函数 V , 将这些力表示成上述形式。但是对有些类型的力(例如电磁力)则不可能建立这样的函数。

如果我们所研究的仅是单个质点, 并且只是在一维空间(x 方向)内运动, 那末按照牛顿定律就有

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

如果方程 (2-3) 成立, 则

$$X = -\frac{dV(x)}{dx} \quad (2-4)$$

将(2-4)式代入(2-2)式, 则

$$\begin{aligned} -\frac{dV(x)}{dx} &= m\ddot{x} = m \frac{d\dot{x}}{dt} \\ -\int \frac{dV(x)}{dx} dx &= -\int dV = m \int \frac{d\dot{x}}{dt} \dot{x} dt = m \int \dot{x} d\dot{x} \\ -V(x) + c &= \frac{1}{2} m\dot{x}^2 \\ \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + V(x) &= c \end{aligned} \quad (2-5)$$

上述(2-5)式中, $\frac{1}{2} m\dot{x}^2$ 是质点的动能, 而 $V(x)$ 是势能, c 是一个积分常数。由此可见, 如果(2-3)式成立, 则此质点的动能与势能的和为一与时间无关的常数, 所以这就和前面说的保守体系的定义完全一致。

通常如果满足(2-3)关系式所表示的函数 V , 我们称为势函数, 假使它不明显地和有时间有依赖关系, 并且它只是坐标的单值函数, 我们就称为势能。

我们通常把(2-5)式写成

$$T + V = \text{常数} = E$$

上式中 T 代表体系中粒子的动能, E 表示体系中质点的总能量, 这就是能量守恒定律: 动能和势能的总和是个恒定不变的数量。

例1 设一重量为 mg 的质点, 从距地面高度为 H 处, 由静止状态开始(循着铅垂线)运动, 试求此质点的能量变化情况和它的运动速度。

解: 取质点运动所循的直线为 OZ 轴, 并设坐标原点为质点与地面接触处, 并以朝上的方向为轴 OZ 的正向, 于是质点的动能 T 和势能 V 分别为:

$$T = \frac{mv^2}{2} \quad V = mgz$$

由此得出总能量表示式为

$$\frac{mv^2}{2} + mgz = E$$

若以 v_0 代表质点达到地面($z=0$)时的速度, 并按给出的条件, 当 $z=H$ 时, $v=0$, 因此可写成

$$mgH = \frac{mv^2}{2} + mgz = \frac{mv_0^2}{2}$$

由上列等式可以看出, 在开始 $z=H$ 时, 质点的能量完全是势能, 在质点未达地面时, 它既有动能又有势能, 当最后降到地而时, 势能减到零, 而动能增加到最大值。由上式可以很容易推出质点的起始速度和运动时的速度表示式:

$$v_0 = \sqrt{2gH} \quad v = \sqrt{2g(H-z)}$$

例2 设在一直线上有质量为 m 的质点受到位在直线上的一固定中心的引力作用, 假设引力与动点的质量与其对于固定中心的距离乘积成正比, 试讨论此质点的运动情况。

解: 设 o 为固定中心, 并以质点运动所循的直线为轴 ox , 于是质点的动能 T 和势能 V 为

$$T = \frac{mv^2}{2} \quad V = \frac{mk^2}{2} x^2$$

由此得出总能量:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{mk^2}{2} x^2$$

假定在 $x=a$ 时, $v=0$ 则得

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{mk^2}{2} x^2 = \frac{mk^2}{2} a^2$$

或

$$v^2 + k^2 x^2 = k^2 a^2$$

$$v = k\sqrt{a^2 - x^2}$$

可见当 $x=0$ 时, v 最大等于 ka , 而在 $x=a$ 时, 为最小等于零。因为质点循 ox 轴运动, 则

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

于是得

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + k^2 x^2 = k^2 a^2$$

或

$$\frac{dx}{dt} = \pm k\sqrt{a^2 - x^2}$$

如果质点的横标依时间 t 而增加, 则在等式右边应取加号; 反之, 若在质点运动的阶段中, 横标随着时间的增加而减小, 则应取减号。我们看到, 质点运动的轨道只限于以引力中心为中点的一个直线段 $(-a, +a)$ 。

例 3 试讨论电子绕着原子核(具有电荷 $+Ze$)在平面上作行星式模型运动时的总能量。

解: 在平面上一点的位置是用两个极坐标 r 和 ϕ 来规定, 它们和笛卡儿坐标的关系是

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

在笛卡儿坐标中, 粒子动能的表示式为

$$T = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$$

但由笛卡儿坐标与极坐标的关系式中可以得到:

$$\dot{x} = \dot{r} \cos \phi - r \sin \phi \cdot \dot{\phi}$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin \phi + r \cos \phi \cdot \dot{\phi}$$

将此代入动能表示式经过简单计算, 就可得到

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)$$

这就是在平面极坐标中动能的表示式。由于原子核带有 $+Ze$ 的电荷, 因此势能

$$V = -\frac{Ze^2}{r}$$

所以

$$\text{总能量} = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{r}$$

二、拉格朗日(Lagrange)和哈密顿(Hamilton)运动方程

牛顿力学发展到后期曾被两位数学家——拉格朗日和哈密顿加以推广和普遍化。在经典

力学中,有两个函数即拉格朗日和哈密顿函数;应用了这些函数,不管采用什么坐标系,运动方程仍旧保持一定的形式。特别是哈密顿函数,因为可直接应用于经典力学和量子力学的转换,所以特别重要。

1. 广义坐标

到目前为止,我们曾处理过两种坐标系:笛卡儿坐标和极坐标。但是在力学中,所谓广义坐标的采用曾产生很大的效用。假定我们研究的对象是一个包含三个质点的保守体系,为了要详细地描述在某一给出时间 t 体系所处的状态,我们就需要详细地表示三个粒子的位置和速度。这样我们就需要有九个坐标,即 $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_3, y_3, z_3)$ 和九个速度,即 $(\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \dots, \dot{x}_3, \dot{y}_3, \dot{z}_3)$ 。一般地说,对于一个具有 N 个质点的体系,必须有 $3N$ 个坐标和 $3N$ 个速度来描述。这样就要有 $6N$ 个自由度。然而并非在所有的情况下运用直角坐标都很合适,正如上面我们已经讨论过的具有向心力的问题那样。有时用极坐标和球坐标更为合适。

所谓广义坐标是一组参数,这组参数完全可以确定一个系统的“位形”。例如,互相作用的两个质点的系统,可以用它们的质量中心的三个笛卡儿坐标,质点间的距离和确定两质点间连接的方位角来标明它们的特性。

选出的广义坐标通常用同一字母 q 附加不同的指标来标记如: q_1, q_2, q_3, \dots 。这种广义坐标的数目,在若干情况中可以小于笛卡儿或极坐标的数目。例如,设我们研究的系统中两个质点彼此间的距离不变,则在此两个质点的六个坐标之中就有一个约束条件,即

$$r_{12}^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \quad (2-6)$$

从这个关系式就可确定一个坐标为其它五个坐标的函数。这样,在此情形中,系统的状态就可由五个独立的参数来完全确定,这也就说明了为什么五个广义坐标就足够了。如果全部广义坐标 $q_1, q_2, q_3, \dots, q_f$ 和全部广义速度,即广义坐标对时间的微商 $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dots, \dot{q}_f$ 为已知,那末系统的状态就可完全确定。所以在经典力学中系统的瞬时状态可以由 $2f$ 个独立的参数来确定,其中 $f = 3n - k$ (n 是系统中的质点数 k 为关联质点的约束条件)。

2. 拉格朗日函数和拉格朗日方程式

从(2-2)和(2-8)式可以使牛顿方程变成:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} &= 0 \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} + \frac{\partial V}{\partial y_i} &= 0 \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} + \frac{\partial V}{\partial z_i} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

对于每个质点都有这样三个方程。这些结果明确地只限于笛卡儿坐标。不过在我们引入一个新的函数——拉格朗日函数—— L 以后,我们就能够使运动方程化成在任何坐标系中都是正确的形式。拉格朗日函数 $L(\dot{q}, q, t)$, 可定义为

$$L(\dot{q}, q, t) = T(\dot{q}, q) - V(q, t) \quad (2-8)$$

其中 T 是动能,是用广义速度和广义坐标表示的函数。 V 是势能,是用广义坐标表示的函数, t 是时间。对于保守体系拉格朗日函数 L 和势能 V 都与时间无关。因此, L 仅是 $6N$ 个 q_i 和 \dot{q}_i

的函数,通过适当的推导就可得到下列拉格朗日方程式:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i=1, 2, 3, \dots, 3n) \quad (2-9)$$

因为在这些方程的推导过程中是对广义坐标而言的,因此它与坐标系无关,而适合于任何坐标系。所以当我们适当地选择了函数 L 以后,几乎所有的动力学问题都能够用拉格朗日函数来处理,所以在经典力学中往往不取牛顿定律的形式,而取这些方程作为经典力学的基本假定。

拉格朗日方程比牛顿方程的优越性还表现在当质点的运动受有约束的情形中,此时表记系统的坐标独立参数已经不是 $3n$, 而是 $f=3n-k$, 因此拉格朗日方程的数目也将和独立参数一样多,例如,当研究的对象是在已知平面上运动的一个质点时,因为它已经有一个约束方程,所以仅须两个拉格朗日方程即可,如果求已知曲线上质点的运动,那末仅须一个拉格朗日方程就可以了。

例 1 写出电子在荷正电的原子核场的平面中运动的拉格朗日方程。

解: 已知用极坐标表示电子在荷正电的原子核场中运动的动能和势能为

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2); \quad V = -\frac{Ze^2}{r}$$

在极坐标系中

$$q_1 = r, \quad q_2 = \phi$$

所以拉格朗日方程将是

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right) - \frac{\partial L}{\partial r} = 0, \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \phi} = 0$$

拉格朗日函数将是

$$L = T - V = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) + \frac{Ze^2}{r}$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} &= m\dot{r}, & \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} &= mr^2\dot{\phi} \\ \frac{\partial L}{\partial r} &= mr\dot{\phi}^2 - \frac{Ze^2}{r^2}, & \frac{\partial L}{\partial \phi} &= 0 \end{aligned}$$

代入拉格朗日方程中,即得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (m\dot{r}) - mr\dot{\phi}^2 + \frac{Ze^2}{r^2} &= 0 \\ \frac{d}{dt} (mr^2\dot{\phi}) &= 0 \end{aligned}$$

从上述的第二个方程立刻得到

$$mr^2\dot{\phi} = P_\phi$$

第一方程可改写为

$$m\ddot{r} - \frac{P_\phi^2}{mr^3} + \frac{Ze^2}{r^2} = 0$$

并可改写为

$$m\ddot{r} = \frac{P_\phi^2}{mr^3} - \frac{Ze^2}{r^2}$$

此方程描写电子沿着矢径方向运动的部分。

方程的右边是表示作用在电子沿矢径方向的力,第一项是惯性的离心力,第二项是库仑力。

例2 试求三维空间各向同性简谐振子运动的拉格朗日方程。

解: 对三维空间各向同性简谐振子其动能和势能为

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

$$V = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2)$$

所以
$$L = T - V = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = -kx$$

代入拉格朗日的普遍方程式(2-8)中得

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) + kx = 0$$

即

$$m\ddot{x} = -kx$$

同样可得

$$\frac{d}{dt}(m\dot{y}) + ky = 0$$

$$m\ddot{y} = -ky$$

$$\frac{d}{dt}(m\dot{z}) + kz = 0$$

$$m\ddot{z} = -kz$$

3. 哈密顿函数和哈密顿方程

上面我们看到可以将质点的运动表示为 $3n-k$ 个二阶微分方程形式的拉格朗日方程, 如果将这些方程换成哈密顿形式的运动方程, 那就变成了一阶微分方程。为此我们定义广义动量

$$p_i = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \quad (2-10)$$

对于笛卡儿坐标系统的质点广义动量就是动量 mv 在各坐标轴上的分量, P_x , P_y 和 P_z 。

我们现在再来定义哈密顿函数 H ,

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L \quad (2-11)$$

$$H = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L \quad (2-12)$$

由于对于保守体系 $L(\dot{q}, q)$ 是 \dot{q} 和 q 的函数

所以

$$dL = \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i \right) \quad (2-13)$$

已知 $d\dot{q}_i$ 的系数 $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ 就是广义动量 p_i , 从拉格朗日方程得

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \dot{p}_i$$

因此(2-13)式可写作

$$dL = \sum_i (\dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i) \quad (2-14)$$

因为

$$d(\sum_i p_i \dot{q}_i) = \sum_i (\dot{p}_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i) \quad (2-15)$$

将(2-15)式减去(2-14)式, 即得

$$d(\sum_i p_i \dot{q}_i - L) = \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) \quad (2-16)$$

上式左边就是哈密顿函数 H , 所以

$$dH = \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i) \quad (2-17)$$

根据偏导数的定义, 即得

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (2-18)$$

这是 $2f$ 个一阶偏微分方程, 称作哈密顿正则运动方程。利用正则变换, 常常可以使运动方程式容易求解。由于正则变换在本书中运用不多, 故不详细研究。

根据哈密顿函数的定义, 我们将证明哈密顿函数就是总能量。将 $p_i = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right)$ 和 $L = T - V$ 代入 H 的表示式(2-11)式得

$$H = \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - T + V \quad (2-19)$$

$$= \sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - T + V \quad (2-20)$$

我们将证明上式中的第一项就是 $2T$, 为此我们考虑一个仅限于在一度空间运动的质点, 在笛卡儿坐标中

$$T = \frac{1}{2} m \dot{q}^2$$

所以

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m \dot{q}, \quad \dot{q} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m \dot{q}^2 = 2T \quad (2-21)$$

对于许多质点和 $3n$ 度空间的体系, 如果用笛卡儿坐标, 则 $T = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{q}_i^2$, 并有 $\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T$, 代入 H 的表示式

$$H = 2T - T + V = T + V$$

因此, 哈密顿函数就是体系的总能量, 这一结论不仅对经典力学很重要, 而且要直接应用到量子力学中去, 怎样才能写出一个保守体系的哈密顿函数呢? 首先必须写出此体系的能量表示式, 然后将动能表示式中的 \dot{q}_i 代入广义动量定义。从(2-10)式求出相应的 p_i , 将各个 p_i 和 V 代入 H 的表示式即得该体系的哈密顿函数。

例3 试写出在势函数为 V 的场中运动的质点的哈密顿函数。

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \quad V = V(x, y, z)$$

$$L = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V(x, y, z)$$

因为

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

所以

$$p_x = m\dot{x}, \quad p_y = m\dot{y}, \quad p_z = m\dot{z}$$

所以体系的哈密顿函数

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

例4 试求一维空间线谐振子的哈密顿函数。

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad V = \frac{1}{2} f x^2$$

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} f x^2$$

例5 试求电子在库仑场(二维空间)的哈密顿函数。

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) \quad V = -\frac{Ze^2}{r}$$

$$p_r = m\dot{r} \quad p_\phi = mr^2\dot{\phi}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 - \frac{Ze^2}{r} \right)$$

三、相对坐标和质量中心的运动

在量子力学中具有特别重要意义的是具有质量 m_1 和质量 m_2 的两个相互作用的质点的体系, 而它们之间的势能是它们间距离的函数。假使质点的笛卡儿坐标分别是 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2 , 它们间距离的平方为:

$$r_{12}^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \quad (2-6)$$

上述问题如果采用一组新坐标, 就可使问题简化。设采用质量中心 X, Y, Z 的坐标和相对坐标(或称内坐标) x, y, z , 它们各自为:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \quad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \quad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \quad (2-22)$$

$$X = x_2 - x_1, \quad Y = y_2 - y_1, \quad Z = z_2 - z_1 \quad (2-23)$$

如果应用上述坐标系, 那末在两维空间运动的坐标为 x_1, y_1, x_2, y_2 , 质量为 m_1 和 m_2 两个质点的体系的动能就可用 X, Y, x, y 来表示, 动能最后可表示为:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2) + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) \quad (2-24)$$

如果将上述结果推广至三维空间, 就可写成

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (2-25)$$

上式中 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 称为折合质量。因此对于在三维空间运动的两个质点的拉格朗日函数为

$$L = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - V(x, y, z)$$

因为假定 V 只是与相对坐标有关, 故仅是 x, y, z 的函数。从上述拉格朗日函数很容易求得这 6 个坐标的运动方程。即

$$(m_1 + m_2) \ddot{X} = (m_1 + m_2) \ddot{Y} = (m_1 + m_2) \ddot{Z} = 0 \quad (2-26)$$

$$\mu \ddot{x} = -\frac{\partial V}{\partial x}, \quad \mu \ddot{y} = -\frac{\partial V}{\partial y}, \quad \mu \ddot{z} = -\frac{\partial V}{\partial z} \quad (2-27)$$

方程(2-26)与一个自由质点的运动问题相同, 假定此质点质量为 M , 且 $M = m_1 + m_2$, 因此两个质点的体系的质量中心的运动与具有相同质量的一个自由质点的运动相同。

将(2-26)式积分即得

$$M \dot{q}_i = c \quad (2-28)$$

其中 $M = (m_1 + m_2)$, \dot{q} 可以是 $\dot{X}, \dot{Y}, \dot{Z}$, 而 c 是一常数。上式表示质量中心的速度的三个分量都是常数, 因此, 由质量中心的运动而得来的动能必定也是常数。

从上而的讨论中可以看到, 对于两个质点的体系如果用了质量中心和相对坐标, 其总能量就是质量中心的运动的能量与体系的内部运动的能量的和。由于质量中心的平移能量只是在总能量上加上一个常数, 因此我们常常略去不予考虑, 而仅考虑其体系内部的运动。这个例子也表明广义坐标在表明运动定律中的作用。这里 $q_1 = X, q_2 = Y, \dots, q_6 = z$ 。

上述例子是非常重要的。我们必须完全弄懂。一般地说, 势能仅是与体系的内部坐标有关, 而质量中心的运动常常可以同体系的内部运动分离开来, 这两个问题可以各自加以解决。

四、经典力学的基本假定

这里我们来考虑一下经典力学的基本思想, 首先它认为, 为了描述体系的状态, 实验物理学家可以正确地测量出一个体系的所有质点在任何时间的位置和速度, 其次, 它认为只要起始状态知道后, 根据力学的定律, 和作用在体系上的力就可表达出体系在以后时间内的情况。这样, 实验物理学家就可在任何时间测量任何质点的位置, 速度, 能量, 角动量, 并将它与理论值加以比较, 这些观点可以总结归纳为以下几点:

(1) 对于一个体系的一个或多个力学变量的正确测定是没有什么限制的, 除非受测量仪器精密度所致。

(2) 对于可同时正确测量的力学变量的数目是有限制的。

(3) 由于速度是时间的连续函数, 因此速度和动能都可连续的变化, 也就是对于一个力学变量来说, 它的数值是没有什么限制的。

上述这些假设, 当应用到质量很小的微粒(如分子, 原子, 电子等)体系上去时, 就经不起考验。因为对于这些微粒的体系, 如果仍用经典力学去描述它们的行为, 就将完全失败, 只有用新的力学——量子力学来加以研究才能解决。

习 题

1. 用柱坐标($x = \rho \cos \phi, y = \rho \sin \phi, z = z$)导出质点的动能表示式。
2. 试写出一个带电质点在均匀电场运动的拉格朗日函数和拉格朗日方程, 哈密顿函数和哈密顿正则方程。
3. 试用球坐标写出电子绕原子核(带有 $+Ze$ 的电荷)作三维空间运动时的哈密顿函数。

4. 两个在一个平面上运动的质点的质量各自为 m_1, m_2 , 它们的坐标各自为 x_1, y_1, x_2, y_2 , 设

$$\begin{aligned} X &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} & Y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \\ x &= x_2 - x_1 & y &= y_2 - y_1 \end{aligned}$$

若将此体系的动能用 X, Y, x, y 来表示时, 试证明此体系的动能可写成

$$T = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(\dot{X}^2 + \dot{Y}^2) + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$$

参 考 书

1. H. Eyring, L. J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry (1944) p. 8~20.
2. L. Pauling & E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics (1935) p. 1~18. 量子力学导论 (陈洪生译)。
3. 原子物理学(第一卷), 史包尔斯基著, 周同庆等译, p. 141~187。
4. 理论物理学, 亚·索·康帕涅茨著, 戈革译, p. 1~22。
5. 理论力学教程下册, A. H. 涅克拉索夫著, 朱广才译, p. 9~107。
6. M. W. Hanna, Quantum Mechanics in Chemistry. Chapter 2.

第三章 量子理论的实验基础

十九世纪末,当将经典力学运用来解释与原子和分子有关的实验事实时,有三类实验无法得到圆满的结论,这些实验就是黑体辐射,光电效应和原子光谱。本章就要来讨论这些实验,并阐明为什么不能用经典力学解释的原因,从而引出量子理论。

一、能量子的发现

1. 黑体辐射和瑞利-琴斯(Rayleigh-Jeans)公式

当电流通过电炉的电热丝时,就能发出红外辐射,如果我们用手放在离电炉不远处就会觉察出这种辐射。为了研究物体的辐射问题,就引入了黑体辐射的概念。所谓“黑体”就是能全部吸收各种波长的辐射的固体。这是一个理想的吸收体,也是理想的辐射体(当各个物体加热

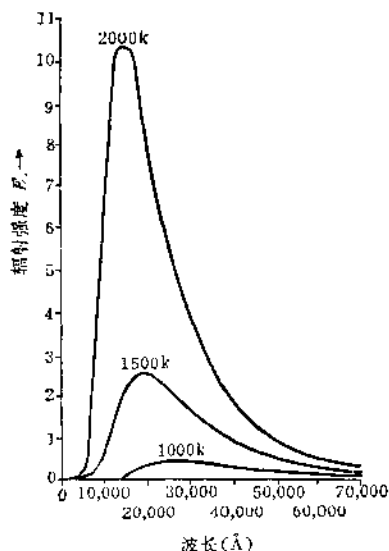


图 3-1 辐射能的分布

时,黑体放出的能量最大),当然实际上黑体是不存在的。但若取一内部涂黑外部绝热的金属空球。在球体表面开一小孔,当外面的辐射进入小孔后,在球内经过多次反射后,就可以认为全部为小空球吸收,所以它就近于黑体。因此就可研究在不同温度下小球辐射的能量与波长的关系。图 3-1 作出了在几种温度下辐射分布的情况,各条曲线都有一极大值,且随着温度的升高此极大值逐渐向波长短的方向移动。

根据电磁学理论,我们知道黑体辐射是由于构成黑体壁的固体中带有电荷的微粒在它的晶格体的左右的振动而产生。这种振动可以近似地当作一种简谐运动来处理。作简谐运动的微粒就叫做谐振子。谐振子的能量 E 和它的振幅的平方成正比。当振子放出辐射时,它的能量就从 E 减低到 E' ,两者之差就是放出的辐射能。按照经典物理学的传统看法,振子的振幅的大小是可以连续改变的,因此它的能量也是可以连续改变的。当振子的能量连续地减少的时候,它就不断地放出辐射。

从上述观念出发,瑞利和琴斯曾导出 E_v 及 T 的关系式如下:

$$E_v d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (3-1)$$

在 (3-1) 式中, c 是光速, k 是波尔兹曼常数, T 是黑体的绝对温度, $E_v d\nu$ 是指黑体在温度 T 的平衡状态下于单位体积内在频率间隔 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量。将频率和波长的关系,即 $\nu = \frac{c}{\lambda}$, $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ 代入 (3-1) 式,即得

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda \quad (3-2)$$

$E_{\lambda} d\lambda$ 是指黑体于单位体积内在波长间隔 λ 与 $\lambda + d\lambda$ 之间的辐射能量, E_{λ} 就是图 3-1 中的纵坐标。

我们现在来看瑞利-琴斯公式是怎样推导出来的。这个公式的推导包含两个步骤: 首先寻找在单位体积内于一定频率间隔 $\nu + d\nu$ 之间的驻波的个数, 也就是找出在所讨论的频率间隔内的本征振动个数, 然后计算每个振动的平均能量, 将 ν 与 $\nu + d\nu$ 间的振动个数乘以每个振动的平均能量, 就得到 $E_{\nu} d\nu$ 。下面讨论一下这两个步骤的简要推导过程。

在两端固定的线段上, 由于两个固定的端点必须是波节, 被允许的驻波的波长 λ 和线段的长度 a 之间存在着一种关系如图 3-2 所示, 即

$$\frac{2a}{\lambda} = n$$

n 为任意正整数, 推广到平面即等相面平行于平面 xz 和 xy 的驻波将有类似的条件(见图 3-3)

$$\frac{2a}{\lambda} = n_2, \quad \frac{2a}{\lambda} = n_3$$

进一步推广到立方体, 设立方体每边的长为 a , 并设驻波的法线和互相垂直的三边作成的方向余弦为 $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$, 我们可以设想图 3-3 中, 方块表示立方体的一个主要的面, 亦即平行于坐标平面 xy 的界面, 若用一组平行线表示波节平面的轨迹。由于驻波的特性, 每边投影于驻波法线的长度必须是半波的整数倍, 亦即

$$\frac{2a \cos \alpha}{\lambda} = n_1, \quad \frac{2a \cos \beta}{\lambda} = n_2, \quad \frac{2a \cos \gamma}{\lambda} = n_3$$

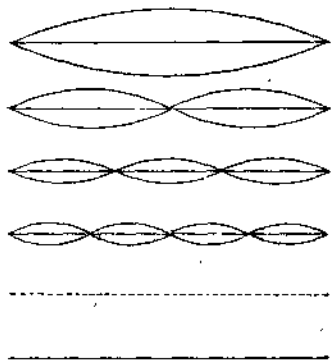


图 3-2 弦的简正振动

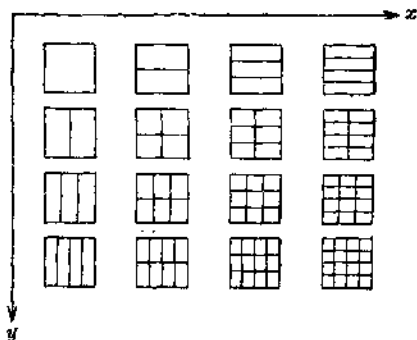


图 3-3 在平面上的简正振动

n_1, n_2 和 n_3 为任意正整数, 将上列三式平方后相加, 就得

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}$$

如将 $\nu = \frac{c}{\lambda}$, 上式化为

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2 \nu^2}{c^2} \quad (3-3)$$

任意三个正整数 (n_1, n_2, n_3) 就代表一个容许的驻波。将 n_1, n_2, n_3 看作变数, (3-3) 式可

代表一个球的方程式, 球的半径为 $\frac{2a\nu}{c}$ 。因此在频率间隔 ν 和 $\nu+d\nu$ 间的驻波数等于以 $\frac{2a(\nu+d\nu)}{c}$ 和 $\frac{2a\nu}{c}$ 为半径的两个同心球的球壳夹层在第一个象限内所包含的 (n_1, n_2, n_3) 的可能组数。显然它等于两个球壳夹层在第一象限内所包含的体积, 亦即

$$dn = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8a^3(\nu+d\nu)^3}{c^3} - \left(\frac{2a\nu}{c} \right)^3 \right) = \frac{4\pi V \nu^2}{c^3} d\nu$$

上式中 $V=a^3$ 即为立方体的体积。

由于我们所讨论的是电磁波, 它是横波, 每一个驻波有两个自由度的振动方向, 因此单位体积内在频率间隔 $\nu+d\nu$ 间的本征波动个数为

$$dN_{\nu, \nu+d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (3-4)$$

现在再来看每一个本征振动的平均能量应该是多少。按照经典的统计力学可以得到能量均分定理, 它告诉我们, 一个质点的平均动能可以按此质点运动的自由度 f 来考虑, 每一个自由度都有着数值相同的平均动能 $\frac{1}{2} kT$, 由于我们所考虑的是线谐振子, 所以它的平均势能等于其平均动能。所以对每一自由度应给予能量 $\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT$, 即

$$E_\nu = kT \quad (3-5)$$

将(3-5)乘(3-4)式, 就可表示为

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu$$

这就是瑞利-琴斯公式, 它表示在单位体积内, 在频率间隔 ν 和 $\nu+d\nu$ 间的辐射能量等于该频率间隔内的本征振动数乘以每个振动的平均能量。

瑞利-琴斯公式在 λ 很大时和实验测得的曲线(图 3-1)相符, 但在 λ 很小时, 却和实验曲线不符, 因为根据(3-1)和(3-2)式当 $\lambda \rightarrow 0$ 时, $E_\lambda \rightarrow \infty$, 而实验结果却是 $E_\lambda \rightarrow 0$ 。当波长很小时, 维恩(Wien)发现要用他推导的公式

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi k\beta}{c^3} e^{-\beta\nu} \nu^3 d\nu \quad (3-6)$$

上式中 k 为波尔兹曼常数 β 为常数。上式仅在 $\frac{\nu}{T} \geq 10^{11}$ 秒⁻¹·K⁻¹时适用。但这个公式的推导加进了人为的假定。

从经典物理的观点来看, 瑞利-琴斯公式的推导步骤是完全正确的, 但是所得结果却和实验事实不符。这一矛盾被当时的科学家们称为“在紫外区域的意外事件”。它深深动摇了经典物理学的基础。

2. 普朗克(Planck)的量子论——能量子的提出

普朗克仔细地研究了瑞利-琴斯的推导过程, 认为在单位体积内于频率间隔 ν 和 $\nu+d\nu$ 间的本征振动个数的表示式, 亦即公式(3-4)不应该有问题, 因为它只是根据驻波的性质得来(虽然我们在推导过程中用了正立方体的容器, 但若用三边不等长的立方容器, 得到的结果仍然相同, 这说明(3-4)式是一个极为普遍的公式, 和容器的形状无关), 但他认为唯一可以怀疑的是公式(3-5), 也就是平均能量的表示公式。它是根据经典力学得来的, 其中假定振子的能量是

连续变化的,如果采取能量不连续的概念,就会得到不同于(3-5)公式的平均能量表示公式。于是普朗克摆脱了传统的观念,大胆地假定振子的能量只能采取某一最小的能量单位 ϵ_0 的整数倍的那些数值。他称 ϵ_0 为“能的量子”,并假定它和振子的频率 ν 成正比,即

$$\epsilon_0 \propto \nu \quad \text{或} \quad \epsilon_0 = h\nu \quad (3-7)$$

(3-7)式中的 h 是一比例常数,我们现在称它为普朗克常数,它的数值是 $h = 6.624 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。

因此频率为 ν 的振子的能量可以等于 $0h\nu, 1h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ 等(n 为任意整数),但不能等于例如 $1.35h\nu$ 那样的数值。当振子因辐射而减低它的能量时,也只能跳跃式的减低,例如从 $4h\nu$ 跳到 $3h\nu$, 而不能从 $4h\nu$ 经过 $3.9h\nu, 3.8h\nu$ 等中间数值连续地减低到 $3h\nu$, 因为振子的能量是跳跃式的减低的,所以放出的辐射能量也一定是 $h\nu$ 的整数倍。现在我们来计算频率为 ν 的本征振动的平均能量,它们出现的概率之比按波尔兹曼公布公式应该等于

$$1; e^{-h\nu/kT}; e^{-2h\nu/kT}; \dots; e^{-nh\nu/kT}$$

因此频率为 ν 的本征振动的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3-8)$$

上式的证明并不困难,因为

$$-\frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{kT}\right)} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} \quad (3-9)$$

所以,如果 $\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}$ 求得,则 $\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT}$ 就不难求得,但是显而易见

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = \frac{e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3-10)$$

将(3-10)式代入(3-9)式,即得

$$\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/kT} = \frac{h\nu e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (3-11)$$

将(3-10)和(3-11)式分别代入(3-8)式左边即得(3-8)式。将在单位体积内于频率间隔 ν 和 $\nu + d\nu$ 间的本征振动的个数乘以每个振动的平均能量,即将(3-4)式和(3-8)式相乘

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (3-12)$$

这就是由普朗克推导得来的黑体辐射公式。

按照普朗克公式当 λ 很大时,即 ν 很小时,

$$e^{h\nu/kT} - 1 \doteq \frac{h\nu}{kT}$$

所以(3-12)式可化为

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu$$

这就是瑞利-琴斯公式。当 λ 很小, ν 很大时,即 $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ 时,

$$e^{h\nu/kT} - 1 \approx e^{h\nu/kT}$$

所以(3-12)可化为

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 e^{-h\nu/kT} d\nu \quad (3-13)$$

这就是维恩公式。

普朗克公式完全符合图 3-1 所示的实验曲线, 并圆满地解释了过去所提出来的各个黑体辐射定律。但是当时许多学者对普朗克的大胆假定还是抱着怀疑的态度。直到量子理论陆续解释了许多经典物理所无法说明的现象, 才逐渐为人们所接受。

二、光电效应和光子的提出

上面介绍了普朗克是怎样提出能量子的假定的。下面我们可以看到, 通过光电效应的实验, 爱因斯坦又是如何提出光子概念的。

光电效应是赫芝在 1887 年发现的。在用共振器研究电磁波时, 他注意到如共振器的电极受光照射; 火花就较易发生, 以后斯托列托夫、密立根等对这个现象进行了详细实验研究。

将两片电极封在高真空中, 两端加以电压。如用光照射在阴极上就生电流。如果光照在

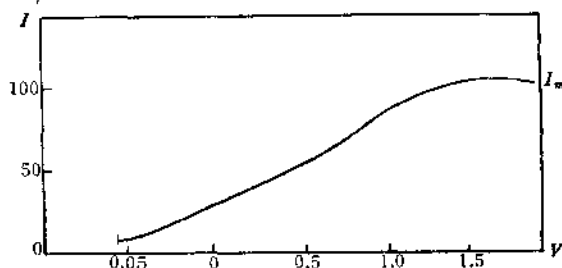


图 3-4 用波长为 2302 Å 照射 Zn 所得光电流和两极间电位差的曲线

阳极上, 则不发生电流。这一现象表明, 光照在电极上时, 使金属中的电子获得能量脱出金属, 因而发生电流。这样发射的电子称为光电子。当阴极受照射时, 光电子受电场加速, 向阳极运动而构成电流; 当阳极受照射时, 光电流被反向电场遏止。用固定强度和频率的光照射所得光电流和两极间电位差的实验曲线如图 3-4 所示。当 V 足够大时, 光电流达到饱和值 I_m ; 当 V

$\leq V_0$ 时, 光电流停止, 显然 I_m 与电子电荷绝对值 e 之比等于单位时间内从阴极脱出的电子数。关于电位差 $-V_0$ 可以这样来解释: 电子脱出金属后有初速 v_0 和初动能 $\frac{1}{2}mv_0^2$ 。如果反向电场的电位差超过 V_0 , 由于

$$eV_0 = \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (3-14)$$

则电子就不能达到阳极。 V_0 称为截止电位。由此可知, I_m 和 V_0 可以决定单位时间内脱出的光电子数和它们的初速。总结实验结果可以得知:

(1) 由光电效应产生的电流与光的强度成正比。

(2) 对于一定的金属表面, 有一固定的频率 ν_0 , 称为该金属的临阈频率, 如入射光的频率大于 ν_0 则有电子射出, 小于 ν_0 无论光的强度多大, 或照射时间多久, 都不能使电子自金属表面逸出。(Cs 的 $\nu_0 = 4.5 \times 10^{14}$ 秒⁻¹, Pt 的 $\nu_0 = 1.5 \times 10^{15}$ 秒⁻¹)

(3) 由光电效应产生的电子 (即所谓光电子) 的动能以直线关系随光的频率增大而增加, 而与光的强度毫无关系。

乍一看光电效应是不难解释的。众所周知,金属内有自由电子,通常它们是被禁闭在金属内部的,因为金属内的电位高于其表面外的电位(电子在金属内的势能低于它在表面外的势能),没有足够的动能,电子就不能克服这一电位差而脱离金属,光照在金属上时,电子就有可能从光波获得能量而脱出。

然而应用经典电磁理论却得出与上述主要实验结果完全相反的结论。按照光的经典电磁理论,光波连续输送能量到金属表面,电子连续地从光波吸收到能量。假定金属表面附近的电子在外加周期性电场作用下作强迫运动,那末电子吸收的功率将与外力振幅的平方,即与光强成正比,而与频率无关。光的强度愈大,则能量愈大,所产生的光电子的动能也应该愈大。但实验的结果,却和这些推论完全不符。因此运用经典物理来解释光电效应也遇到了严重的困难。

1905 年爱因斯坦(A. Einstein)根据普朗克关于能量子的思想提出了光子的假定,他认为:任何光波的能量只能是一个最小单位的整数倍,频率为 ν 的光波的最小能量单位为 $h\nu$, 这里的 h 就是普朗克常数。

按照这个假定,在光的照射下,金属电子或者不吸收能量或者吸收一份 $h\nu$ 而脱出金属(电子吸收一份 $h\nu$ 后,保持面不损失掉,亦不脱出金属,在相当时间后,再吸收一份的可能性是非常小的)。除了作必要的脱出功 W 来克服金属内外的电位差之外,其余的成为脱出后的初动能:

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = h\nu - W \quad (3-15)$$

爱因斯坦的上述关系式非常简单明了,但是过了十年之后在 1916 年才由密立根(Millikan)加以验证。他把汞灯分出的不同波长的光作为光源照射到锂金属上,得到的截止电位和频率的关系如图 3-5 所示。

联系(3-14)和(3-15)式即得

$$eV_0 = h\nu - W \quad (3-16)$$

将 V_0 对 ν 作图即得图(3-5),这是一条直线,其斜率为 h/e , 对不同金属的测量结果表明 $V_0-\nu$ 直线的斜率为不变常数,由此可求得 h ,

$$h = 6.58 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}$$

密立根的实验完全证明了爱因斯坦关系式的准确性,也是求算 h 的一种方法。值得指出的是在普朗克公式中也可求出 h , 但当时求得的数值为 $h = 6.558 \times 10^{-27}$ 尔格·秒。精确的 h 数值是利用伦琴射线连续谱的短波极限的方法求得的,它的数值为 $h = 6.626 \times 10^{-27}$ 尔格·秒(国际制的 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦·秒)。

光电效应充分说明了光的粒子本性,事实上,现代生活中许多现象都与光电效应分不开,为什么照相底片会感光?就是因为光量子打击到 AgBr 分子上,给了 AgBr 以 $h\nu$ 的能量而使它分解。但是 AgBr 分子的分解需要有一定的最小能量值,如果辐射的能量小于 10^{-12} 尔格,那末就不能发生反应。当然 AgBr 光化反应的进行比有些光化反应容易进行得多。下面列出

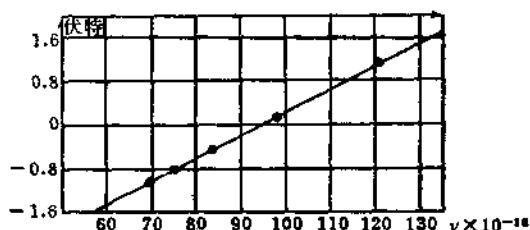


图 3-5 光量子的频率和逸出的电子的能量间的关系

波尔在 1913 年根据普朗克的量子论, 爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型, 提出了关于原子结构的三个假定:

(1) 电子围绕原子核旋转, 作圆形轨道, 在一定轨道上运动的电子具有一定的能量, 称为“稳定状态”(简称定态)。在定态的原子并不辐射能量, 原子可有许多定态, 其中能量最低的称为基态, 其它为激发态。

(2) 原子可以由某一定态跳到另一定态, 在此过程中放出或吸收辐射, 其频率 ν 则由下式决定:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (3-19)$$

在(3-19)式中 $E_2 > E_1$, 如 E_1 为起始态的能量则放出辐射, 如 E_2 为终结态的能量则吸收辐射。上式称为波尔频率公式, 显然(3-19)式的提出是受了爱因斯坦光子学说的影响, 它说明当原子由某一定态跳到另一能量较低的定态, 就放出一个光子, 光子的能量 $h\nu$ 就等于原子能量的降低值; 反过来, 当原子吸收一个具有合适能量的光子, 它就由能量较低的定态跳到能量较高的定态, 能量的增加就等于被吸收光子的能量。

(3) 原子的各种可能存在的定态有一限制, 即电子的轨道运动的角动量 P_ϕ 必须等于 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍, 用公式表示即

$$P_\phi = \frac{n\hbar}{2\pi} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (3-20)$$

上式称为波尔的量子化规则, n 称为量子数。

从上述假定出发, 波尔计算了氢原子的各个定态的轨道半径和能量并圆满地解释了实验得到的(3-18)式。

氢原子或类氢离子(例如 He^+ , Li^{2+} 等)是由原子核和核外的一个电子所组成, 若忽略核内的运动, 则它们就是两个质点所组成的力学体系。根据(2-8)和(2-25)式, 该力学体系的拉格朗日函数为

$$L = \frac{m}{2} (\dot{X}_1^2 + \dot{X}_2^2 + \dot{X}_3^2) + \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + \frac{Ze^2}{r} \quad (3-21)$$

式中的 e 为电子所带电荷的绝对值, m 为电子的质量, μ 为折合质量, 它定义为

$$\mu = \frac{mM_0}{m+M_0} = m \left(1 - \frac{m}{M_0} \right) \quad (3-22)$$

式中的 m 为电子的质量, M_0 为原子核的质量。(3-21)式中的 X_1, X_2, X_3 为原子重心的坐标, r, θ, ϕ 为两个质点的相对坐标, 亦即电子以原子核为原点的球坐标, Z 为原子核所带的正电荷, 对 H 来讲, $Z=1$, 对 He^+ 来讲, $Z=2$ 等。由于原子的质量基本上集中于原子核, X_1, X_2 和 X_3 也就十分接近于原子核的笛卡儿坐标, 由(3-21)式容易看出原子重心是以等速运动前进, 这代表整个原子的平移部分, 因为平移能量远比原子内部能量的数值(指绝对值)为小, 同时平移能量的改变在光谱上得不到反映, 所以这里不多加讨论。除去平移部分, 氢原子或类氢离子的拉格朗日函数为

$$L = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + \frac{Ze^2}{r} \quad (3-23)$$

因为这是向心力场的运动(库仑力场是向心力场的一个特例),对于向心力场来说,运动始终局限在一个平面中,所以我们可以选择 xy 平面作为运动平面。如果我们这样选择运动平面的话, $\theta = 90^\circ$, $\dot{\theta} = 0$, (3-23)式就简化为

$$L = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) + \frac{Ze^2}{r}$$

应用拉格朗日方程式,就可得到下列结果(见上一章第二节例1):

$$\mu \ddot{r} - \mu r \dot{\phi}^2 + \frac{Ze^2}{r^3} = 0 \quad (3-24)$$

$$\mu r^2 \dot{\phi} = P_\phi \quad (3-25)$$

P_ϕ 为常数,说明运动的角动量有固定的数值,这是向心力场运动中的一个共同结果。

波尔将(3-24)式更为化简,根据他的理论中的第一条假定,他只考虑圆形运动轨道。对于圆形运动轨道来讲, r 是圆的半径,它有固定的数值,不随时间改变,因此(3-24)式可化简为

$$\mu r \dot{\phi}^2 = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (3-26)$$

因为

$$\mu r^2 \dot{\phi} = P_\phi \quad (3-27)$$

利用上面两式可以解出 r 和 $\dot{\phi}$, 分别为

$$r = \frac{P_\phi^2}{\mu Ze^2} \quad (3-28)$$

$$\dot{\phi} = \frac{\mu Ze^2}{P_\phi^3} \quad (3-29)$$

氢原子或类氢离子的能量(整个原子的平移能量已经略去)为

$$E = \frac{\mu}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) - \frac{Ze^2}{r} \quad (3-30)$$

对于圆形运动轨道, $\dot{r} = 0$, 并将 r 和 $\dot{\phi}$ 的数值代入, 亦即将(3-28)式和(3-29)两式代入, 得到 E 的数值为

$$E = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2 P_\phi^2} \quad (3-31)$$

(3-28)、(3-29)、(3-31)式分别代表圆形运动轨道的半径, 圆形运动的角速度和原子的能量的表示公式, 它们都是 P_ϕ 的函数, 当 P_ϕ 有某一固定数值, 它们的数值也就立刻确定。根据经典力学, P_ϕ 可以为任何数值, r 、 $\dot{\phi}$ 和 E 也就可以等于任何数值(当然 r 始终为正数, E 始终为负数, $\dot{\phi}$ 可正可负, 看角动量的方向和运动平面的方向是否采取一致而定), 这说明圆半径、角速度和原子能量是可以连续变化的。如果原子能量可以连续变化, 就不能解释氢原子光谱的实验观察结果, 因此波尔提出假定, 认为角动量 P_ϕ 是量子化的, 也就是波尔理论第(3)条假定, 用公式表示:

$$P_\phi = \frac{n\hbar}{2\pi} \quad (n=1, 2, \dots) \quad (3-32)$$

将(3-32)式代入(3-28)、(3-29)和(3-31)式, 得到

$$r = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \mu Ze^2} n^2 \quad (3-33)$$

$$\omega = \phi = \frac{8\pi^2\mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (3-34)$$

$$E = -\frac{2\pi^2\mu Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (3-35)$$

对于氢原子而言, $Z=1$, (3-33)式简化为

$$r = a_0 n^2 \quad (n=1, 2, \dots) \quad (3-36)$$

式中 $a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2\mu e^2} = 0.529 \text{ \AA}$, 为氢原子的最小圆形轨道的半径, 通常称为波尔半径。由(3-36)式可知, 相当于量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 的轨道半径等于 $a_0, 4a_0, 9a_0$ 等。由(3-35)式得到氢原子的能量表示式为

$$E = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{n^2 \hbar^2} = -R \frac{1}{n^2} \quad (3-37)$$

在上式中,

$$R = \frac{2\pi^2\mu e^4}{\hbar^2} = 13.6 \text{ 电子伏特}$$

由(3-37)式得知, 相当于量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ 的定态的能量为 $-R, -\frac{R}{4}, -\frac{R}{9}$ 等。

当原子在定态 n_1 和 $n_2 (n_2 > n_1)$ 之间跃迁时放出或吸收的辐射频率由(3-19)式决定。

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

所以辐射的波数为

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{hc} = \frac{R}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad (3-38)$$

与实验结果(3-18)式相比较, 得知里德堡常数应该等于

$$\tilde{R} = \frac{R}{hc} = \frac{2\pi^2\mu e^4}{h^3 c} = 109737 \text{ 厘米}^{-1} \quad (3-39)$$

将基本常数 μ, e, \hbar, c 等的数值代入(3-39)式, 就可计算里德堡常数, 计算得到的结果和实验值 $109677.581 \text{ 厘米}^{-1}$ 基本相符。

从波尔理论还可预测有跳跃到量子数 $n=1$ 的定态的光谱线存在。1915年赖曼在紫外区域发现了这一线系。

波尔理论还可以解释类氢离子的光谱。对于类氢离子, 根据(3-35)式, 能量等于

$$E = -R \frac{Z^2}{n^2}$$

因此光谱线的一般公式为

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad (3-40)$$

根据(3-22)和(3-39)式, 里德堡常数的表示式为

$$\tilde{R} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(1 - \frac{m}{M_0}\right) = 109737 \left(1 - \frac{m}{M_0}\right) \quad (3-41)$$

(3-41)式中的 m 为电子的质量, M_0 为原子核的质量, 由于氢原子和不同的类氢离子有着不同的原子核的质量, 因此它们各自的里德堡常数的数值也就稍有不同。例如对于 H, He^+ 和 Li^{2+} , 它们的里德堡常数分别由(3-41)式计算, 得到

$$\tilde{R}_{\text{H}} = 109737 \left(1 - \frac{1}{1836}\right) = 109677 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\tilde{R}_{\text{He}^+} = 109737 \left(1 - \frac{1}{4 \times 1836}\right) = 109722 \text{ 厘米}^{-1}$$

$$\tilde{R}_{\text{Li}^{2+}} = 109737 \left(1 - \frac{1}{7 \times 1836}\right) = 109729 \text{ 厘米}^{-1}$$

这些数值和实验结果 $\tilde{R}_{\text{H}} = 109677.581 \text{ 厘米}^{-1}$, $\tilde{R}_{\text{He}^+} = 109722.263 \text{ 厘米}^{-1}$, $\tilde{R}_{\text{Li}^{2+}} = 109728.722 \text{ 厘米}^{-1}$ 极为一致。

习 题

1. 用波长为 2790\AA 和 2450\AA 的光照射某种金属的表面, 截止电位分别等于 0.66 伏与 1.26 伏。设电子电荷及光速均为已知, 试确定普朗克常数的数值和此金属的脱出功。
2. 试计算一个电子在发射出可见光 ($7500 \sim 4000\text{\AA}$) 时, 能量的跃迁情况。
3. 设有一电子围绕带有电荷 Ze 的原子核作圆周运动。试证明当惯性离心力恰好为向心力 $\frac{Ze^2}{r^2}$ 所平衡时, 此体系的总能量等于势能 $-\frac{Ze^2}{r}$ 的一半, 并计算当角动量等于 $n\hbar/2\pi$ ($n=1, 2, \dots$) 时定态的能量值。
4. 在分解 Cl_2 成为原子时, 需要 2.48 eV. 问使 Cl_2 光分解时所需光的最长的波长是多少?
5. 试用计算方法来比较重氢(原子量近似地为 2.0136)与氢的巴尔麦线系的头上四条谱线的频率。
6. 钠金属的脱出功是 2.3 eV., 试计算用汞的 2537\AA 照射钠时, 它发射出来的光电子的动能是多少?

参 考 书

1. Sin-Itiro Tomonaga, Quantum Mechanics (1962).
2. G. Heber and G. Weber, Fundamentals of Modern Quantum Physics (1959).
3. 原子物理与量子力学, 蔡建华编(1962)。
4. 物质结构, 徐光宪编著(1960)。
5. 原子物理学概论, 三村刚昂, 肋川己之七著, 余潜修译(1949)。
6. M. Karplus and R.N. Porter, Atoms & Molecules; An Introduction For Students of Physical Chemistry (1970).

第四章 量子力学的基本理论

为了使读者能够较顺利地掌握量子力学的基本方法,在正式讨论本章内容以前,我们拟对在以后讲到的有关数学问题作一些扼要的说明。

一、数学预备知识

1. 算符

所谓算符就是一种运算符号,它可以使一个函数变为另一个函数。例如 $\frac{d}{dx}$ 就是一个算符。当将这个算符作用到 x^2 上去时就得到 $\frac{d}{dx}(x^2) = 2x$, 通常我们可用 $\left[\frac{d}{dx}\right]u(x) = u'(x)$ 来表示 $\frac{d}{dx}$ 对任意函数的作用。而 $u'(x)$ 就是 $u(x)$ 对 x 求导数的结果。

再来看算符 $[x]$, 当将 $[x]$ 作用到 $u(x)$ 上去时,则可以写成

$$[x]u(x) = xu(x)$$

同样算符 $[c]$ 作用到 $u(x)$ 上去时,则得到

$$[c]u(x) = cu(x)$$

这里必须注意不要将算符 $\frac{d}{dx}$, $[x]$, $[c]$ 与原来的函数和数字混淆起来。 $\frac{d}{dx}$ 能容易看清,但 x 和 c 则容易混淆。初学者必须习惯量子力学中算符作用在函数和数字上或算符作用在算符和函数与数字上的这种表示方法。

上述的 $\frac{d}{dx}$ 称为对 x 的微分算符, x 称为乘上 x , c 也称为乘上 c 的算符,除以上这些算符外还有许多算符,如积分,乘方,开平方等。

假如任意两个算符 α 和 β (有时也常用 F , G 等字母表示算符)分别地作用在函数 u 上,然后把结果相加,即

$$\alpha u + \beta u$$

通常可表示为

$$(\alpha + \beta)u$$

因此 $\left[\frac{d}{dx}\right]u(x) + xu(x)$ 即 $\frac{d}{dx}$ 和 x 分别作用在 $u(x)$ 上时它们的和可以写成

$$\left[\frac{d}{dx} + x\right]u(x)$$

另一点须要注意的是:算符运算的次序是很重要的,如果我们首先用 α 作用在 u 上,得到一个结果 αu 然后再用 β 作用在上面,则最后结果可写为 $\beta(\alpha u)$ 。通常将连续作用表示为 $\beta\alpha u$, 这意味着先将 α 作用在 u 上,然后将 β 再作用在此结果上。例如,若我们先用 x 作用在 $u(x)$ 上得到 $xu(x)$ 然后再用 $\frac{d}{dx}$ 作用上去,最后的结果则得到 $\frac{d}{dx}xu(x)$ 。如果我们首先将 $\frac{d}{dx}$ 作

用在 $u(x)$ 上然后再将 x 作用上去, 则最后可得 $x \frac{d}{dx} u(x)$, 因为

$$\frac{d}{dx} xu(x) = x \frac{d}{dx} u(x) + u(x)$$

因此 $\frac{d}{dx} xu(x) \neq x \frac{d}{dx} u(x)$ (除非 $u(x) = 0$)

将上述概念扩展到两个以上算符时, 就可将 $\gamma\beta\alpha u$ 写成 $\gamma[\beta(\alpha u)]$, $\delta\gamma\beta\alpha u$ 写成 $\delta\{\gamma[\beta(\alpha u)]\}$, 如果是一个同样的算符连续作用几次, 那末可写成指数的形式, 例如对于 $\alpha\beta\beta\alpha\alpha\beta\alpha u$ 可以写成 $\alpha\beta^2\alpha^3\beta\alpha u$ 。

(1) 算符代数 在研究所给出的一类算符时, 我们可以从两方面来进行, 其一是研究算符作用在不同函数上的结果, 另一方面是研究这些算符之间的一定关系。后一方面就是算符代数所要讨论的范畴。如果 α 和 β 两个算符满足下式

$$\alpha u = \beta u$$

上式若对任何 u 都成立的话, 则 α 与 β 可定义为相等, 我们就可表示为

$$\alpha = \beta$$

如果两个算符 α 和 β 都能作用在 $u(x)$ 上但 $\alpha u \neq \beta u$, 则 α 与 β 为不相等。若

$$\gamma u = \alpha u + \beta u$$

对于任何 u 都成立, 则 γ 可定义为 α 与 β 之和, 即

$$\gamma = \alpha + \beta$$

如果 α , β 和 γ 对于任何 u 都有

$$\gamma u = \alpha\beta u$$

则

$$\gamma = \alpha\beta$$

我们称之为 γ 是 α 和 β 的乘积, 但注意 γ 不是 $\beta\alpha$ 的乘积, 因为 $\beta\alpha \neq \alpha\beta$, 从上面讨论过的

$$\frac{d}{dx} x \neq x \frac{d}{dx}$$

可以明显看出。

凡先后次序不能颠倒的算符, 称为不可对易算符。上述的微分算符 $\left(\frac{d}{dx}\right)$ 与 x 是不可对易算符。如果对于 α 和 β 两个算符, $\alpha\beta = \beta\alpha$, 我们就称之为 α 与 β 为可对易算符。若是可对易的算符, 则算符方程左右两边再用算符作用上去, 两边仍旧相等, 但是在相乘算符时必须非常小心。例如, 如果 $\alpha = \beta$, 则 $\gamma\alpha = \gamma\beta$, 并且有 $\alpha\gamma = \beta\gamma$, 但是 $\alpha\gamma$ 不一定等于 $\gamma\beta$, 同样 $\gamma\alpha$ 不一定等于 $\beta\gamma$ 。从 $\alpha = \beta$ 得到 $\gamma\alpha = \gamma\beta$ 称为从左边乘上 γ , 从 $\alpha = \beta$ 得到 $\alpha\gamma = \beta\gamma$ 称为从右边乘上 γ 。

(2) 对易子 $\alpha\beta - \beta\alpha$ 称为 α 与 β 算符的对易子, 有时候对易子可以用很简单的形式表示出来, 例如: $\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx}$ 是 $\frac{d}{dx}$ 与 x 的对易子, 可写成

$$\frac{d}{dx} xu(x) = \left(x \frac{d}{dx} + 1\right)u(x)$$

因为上式对任何的 $u(x)$ 都可以满足, 因此就有

$$\frac{d}{dx} x = x \frac{d}{dx} + 1$$

也就是

$$\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} = 1$$

因此 $\frac{d}{dx}$ 和 x 的对易子是个单位算符。类似的方法可以求得 x 和 $\frac{d}{dx}$ 的对易子为 -1 。

(3) 线性算符 一个算符 α 如果对任何函数 u 和 v 都有

$$\alpha(u+v) = \alpha u + \alpha v$$

则称此算符为线性算符。并且对任意常数 c 有

$$\alpha c = c\alpha$$

前面讨论过的算符都是一些线性算符的例子, 在量子力学中除非特别指明, 一般都是线性算符。

例 1 利用算符代数证明, 若 $FG - GF = 1$,

则

$$FG^2 - G^2F = 2G$$

解: 先在 $FG - GF = 1$ 的左边乘 G , 即得

$$GFG - G^2F = G$$

再从右边乘 G , 即得

$$FG^2 - GFG = G$$

两式相加即得

$$FG^2 - G^2F = 2G$$

(4) 本征函数和本征值 若 u 为一函数, F 为一算符, 当 F 作用在 u 上时即

$$Fu = \lambda u \quad (4-1)$$

其中 λ 为一数值, 则 u 称为算符的本征函数, λ 即为此本征函数的本征值。

例 2 若 $F = -\frac{d^2}{dx^2}$, $u = \cos 4x$

$$Fu = -\frac{d^2}{dx^2} \cos 4x = 16 \cos 4x$$

所以 $\cos 4x$ 是 F 的本征函数, 16 是 $\cos 4x$ 的本征值。

用同样方法可以证明 $\sin 3x$ 是 $-\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数, 其本征值为 9, e^{2x} 是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数, 其本征值是 2 等。

(5) 拉普拉斯 (Laplace) 算符 在量子力学中经常遇到的一种微分算符叫拉普拉斯算符, 在笛卡儿坐标中它可表示为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4-2)$$

在 $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$ 的球极坐标中可表示为:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4-3)$$

(6) 对称算符 对化学家来说这是非常重要的一类算符。设有一个 $u(x, y, z)$ 的函数若绕一定的轴 (z 轴) 旋转时, 其中相应的点也一定要移动。设绕 z 轴旋转 180° , 则可用

$$c_2(z)u(x, y, z) = u'(x, y, z)$$

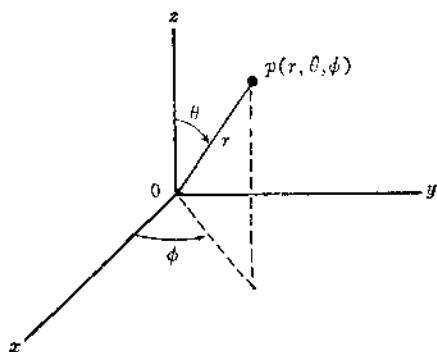


图 4-1

来表示, 其中 $c_2(z)$ 中的 c 表示旋转, 2 表示进行 360° 旋转时所需要的次数。 $c_2(z)$ 表示绕 z 轴旋转 180° , 容易想象这种旋转相当于将 $u(x, y, z)$ 中的 x 换成 $-x$, y 换成 $-y$, z 不变, 即

$$c_2(z)u(x, y, z) = u(-x, -y, z)$$

除掉旋转以外, 还有反映, 倒反, 旋转反映等。反映的算符用 σ_{xy} , 它表示在 xy 平面上的反映 (相当于照镜子时物与象的关系), 因此就有

$$\sigma_{xy}u(x, y, z) = u(x, y, -z)$$

倒反常用 i 表示。倒反时, 有一点不动, 即原点, 物体在此原点两边可点联起来时, 其中心都通过 i , 正如照相机照像时物与相的关系, 即

$$iu(x, y, z) = u(-x, -y, -z)$$

例 3 证明 $s_2(z)u(x, y, z) = iu(x, y, z)$

$$(\text{其中 } s_2(z) = \sigma_{xy}c_2(z))$$

据题意得知

$$s_2(z)u(x, y, z) = \sigma_{xy}c_2u(x, y, z)$$

$$\therefore c_2(z)u(x, y, z) = u(-x, -y, z)$$

$$\therefore \sigma_{xy}c_2(z)u(x, y, z) = \sigma_{xy}u(-x, -y, z)$$

根据反映定义得知

$$\sigma_{xy}u(-x, -y, z) = u(-x, -y, -z)$$

又根据倒反定义得知

$$iu(x, y, z) = u(-x, -y, -z)$$

$$\therefore s_2(z)u(x, y, z) = iu(x, y, z)$$

2. 复数

$\sqrt{-1}$ 通常称为虚数, 可用 i 表示, 下列数则称为复数,

$$z = x + iy$$

其中 x 和 y 是实数, 复数 z 的共轭复数为

$$z^* = x - iy$$

当复数与其共轭复数相乘时, 则为实数, 即

$$zz^* = x^2 + y^2$$

$|z| = \sqrt{zz^*}$ 为 z 的绝对值, 通常总是正的实数。

任何一个复数都可以用复平面上一点来表示, 如图 4-2 所示, 其中 $z_1 = x_1 + iy_1$ 就相应于点 (x_1, y_1) 。

复数的加减规则和平面向量的加减规则是一致的。若

$$z_1 = x_1 + iy_1, z_2 = x_2 + iy_2$$

则

$$z_1 + z_2 = (x_1 + x_2) + i(y_1 + y_2)$$

$$z_1 - z_2 = (x_1 - x_2) + i(y_1 - y_2)$$

两个复数只有当它们的实数部分和虚数部分分别相等时, 这两个

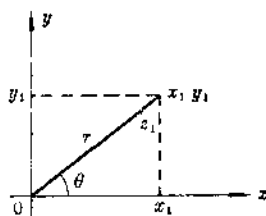


图 4-2

复数才相等。

两个复数相乘可以按代数式 $(a+bi)(c+di)$ 的乘法规则来进行, 只要把 i^2 换成实数 -1 就可以。如果

$$\begin{aligned}(a+bi)(c+di) &= ac+adi+bc i+bd i^2=ac+adi+bc i-bd \\ &= (ac-bd) + (ad+bc)i\end{aligned}\quad (4-4)$$

两个复数相除, 可以先把它写成分式形式, 然后分子、分母同乘以分母的共轭复数, 转化为相乘的运算再化简, 如 $(a+bi) \div (c+di)$ 可写成

$$\begin{aligned}\frac{(a+bi)}{(c+di)} \quad (\text{注意 } c, d \text{ 不能同时为零}) \\ \frac{a+bi}{c+di} = \frac{(a+bi)(c-di)}{(c+di)(c-di)} = \frac{(ac+bd) + (bc-ad)i}{c^2+d^2} = \frac{ac+bd}{c^2+d^2} + \frac{bc-ad}{c^2+d^2}i\end{aligned}$$

复数不一定用笛卡儿坐标 x, y 来表示, 也可用极坐标 r, θ 来表示, 因为

$$z = x + iy = r \cos \theta + ir \sin \theta = r(\cos \theta + i \sin \theta)$$

因为

$$\begin{aligned}e^x &= 1 + x + (x^2/2!) + (x^3/3!) + \cdots \\ \sin x &= x - (x^3/3!) + (x^5/5!) - \cdots \\ \cos x &= 1 - (x^2/2!) + (x^4/4!) - \cdots\end{aligned}$$

若将 x 写成 $x = i\theta$, 并且记住 $i^2 = -1, i^3 = -i, i^4 = 1$ 等, 则

$$\begin{aligned}e^{i\theta} &= 1 + i\theta - \theta^2/2! - i\theta^3/3! + \theta^4/4! + i\theta^5/5! - \theta^6/6! - \cdots \\ &= (1 - \theta^2/2! + \theta^4/4! - \cdots) + i(\theta - \theta^3/3! + \theta^5/5! - \cdots) \\ &= \cos \theta + i \sin \theta\end{aligned}\quad (4-5)$$

因此

$$z = re^{i\theta}$$

$$z^* = re^{-i\theta}$$

而

$$zz^* = r^2 e^{i\theta-i\theta} = r^2, \quad \text{即 } r = |z|$$

r 称为复数的模, θ 称为幅角。容易证明

$$(\cos \theta + i \sin \theta)^n = \cos n\theta + i \sin n\theta \quad (n \text{ 为整数})$$

3. 矢量

数学、力学、近代物理学和其他科学中所讨论的量可以分为两类, 一类仅由其数值的大小所决定(例如, 质量, 体积, 时间, 波长, 温度, 熵等)。另一类仅知道其大小还不够还必须知道它的方向(例如, 力, 速度, 浓度, 梯度, 通过物体的热流等)。第一类称为标量, 第二类称为矢量, 矢量通常用箭头(或粗体字)表示, 它的长度等于其大小, 而箭头的方向就是矢量的方向。

如果矢量的长度等于一单位, 则这样的矢量叫做单位矢量。若用与矢量 \mathbf{A} 方向相同的单位矢量 \mathbf{a} 来表示, 则

$$\mathbf{A} = |\mathbf{A}| \cdot \mathbf{a}$$

其中 $|\mathbf{A}|$ 是一个标量, 它表示出矢量 \mathbf{A} 的大小。

(1) 矢量的分解 任何矢量都可分解成三个分矢量, 如果定义 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 为三个互相垂直的沿 x, y, z 轴的单位矢量, 则任何矢量都可写作(见图 4-3),

$$\mathbf{B} = B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}$$

其中量 B_x , B_y 和 B_z 表明了 \mathbf{B} 的沿 \mathbf{i} , \mathbf{j} 和 \mathbf{k} 方向的分矢量大小。它们是矢量 \mathbf{B} 在坐标轴上的投影。

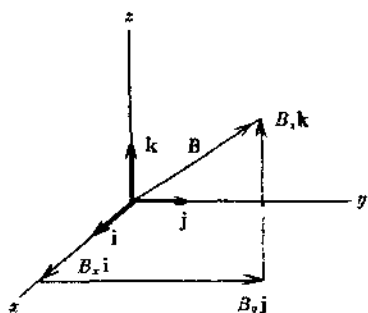


图 4-3 矢量分解成沿 x , y 和 z 轴的分矢量

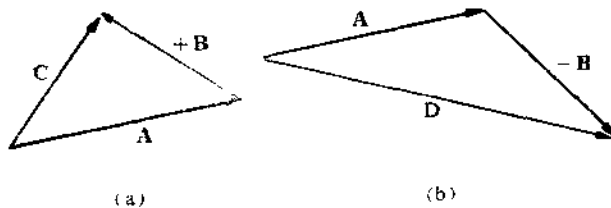


图 4-4 矢量的相加和相减

(2) 矢量加法 矢量的加法可以用图解法或解析法来求得。若考虑

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{C}$$

在图解法中, \mathbf{B} 的末尾可放在 \mathbf{A} 的首端, 于是 \mathbf{C} 就是从 \mathbf{A} 的末端开始, 并且在 \mathbf{B} 的首端结束的一个矢量(见图 4-4(a))。

如果矢量 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 写成分矢量的形式, 则矢量相加就可用解析法来求得, 因而

$$\mathbf{A} = A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{B} = B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}$$

于是就有

$$\mathbf{C} = (A_x + B_x) \mathbf{i} + (A_y + B_y) \mathbf{j} + (A_z + B_z) \mathbf{k}$$

(3) 矢量的减法 矢量相减时, 可以用矢量加上一个相当的负矢量来表示, 例如 $\mathbf{A} - \mathbf{B}$ 就相当于矢量 \mathbf{A} 加上一个负的 \mathbf{B} 矢量。因此就可得到 $\mathbf{A} - \mathbf{B} = \mathbf{D}$ (见图 4-4(b))。

(4) 矢量的乘法 有二类不同的矢量乘法

(i) 矢量的标积 两个矢量的标积是它们的长度与它们间的夹角的余弦的乘积, 可以写作

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}| |\mathbf{B}| \cos \theta \quad (4-6)$$

其中 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 各表示 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的大小, 而 θ 是 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 间的夹角。对于标积有一个简单的几何解释, 它等于 \mathbf{A} 的长度乘上 \mathbf{B} 在 \mathbf{A} 上投影的长度(当然反过来也对)。若两个矢量互相垂直, 则

$$\cos \theta = \cos 90^\circ = 0$$

所以 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$ 也可以倒过来说, 如果 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$, 则 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 互相垂直, 我们称为互相正交, 容易证明

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$$

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

而

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = (A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}) \cdot (B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}) = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \quad (4-7)$$

在外力 \mathbf{F} 的作用下, 物体的位移为 \mathbf{S} , 则 \mathbf{F} 所完成的功就是标积的一个例子。因为 \mathbf{F} 和 \mathbf{S} 都是矢量, 若它们的夹角为 θ , 则功可表示为

$$W = (|\mathbf{F}| \cos \theta) |\mathbf{S}| = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S}$$

(ii) 矢积 矢量 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的矢积, 即由下式定义的矢量:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = |\mathbf{A}| |\mathbf{B}| \mathbf{n} \sin \theta \quad (4-8)$$

其中 θ 为 \mathbf{A} 与 \mathbf{B} 间的夹角, 而 \mathbf{n} 是单位矢量垂直于 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 。 \mathbf{A} , \mathbf{B} 和 \mathbf{n} 形成一个右手系 (“右手规则”) 可用来计算矢积, 可将右手手掌沿 \mathbf{A} 矢量放着, 则手指弯曲的方向就指向 \mathbf{B} , 而拇指所指的方向就是 \mathbf{n} 的方向 (见图 4-5)。

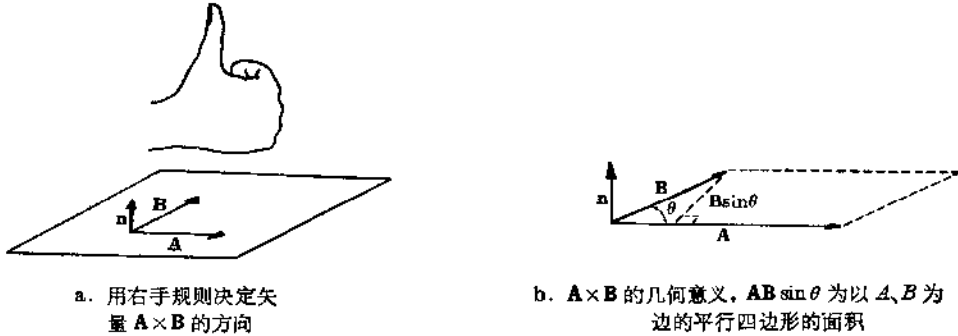


图 4-5

由此可见

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} \neq \mathbf{B} \times \mathbf{A}$$

而

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\mathbf{B} \times \mathbf{A}$$

所以矢量的矢积是不可对易的。

对于矢积的几何解释可以把它看作是一个垂直于矢量 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的矢量, 它的长度恰好等于由 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 组成的平行四边形的面积。容易证明

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \times \mathbf{i} &= \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = 0 \\ \mathbf{i} \times \mathbf{j} &= \mathbf{k} & \mathbf{j} \times \mathbf{i} &= -\mathbf{k} \\ \mathbf{j} \times \mathbf{k} &= \mathbf{i} & \mathbf{k} \times \mathbf{j} &= -\mathbf{i} \\ \mathbf{k} \times \mathbf{i} &= \mathbf{j} & \mathbf{i} \times \mathbf{k} &= -\mathbf{j} \end{aligned} \quad (4-9)$$

并且有

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \times \mathbf{B} &= (A_x \mathbf{i} + A_y \mathbf{j} + A_z \mathbf{k}) \times (B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k}) \\ &= A_x B_x \mathbf{i} \times \mathbf{i} + A_x B_y \mathbf{i} \times \mathbf{j} + A_x B_z \mathbf{i} \times \mathbf{k} \\ &\quad + A_y B_x \mathbf{j} \times \mathbf{i} + A_y B_y \mathbf{j} \times \mathbf{j} + A_y B_z \mathbf{j} \times \mathbf{k} \\ &\quad + A_z B_x \mathbf{k} \times \mathbf{i} + A_z B_y \mathbf{k} \times \mathbf{j} + A_z B_z \mathbf{k} \times \mathbf{k} \\ &= (A_y B_z - A_z B_y) \mathbf{i} + (A_z B_x - A_x B_z) \mathbf{j} \\ &\quad + (A_x B_y - A_y B_x) \mathbf{k} \end{aligned} \quad (4-10)$$

上式也可写成行列式的形式, 即

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \quad (4-11)$$

在经典力学中, 一个质点绕着固定点运动时所具有的角动量可作为矢积的一个例子。设质点的质量为 m , 并假定其运动时的速度为 \mathbf{v} (是一矢量), 若从固定点到此质点的距离为 \mathbf{r}

(也是一矢量), 则角动量 \mathbf{L} 就是一个垂直于 \mathbf{v} 和 \mathbf{r} 的矢量。即 \mathbf{r} , \mathbf{v} , \mathbf{L} 形成一个右手系。因为 $m\mathbf{v}$ 等于质点的线动量 \mathbf{P} , 所以角动就是线动量和 \mathbf{r} 的矢积

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = m\mathbf{r} \times \mathbf{v} \quad (4-12)$$

而角动量的大小就等于

$$|\mathbf{L}| = m|\mathbf{r}||\mathbf{v}|\sin\theta$$

4. 概率函数和平均值

假使用一支枪多次射击靶子, 那末就可得到如图 4-6 所示的图样, 设 N 为射击的次数, 而靶子上的点可以用二度空间坐标 (x, y) 来描述, 若 N 数值很大, 且射术不太高明, 则可设立一个函数 $f(x, y)$, 使

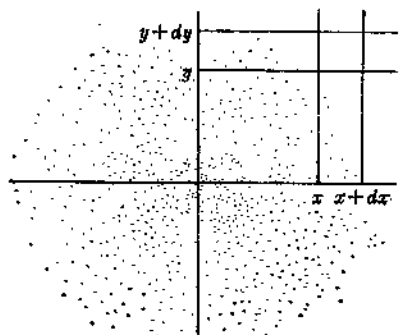


图 4-6

$$Nf(x, y)dx dy$$

等于射中靶子上在 x , 和 $x+dx$, y 和 $y+dy$ 间的长方形区域内的数目。而函数 $f(x, y)$ 就叫做概率分布(或概率函数)由于射击靶子的总数为 N , 所以

$$\begin{aligned} \iint_{\text{靶子}} Nf(x, y)dx dy &= N \\ \iint_{\text{靶子}} f(x, y)dx dy &= 1 \end{aligned} \quad (4-13)$$

若 $f(x, y)$ 如上式这样定义, 就称为归一化的概率分布。假定每次射中点 (x, y) 就得分 $g(x, y)$, 则进行 N 次射击时总的得分为

$$G = \iint Ngf dx dy$$

上述的积分区域是整个靶子。每一次射击的平均得分为

$$\bar{g} = \frac{G}{N} = \frac{\iint gf dx dy}{\iint f dx dy} \quad (4-14)$$

如果 f 已经是归一化的, 则

$$\bar{g} = \iint gf dx dy \quad (4-15)$$

将上式推广一下, 则得: 对于任何一个体系如果它的概率分布已经知道, 就可用类似上列的式子来求算它的任何性质的平均值(也称期望值)。

5. 函数的级数展开式

某些函数的集合有一种特殊的性质, 就是可以作为任何函数展开的基础。这些函数的集合在量子力学中扮演着非常重要的角色, 下面我们就来介绍一下两种类型的级数。

(1) 幂级数 泰勒-麦克劳林 (Taylor-Maclaurin) 级数是为大家所熟悉的。它是一个 $(x-x_0)$ 的无穷级数, 即

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n (x-x_0)^n$$

其中 x_0 是一个常数, n 是任意的自然数, a_n 是常系数它可表示为

$$a_n = (1/n!) \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_{x=x_0}$$

上述级数称为函数 $f(x)$ 在点 x_0 的泰勒级数, 在 $x_0=0$ 时就称为马克劳林级数。这一级数常可证明有时仅在一有限的 x 值区间内才是收敛的。例如函数 $1/(1-x)$ 在 $x_0=0$ 时只有在 $-1 < x < 1$ 的区间内才给出

$$1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

在此区间以外这个级数都是发散的。但是级数

$$e^x = 1 + x + (x^2/2!) + (x^3/3!) + \dots$$

$$\sin x = x - (x^3/3!) + (x^5/5!) - \dots$$

$$\cos x = 1 - (x^2/2!) + (x^4/4!) - \dots$$

却在 $-\infty < x < +\infty$ 的区间内成立, 许多函数在 x_0 为某些值时不能展开, 因为在这些点上它们的导数部分(或全部)为无穷大, 例如 $f(x) = x^{\frac{1}{2}}$ 在 $x_0=0$ 处就不能展开。

(2) 福里哀 (Fourier) 级数 福里哀在 1807 年提出了一个更为有用的级数展开式, 他证明在 $-\pi < x < \pi$ 的区间内几乎所有的函数都可展开成下列形式:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) \quad (4-16)$$

其中 a_n 和 b_n 都是常数(后面我们将给出它们的值)。一个函数如果满足下列条件, 它们通常就可用正弦和余弦来展开。这些条件是 (1) 若此函数仅有有限个的不连续点; (2) 除不连续点外, 此函数都是单值, (3) 此函数仅振动一定的次数。

福里哀级数与幂级数在二个重要方面有所不同。首先是幂级数的收敛区间随不同的函数而异, 但是福里哀级数的收敛区间总是 $[-\pi, \pi]$ 。其次对于许多一般的函数都不能用幂级数展开, 可是除掉非常特殊的少数函数以外, 几乎所有的函数都能用福里哀级数表示。

现在来给出 a_n 和 b_n 的值。容易证明

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos mx \sin nx dx = 0 \quad (4-17)$$

其中 m 和 n 是整数, 并且还可得到

$$\left. \begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} \cos mx \cos nx dx &= 0 \\ \int_{-\pi}^{\pi} \sin mx \sin nx dx &= 0 \end{aligned} \right\} (m \neq n) \quad (4-18)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin mx \sin nx dx = 0 \quad (4-19)$$

以上这些等式指明, 在三角函数集合

$$1, \cos x, \sin x, \cos 2x, \sin 2x, \dots, \cos nx, \sin nx, \dots,$$

中任意两个不同函数之积在区间 $[-\pi, \pi]$ 上的积分为零, 因此我们称三角函数集合是正交的。

当 $m=n$, 且有 $m \neq 0$, 则 (4-18) 式和 (4-19) 式为

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin^2 mx dx = \int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 mx dx = \pi \quad (4-20)$$

我们将 (4-16) 式两边各乘上 $\cos kx$ 并在两边各从 $-\pi$ 到 π 积分, 则在右边除第 k 项以外全部为零就可得到

即

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos kx dx = \int_{-\pi}^{\pi} a_k \cos^2 kx dx = a_k \pi \quad (4-21)$$

$$a_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos kx dx \quad (4-22)$$

当 $n=0$ 时的系数即为 a_0 它等于

$$a_0 = 1/\pi \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \quad (4-23)$$

用同样的方法在(4-16)式两边乘上 $\sin kx$, 然后两边都从 $-\pi$ 到 π 积分, 可得

$$b_k = 1/\pi \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin kx dx \quad (4-24)$$

例 4 将函数 $f(x) = \begin{cases} x & -\pi \leq x \leq 0 \\ 0 & 0 < x \leq \pi \end{cases}$ 展成福里哀级数

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^0 x dx = -\frac{\pi}{2} \\ a_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^0 x \cos nx dx = \frac{1}{\pi} \left[\frac{x \sin nx}{n} + \frac{\cos nx}{n^2} \right]_0^{-\pi} \\ &= -\frac{1}{\pi n^2} - \frac{\cos n\pi}{\pi n^2} = \frac{1}{\pi n^2} (1 - \cos n\pi) = \frac{1}{\pi n^2} [1 - (-1)^n] \end{aligned}$$

当 n 为偶数 $a_2, a_4, a_6 \dots$ 皆为零, 当 n 为奇数时,

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{2}{\pi}, a_3 = \frac{2}{\pi 3^2}, a_5 = \frac{2}{\pi 5^2} \dots \\ b_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^0 x \sin nx dx = \frac{1}{\pi} \left[-\frac{x \cos nx}{n} + \frac{\sin nx}{n^2} \right]_0^{-\pi} \\ &= -\frac{\cos n\pi}{n} = \frac{(-1)^{n+1}}{n} \end{aligned}$$

即

$$b_1 = 1, b_2 = -\frac{1}{2}, b_3 = \frac{1}{3} \dots$$

将上述系数代入(4-16)式得(见图 4-7)

$$\begin{aligned} f(x) &= -\frac{\pi}{4} + \frac{2}{\pi} \left(\cos x + \frac{1}{3^2} \cos 3x + \frac{1}{5^2} \cos 5x + \dots \right) \\ &\quad + \left(\sin x - \frac{1}{2} \sin 2x + \frac{1}{3} \sin 3x + \dots \right) \quad -\pi < x < \pi \end{aligned}$$

如果在区间 $[-\pi, \pi]$ 中函数 $f(x)$ 中的 x 值用 $-x$ 代入时, $f(x)$ 的值不变, 则称此类函数

为偶函数, 即 $f(-x) = f(x)$, 如 $x^2, \cos x$ 等。如果

在区间 $[-\pi, \pi]$ 中函数 $f(x)$ 中的 x 值用

$-x$ 代入时, $f(x)$ 的值与原来的值仅相差一个符号, 即 $f(-x) = -f(x)$, 如 $x, \sin x, x^3$ 和

$\tan^{-1}x$ 等, 则称此类函数为奇函数, 容易证

明偶函数的福里哀系数

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx dx = \frac{1}{\pi} \left[\int_{-\pi}^0 f(x) \cos nx dx + \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx \right]$$

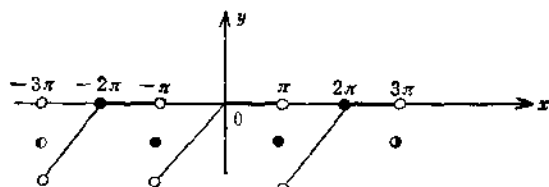


图 4-7

在等式右端括号里的第一个积分中, 以 $-x$ 代替 x , 即有

$$\int_{-\pi}^0 f(x) \cos nx dx = - \int_{\pi}^0 f(-x) \cos n(-x) dx$$

因为, 函数 $f(x)$ 及 $\cos nx$ 皆为偶函数, 所以

$$\int_{-\pi}^0 f(x) \cos nx dx = \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx$$

所以

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx \quad (4-25)$$

同样可证明

$$b_n = \frac{1}{\pi} \left[- \int_{\pi}^0 f(x) \sin n(-x) dx + \int_0^{\pi} f(x) \sin nx dx \right] = 0 \quad (4-26)$$

于是可得偶函数的福里哀系数

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos nx dx \quad b_n = 0 \quad (n=0, 1, 2, 3\cdots)$$

即偶函数可展成余弦三角级数

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos nx \quad (4-27)$$

对于奇函数可以用类似的方法证明它的福里哀系数

$$\begin{aligned} a_n &= 0 \\ b_n &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \sin nx dx \quad (n=0, 1, 2, 3\cdots) \end{aligned} \quad (4-28)$$

(读者可自行证明)

于是, 奇函数可展成正弦三角级数

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx \quad (4-29)$$

[注意: 利用偶函数和奇函数性质来计算积分的数值在量子力学中应用得很多。]

例 5. 将函数 $f(x) = x^2 \quad -\pi \leq x \leq \pi$, 展成福里哀级数。

因为 $f(x) = x^2$ 是区间 $[-\pi, \pi]$ 上的偶函数, 所以有

$$\begin{aligned} b_n &= 0 \\ a_0 &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 dx = \frac{2}{3} \pi^2 \\ a_n &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 \cos nx dx = \frac{4}{\pi n^3} (\pi \cos n\pi) = \begin{cases} \frac{4}{n^3} & n \text{ 为偶数} \\ -\frac{4}{n^3} & n \text{ 为奇数} \end{cases} \end{aligned}$$

所以其福里哀级数是

$$x^2 = \frac{2\pi^2}{3} - 4 \left(\frac{\cos x}{1} - \frac{\cos 2x}{2^3} + \frac{\cos 3x}{3^3} - \cdots \right) \quad -\pi \leq x \leq \pi$$

有时需要把确定在长为 $2l$ 的区间上的函数展成三角函数, 只须在长为 $2l$ 的区间 $[-l, l]$ 上讨论其展开式就可。设

$$x = \frac{ly}{\pi} \quad \text{或} \quad y = \frac{\pi x}{l}$$

代入 $f(x)$ 中令

$$f(x) = f\left(\frac{ly}{\pi}\right) = \varphi(y)$$

因此就有

$$\varphi(y) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos ny + b_n \sin ny)$$

即

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{l} + b_n \sin \frac{n\pi x}{l} \right), \quad -l < x < l \quad (4-30)$$

(3) 福里哀积分 由于 $e^{i\theta}$ 与 $\cos \theta$ 和 $\sin \theta$ 间存在的关系 (见本章复数部分), 福里哀级数 (4-16) 式可以写成下列形式

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{in\pi x} \quad (4-31)$$

其中

$$A_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) e^{-in\pi x} dx \quad (4-32)$$

同样也可将 (4-30) 式写成复数形式, 即

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{in\pi x/l} \quad (4-33)$$

其中

$$A_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(x) e^{-in\pi x/l} dx \quad (4-34)$$

[注意: 在 (4-31) 和 (4-33) 式中的附标 n 不仅取正整数, 而且也取负值。我们可分别写出 A_0 , A_n 与 A_{-n}]

$$A_0 = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(x) dx = \frac{a_0}{2} \quad (4-35)$$

$$A_n = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(x) \left(\cos \frac{n\pi x}{l} - i \sin \frac{n\pi x}{l} \right) dx = \frac{a_n - ib_n}{2} \quad (4-36)$$

$$A_{-n} = \frac{1}{2l} \int_{-l}^{+l} f(x) \left(\cos \frac{n\pi x}{l} + i \sin \frac{n\pi x}{l} \right) dx = \frac{a_n + ib_n}{2} \quad (4-37)$$

代入到 (4-33) 式, 依照附标的正负分别求和, 就得到:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n - ib_n}{2} e^{\frac{in\pi x}{l}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-i \frac{n\pi x}{l}} \quad (4-38)$$

上述两个和中的项当 n 取相同的值时, 将共轭量结成一項就得到实量, 即

$$\frac{a_n - ib_n}{2} e^{\frac{in\pi x}{l}} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-i \frac{n\pi x}{l}} = a_n \cos \frac{n\pi x}{l} + b_n \sin \frac{n\pi x}{l}$$

于是上述的关于 $f(x)$ 的表达式就与 (4-16) 式的福里哀级数的表达式全同。由此推得 (4-33) 式与 (4-16) 式相当。

我们现在来研究福里哀级数所在的区间 $(-l, l)$ 趋向 $(-\infty, +\infty)$ 时也就是 $l \rightarrow \infty$ 时, $f(x)$ 的表达式。这时 $f(x)$ 中的变量 x 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。设 $k = n\pi/l$, 并注意到当 l 很大时, 且 $\Delta n = 1$ 时, Δk 的变化就很小, 因此当 $l \rightarrow \infty$ 时, k 就变成一个连续的变量。我们就可将 A_n 写成 $A(k)$, 可先将 (4-33) 式写成

$$f(x) = \lim_{l \rightarrow \infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{\frac{in\pi x}{l}} \Delta n \quad (4-39)$$

令 $\Delta n=1$, 则上式可改写为

$$f(x) = \lim_{\Delta k \rightarrow 0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{IA(k)}{\pi} e^{ikx} \Delta k \quad (4-40)$$

令 $IA(k)/\pi = g(k)/\sqrt{2\pi}$, 根据上述推理即可写成

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk \quad (4-41)$$

其中

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (4-42)$$

(4-41)式就称为福里哀积分, 而 $f(x)$ 与 $g(k)$ 间的关系就称为福里哀变换, 它在量子力学中要经常应用到。关于福里哀积分的严格推导, 读者可参阅有关的专著。

二、薛定谔方程

1. 测不准原理

在经典力学中, 质点有如下的性质: 每一个质点在任何时刻, 在空间都占有一定的位置, 并有一定的动量[对于静质量不为零的质点 ($P=mv$), 一定的动量相应于一定的速度]而且可以同时准确测定它的位置和速度。

现在我不禁要问, 上述这些结论, 对于诸如电子、中子、质子等微粒是否适用呢? 让我们来讨论一个用显微镜方法测定电子的位置和动量的实验, 若用波长为 λ 的光来照射电子 A , 并用透镜 B (图 4-8) 来观察其位置, 若 θ 是透镜孔径角, 假使用 x 表示坐标的位置, 根据光学理论, 则位置的不准确度 Δx 可由下式决定, 即

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (4-43)$$

为了使位置尽可能的测得准确一些, 就要求 λ 愈小愈好, 例如使用 γ -射线来测定, 然而在这样的情况下, 由于康普顿效应——即 γ -射线的光子和电子的相碰, 使电子的动能发生了改变。

若一个光子的能量为 $h\nu$, 其动量为 $\frac{h\nu}{c}$, 碰撞后其能量为 $h\nu'$, 动量为 $\frac{h\nu'}{c}$, 而电子的动能为 $\frac{1}{2}mv^2$, 动量为 mv (m 为电子的相对质量, v 为电子的速度), 则光子和电子的运动情况如图 (4-9) 所示。根据能量守恒和动量守恒原理

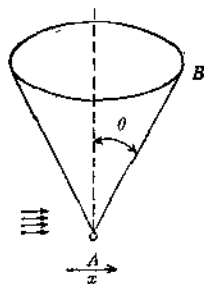


图 4-8

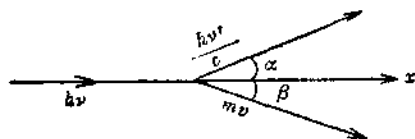


图 4-9

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (4-44)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \alpha + mv \cos \beta \quad (4-45)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \alpha - mv \sin \beta \quad (4-46)$$

(4-44)式表示光子的能量等于碰撞后光子的能量加电子的动能, (4-45)式表示动量沿 x 轴的分量守恒, (4-46)式表示动量沿 y 轴的分量守恒。因此电子沿 x 轴的动量分量 (即 $mv \cos \beta$)

$$p_x = \frac{h}{c}(\nu - \nu' \cos \alpha) \quad (4-47)$$

从前面(4-45)式可以看出 ν' 比 ν 来得小, 也就是散射光的波长小于入射光的波长, 但对于我们目前的讨论来说, 若令 $\nu' = \nu$, 则电子的动量已经可以得到足够的准确值, 因此上式可写为

$$p_x = \frac{h}{\lambda}(1 - \cos \alpha) \quad (4-48)$$

α 是光子的散射角, 如果我们要在显微镜下面看到光的话, 则光子必须被电子散射于物镜所能观察到的范围之内, 即 α 必须在 $90^\circ - \theta$ 和 $90^\circ + \theta$ 之间, 将此数值代入(4-48)式, 即得

$$\frac{h}{\lambda}(1 - \sin \theta) \leq p_x \leq \frac{h}{\lambda}(1 + \sin \theta) \quad (4-49)$$

因此电子的动量就有一个不准确的范围

$$\Delta p_x \sim \frac{h}{\lambda} \sin \theta$$

所以从(4-43)式和(4-49)式就可得到

$$\Delta p_x \Delta x \sim h \quad (4-50)$$

由此得知 $\Delta p_x \Delta x$ 与所用的光的波长无关, 这就表明, 如果我们用短波长的光企图去测得电子的正确位置时, 则此电子的动量就不能测得很准; 反之, 动量测得很准时, 位置又不能测得很准。电子的位置和动量之间的这种关系就叫测不准原理。必须指出, 测不准原理并非不允许我们知道微粒的任何实际存在的真实性质, 也不是在任何程度上限制了人们的认识, 它只不过限制了经典力学观念的适用范围, 对于象电子这样的微粒那种同时知道坐标和动量的描述是没有任何物理意义的, 因为电子就是不具有这种特性的客体。

2. 物质波

在上一章关于光电效应的讨论中, 我们曾介绍了爱因斯坦的光子学说和光的波动与微粒的二象性, 德布罗衣则沿着与爱因斯坦相反的途径, 推测微观粒子(例如电子)却有着波动的一面。1924年德布罗衣提出了物质也有二象性的假定。 $E = h\nu$ 和 $p = \frac{h}{\lambda}$ 也能适用于电子等实物微粒, 因为对于实物微粒, 其 $p = mv$ (其中 m 为微粒质量, v 是微粒的运动速度), 因此

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (4-51)$$

对于沿着 x 方向传播的频率为 ν , 波长为 λ 的自由电子的波可以用一个类似平面单色波的数学式来描述它的运动。已知一个沿着 x 方向传播的平面单色波的振幅可以表示为

$$\psi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (4-52)$$

将 λ 和 ν 用能量和动量来表示, 即得

$$\psi = A \cos \frac{2\pi}{h} (xp - Et) \quad (4-53)$$

或者写成复数的形式

$$\psi = A \exp \left[\frac{i2\pi}{h} (xp - Et) \right] \quad (4-54)$$

德布洛衣关于物质波的概念, 在 1927 年由戴维逊和盖末以及稍后的汤姆逊等用电子衍射实验所证实, 根据他们的实验可以证明, 电子也可以产生衍射条纹, 而且从这些衍射照相图计算所得的金属晶格中原子间距与用 α 射线衍射方法测得的结果基本一致 (见表 4-1)。这些数据清楚表明了电子的波动性。后来爱斯脱曼等人又用实验证明了对于 α 质点德布洛衣关系式也是成立的。事实上对于任何质点这个关系式都是符合的 [见表 (4-2)]。

表 4-1 用电子衍射法和 α 射线法测得的原子间距的比较

金 属	原 子 间 距 (\AA)		金 属	原 子 间 距 (\AA)	
	α 射线衍射法	电 子 衍 射 法		α 射线衍射法	电 子 衍 射 法
铝	4.06	4.035	铁	2.87	2.85
金	4.06	3.99~4.20	银	4.08	4.11
铂	3.91	3.89	铜	3.60	3.66
铅	4.92	4.99	锡	2.86	2.86

表 4-2 由德布洛衣关系式计算所得的不同质点的波长

质 点	质 量 (克)	速度 (厘米/秒)	德布洛衣波长 (厘米)
慢 速 电 子	9×10^{-28}	1	7.27
慢 速 电 子	9×10^{-28}	100	0.0727
被 1 伏电场所加速的电子	9×10^{-28}	5.94×10^7	1.22×10^{-7}
被 100 伏电场所加速的电子	9×10^{-28}	5.94×10^8	1.22×10^{-8}
被 100 伏电场所加速的 α 质点	6.6×10^{-24}	6.94×10^6	1.43×10^{-10}
从镭中放射出来的 α 质点	6.6×10^{-24}	1.51×10^9	6.56×10^{-12}
质量为 1 克的质点	1	1	6.6×10^{-27}
网 球	46	2500	5.71×10^{-32}

从表中可以看出, 质量大的粒子, 它的波长就特别小, 对于一个质量为 1 克的质点它的德布洛衣波长为 6.6×10^{-27} 厘米, 因此需要有一个衍射光栅其中每个间隔为 10^{-27} 厘米, 才能观察到它的波动性, 由于晶体中原子间距为 10^{-8} 厘米的数量级, 因此, 对于质量为 1 克的质点的波动性就根本无法用晶体衍射法来观察。从上述的讨论可以看出只有建立一种新的力学, 才能体现微粒 (电子, 原子, 分子) 的波动性, 而将这种新的力学应用来研究宏观物体时, 它就转变为经典力学。

3. 薛定谔(Schrödinger)方程

德布洛衣只讨论了自由电子(不受任何作用的电子)。他的理论不仅有很大的局限性,而且在解决实际问题中作用不大。1926年薛定谔从光学和力学的对比出发,找到了德布洛衣波所服从的波动方程式。这就不仅可以研究与自由电子相关联着的德布洛衣波,而且和束缚在原子分子中的电子相关联,由于薛定谔的理论是一种新的量子论,原来称为波动力学,现在习惯上称为量子力学。下面我们就来介绍薛定谔是如何得到量子力学的主要方程的。

我们知道,物理光学的理论基础是波动方程式,当波长和仪器的大小比较起来是很小时,则物理光学的理论就可以近似地被费马原理为基础的几何光学所替代,因此几何光学是物理光学的近似。而以最小作用原理表达出来的牛顿力学在形式上和费马原理的相似性,使人想到是否还有另一种更为精确的新的力学存在,并且牛顿力学恰好是它的极限情形,如果根据德布洛衣的微观粒子也有波动的一面的思想,那末就使人联想到这种新的力学在形式上可能是和物理光学相近的。这种相应的关系可以清楚地用下面的图4-10来体现:

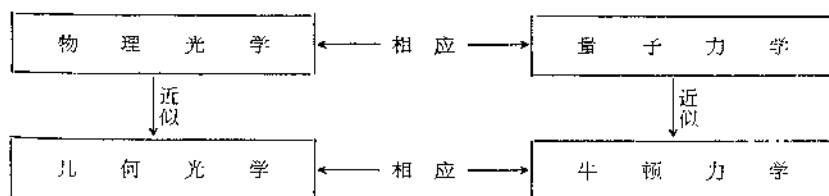


图 4-10

薛定谔基于上述这种对比来推测这种新的更精确的力学——量子力学的基本方程式。现在用物理光学,几何光学,牛顿力学的基本方程式代入上面的表格,即得:

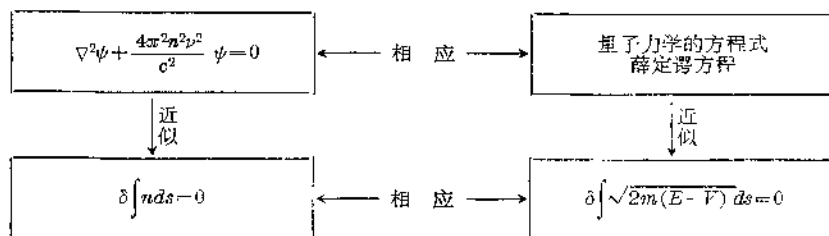


图 4-11

上图中左上角的方程是物理光学中的波动方程,左下角的是费马原理(从A点到B点一条光线实际所经过的路程是和AB间与其它路程相较所需时间最短的一条),其中的 n 是折射指数。右下角是牛顿力学中的最小作用原理(它告诉我们:在通过系统的已知初始位置及终点位置的真实轨道上的作用量的增量等于零),式中的 $m, V(x, y, z), E$ 分别是粒子的质量势能和总能量。于是从量子力学的方程式和物理光学中的波动方程式的对比中,可以看出,量子力学的重要方程式可能具有下面的形状:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + cm(E - V)\psi(x, y, z) = 0 \quad (4-55)$$

c 是一个未知常数。

再设想上式就是德布洛衣波适合的方程式,在自由粒子的情况,势能 $=0$,总能量

$$E = \frac{1}{2m} p^2$$

是一个常数, 此时(4-55)式成为

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + (c/2) p^2 \psi(x, y, z) = 0 \quad (4-56)$$

这里的 p 就是粒子的动量, 也是一个常数, 用德布洛衣波 $\psi = e^{2\pi i p x / h}$ 代入(4-55)并消去公因子 $e^{2\pi i p x / h}$, 就得

$$-\left(\frac{2\pi p}{h}\right)^2 + \frac{c}{2} p^2 = 0 \quad (4-57)$$

因此

$$c = \frac{8\pi^2}{h^2}$$

将 c 代入(4-55)式中就得薛定谔方程为:

$$\nabla^2 \psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi(x, y, z) = 0 \quad (4-58)$$

后来的大量事实证明上述薛定谔方程是正确的。上面我们只是简单介绍了找到这个方程式的思想线索, 并不是什么证明, 通常薛定谔方程式可以通过量子力学的基本假定而获得(下面就要讨论到)。

三、量子力学的基本假定

以上从量子力学的实验基础出发, 建立了量子力学中的最基本的方程式——薛定谔方程式。它使我们了解到量子力学的建立线索和轮廓。必须指出, 将电子看成是一种波动, 并把电子运动的稳定态和驻波相联系, 从而建立的量子力学只是量子力学理论中的一种。另一种量子力学理论就是由海森伯(W. Heisenberg)独立地稍早于薛定谔所建立的矩阵力学, 它利用了矩阵运算的方法得到了与薛定谔同样的结果。玻恩(M. Born)和约当(P. Jordan)曾指出, 这两种理论看上去很不相同, 但实际上是等价的。后来由狄拉克(P. A. M. Dirac)和牛曼(J. V. Neuman)建立了量子力学的更为一般的理论, 而薛定谔和海森伯的理论只是这更为一般的理论中的特殊情况。

量子力学也和其它许多学科一样, 它包含若干基本假定, 从这些基本假定出发, 可推导出一些重要结论, 根据这些结论可以解释和预测很多实验事实。对于任何假定要判断和验证其是否正确, 就要看结论和实验事实是否一致, 自从量子力学创始以来的五十多年(见威尔逊: “量子化学的五十年”, 第一章参考文献(2)), 经过无数次实践的考验, 证明量子力学确实反映了微客体运动的统计规律, 这就充分说明了作为量子力学理论基础的那些基本假定是正确的。根据初学的要求, 我们准备对量子力学的基本假定作系统的全面的介绍和深入分析, 我们只拟对其中几个与以后讨论的问题特别有用的假定, 作比较详细的介绍。

1. 假定 I 对于一个量子力学体系, 假设它们可以用波函数 $\psi(q_1, \dots, q_n, t)$ 或者 $\phi(p_1, \dots, p_n, t)$ 来描述, 此波函数应该具有单值, 连续可微和有限的性质。若用此 ψ 或 ϕ 来描述体系时, 则 $\psi^* \psi dq_1 \dots dq_n$ 表示这个体系在时间 t 时, 出现在 q 空间的微体积元 $d\tau = dq_1 \dots dq_n$ 内(即坐标在 q_1 和 $q_1 + dq_1$, q_2 和 $q_2 + dq_2 \dots q_n$ 和 $q_n + dq_n$ 的小范围内)的概率, 而 $\phi^* \phi dp_1 \dots dp_n$ 则表示这个体系在时间 t 时出现在 p 空间的微体积元 $d\tau' = dp_1 \dots dp_n$ 内(即动量在 p_1

和 $p_1 + dp_1$, p_2 和 $p_2 + dp_2 \cdots p_n$ 和 $p_n + dp_n$ 的小范围内) 的概率。

(1) 德布洛衣波的统计解释 上述假定告诉我们, 体系是通过波函数来描述的, 它可以仅是坐标 q_i 和时间 t 的函数, 也可以仅是动量 p_i 和时间 t 的函数。那末波函数究竟代表什么呢?

波函数就是德布洛衣波的数学表示, 对于它的物理意义, 并不是一下子就弄得很清楚的, 起初人们想照传统的水波, 声波, 光波等来理解这种新的波, 但遇到了种种矛盾, 正确的解释是

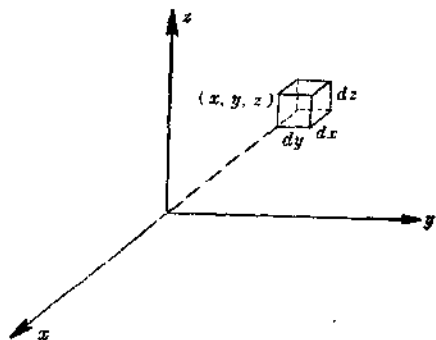


图 4-12

由波恩 (M. Born) 提出来的。他认为德布洛衣波的强度 $|\psi(x, y, z)|^2 = \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)$ 和在空间发现粒子的概率成正比, 因此德布洛衣波是一种概率波 (这里我们讨论三维空间的情况), 关于德布洛衣波的统计解释, 已被愈来愈多的实验结果所证实, 那么怎样将概率波和实验联系起来呢? 我们知道, 要测量空间某地点的粒子数目的多少, 必须用仪器 (例如计数管, 电离室等) 来确定, 因为这些仪器的尺寸都不可能是无限小的, 因此实际上我们只能测量空间某点 (x, y, z)

附近的一个小范围 $x+dx, y+dy, z+dz$ 之内找到粒子的多少 (图 4-12)。所以概率波的理论是这样来和实验比较的; 如果我们一共做了 N 次同样的实验, 其中有 N' 次发现微粒在空间某点 x, y, z 附近的范围 dx, dy, dz 之内, 则实验上所测的粒子在上述范围内出现的概率是 $\frac{N'}{N}$, 另一方面, 根据概率波的物理意义, 这个概率应该与 $|\psi|^2$ 和范围的大小 $d\tau$ 的乘积成比例, 即

$$\frac{N'}{N} \propto |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

因此, 要比较粒子在不同处出现的概率, 则必须取同样大小的范围, 这样

$$\frac{|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz}{|\psi(x', y', z')|^2 dx dy dz} = \frac{|\psi(x, y, z)|^2}{|\psi(x', y', z')|^2} \quad (4-59)$$

就代表粒子出现于两个地点的概率的比。

对于德布洛衣波的这种概率的解释, 也同样能说明电子衍射实验, 例如, ψ 是电子衍射实验中的电子的波函数, 那末 $|\psi|^2$ 就决定了电子衍射的图形。对少数电子来说, $|\psi|^2$ 只能指出该电子到达某处的概率, 而不能确定它将如何行动, 多次的重复实验 (这相当于很多电子的集合), 才能完全体现概率波强度 $|\psi|^2$ 的内容。由于从电子衍射实验所得的图样的形状和电子束的强度无关, 强的电子束只是使衍射图样到处成比例地加深一些而已, 从这个实验事实可以知道, $|\psi|^2$ 表示相对强度而不表示绝对强度。因此重要的是空间各点的 $|\psi(x, y, z)|^2$ 的相对值, 而不是它们的绝对值, 所以在 ψ 上乘以任意常数 c 后, 仍有同样的物理意义, 因为这样一来 $|\psi|^2$ 虽然改变了, 但 $|\psi|^2$ 的比值仍旧没有改变。

现在我们从物理和数学的关系的角度来看一下, 为什么 ψ 必须是单值, 连续可微和有限的。

因为波函数是用来描述粒子的运动的, 因此 $\psi(x, y, z)$ 就必须是单值函数, 这是由于 ψ 代

表客体在空间某点的肯定的性质,如果是多值函数,则至少有两个以上的值,这样就没有肯定的意义。又由于 ψ 要适合一定的微分方程(波动方程),因此它和它的导数不能不连续可微。那末 ψ 为什么一定要是坐标的有限函数呢?这是因为,如果在任何一点 $|\psi(x, y, z)|^2$ 之值趋于无穷大,那就表示粒子只能在这一点出现,也就是粒子恒定地出现于这一点,在其它地点不能出现,这样就要得到与概率波概念相矛盾的结论——粒子恒定地出现于一点。所以 ψ 必须是坐标的有限函数(有的书上指出 ψ 必须平方可积,即积分 $\int |\psi|^2 d\tau$ 必须是有限的),也就是说,我们要求在任何处 $|\psi(x, y, z)|^2$ 都不能趋于无穷大。

既然 $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ 与空间某点 (x, y, z) 发现粒子的概率成正比,根据概率理论,总概率应该等于1,因此对于 $|\psi|^2$ 在整个空间的积分,即发现微粒在整个空间的概率应该等于1,即

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (4-60)$$

由于波函数只有相对的意义,因此有时 $\int |\psi|^2 d\tau \neq 1$,因此可以在 ψ 上乘上适当的常数 N (称为归一化常数)使 $\Psi \equiv N\psi$,并满足下列关系式:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (4-61)$$

这样得到的 Ψ 就称为归一化了的波函数,它符合总的概率等于1的要求。怎样将波函数归一化呢?若 $\int \psi^* \psi d\tau \neq 1$,即 ψ 是尚没有归一化的波函数,则可用下列方法求出 N ,即

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int \psi^* \psi d\tau}} \quad (4-62)$$

将此归一化常数 N 乘上 ψ ,即得归一化了的波函数 Ψ ,显然 $\Psi = N\psi$ 符合(4-61)式的要求,因为

$$\int |\Psi|^2 d\tau = N^2 \int \psi^* \psi d\tau = \frac{1}{\int \psi^* \psi d\tau} \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

例 已知一个在一维空间势箱内运动的质点其波函数为

$$\psi = A \sin(n\pi x/a) \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\psi = 0 \quad (\text{其它地方})$$

试求此波函数的归一化常数。

解:
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1$$

$$\therefore (A^2)(a/2) = 1, \quad A = \sqrt{2/a}$$

(2) 量子体系的态的各种表象 前面曾经提起过波函数可以用来描述微观客体的属性,究竟可以描述那些属性呢?通常当和某个微观客体相应的波函数确定以后,就可以通过量子力学的规律解决以下几个有关微观客体属性的问题:

- (i) 决定物理量的可能的数值;
- (ii) 计算和微观客体有关的物理量取各个可能的值的概率;
- (iii) 决定微观客体随时间的变化。

总的说来,当 ψ 给定以后,不但可以从理论上确定相应的微观客体的物理性质,而且也可确定它将来的演变,因此,在量子力学中常说 ψ 决定微观客体系统的态或者简单地称 ψ 为量子体系的态。

前面曾经讨论过三维空间的波函数 $\psi(x, y, z)$,如果是 n 度空间的波函数,则应表示为 $\psi(q_1 \cdots q_n, t)$,我们也可以不用坐标来表示波函数而用动量来表示,则波函数也可表示为 $\phi(p_1 \cdots p_n, t)$,将前面讨论过的有关三维空间概率波的概念扩展到 n 维空间就可得到

$$P(q_1 \cdots q_n, t) dq_1 \cdots dq_n = \psi^*(q_1 \cdots q_n, t) \psi(q_1 \cdots q_n, t) dq_1 \cdots dq_n \quad (4-63)$$

$$P(p_1 \cdots p_n, t) dp_1 \cdots dp_n = \phi^*(p_1 \cdots p_n, t) \phi(p_1 \cdots p_n, t) dp_1 \cdots dp_n \quad (4-64)$$

上式表示在时间为 t 时,体系在间隔为 q_1 到 $q_1 + dq_1, \cdots, q_n$ 到 $q_n + dq_n$ 内出现的概率为 $\psi^* \psi d\tau$ 或 $\phi^* \phi d\tau$,而 $P(q_1 \cdots q_n, t)$ 和 $P(p_1 \cdots p_n, t)$ 就称为概率密度,由于在整个空间体系出现的总概率应该等于1,所以就有

$$\int \cdots \int P(q_1 \cdots q_n, t) dq_1 \cdots dq_n = \int \cdots \int \psi^*(q_1 \cdots q_n, t) \psi(q_1 \cdots q_n, t) dq_1 \cdots dq_n = 1 \quad (4-65)$$

$$\int \cdots \int P(p_1 \cdots p_n, t) dp_1 \cdots dp_n = \int \cdots \int \phi^*(p_1 \cdots p_n, t) \phi(p_1 \cdots p_n, t) dp_1 \cdots dp_n = 1 \quad (4-66)$$

从测不准原理我们可以看到,经典力学中的一个力学体系的坐标 $q_1 \cdots q_n$ 以及和这些坐标相对应的动量为 $p_1 \cdots p_n$ 的 $2n$ 个变数可以同时测定的概念,对于量子力学来说是不可能实现的。也就是说不可能同时准确测定 q_i 和 p_i 这 $2n$ 个变数($i=1, 2, \cdots, n$)。量子力学告诉我们,只能准确测定坐标和动量两者中的任何一套,也就是说,在某一固定时间只能准确测定 $q_1 \cdots q_n$ 或者准确测定 $p_1 \cdots p_n$,因此,量子力学的规律只能建筑在 q_i 和 p_i 这两套变数中的任何一套上。又因为 q_i 和 p_i 这两套变数有着同样的分量,不分孰重孰轻,因此,用 q_i 来建筑的量子力学规律和用 p_i 来建筑的量子力学规律应该是等同的。在量子力学中,当用 q_i 或 p_i 来描述体系的态时,我们就分别地称为态的 q -表象和 p -表象。事实上 $\psi(q_i, t)$ 和 $\phi(p_i, t)$ 并非是相互独立无关的,那么它们之间存在着怎样的关系呢?我们假定它们可以用福里哀变换相联系,即

$$\psi(q_i, t) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p_i, t) e^{\frac{i2\pi}{h}(q_1 p_1 + \cdots + q_n p_n)} dp_1 \cdots dp_n \quad (4-67)$$

其中

$$\phi(p_i, t) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \psi(q_i, t) e^{-i \frac{2\pi}{h}(q_1 p_1 + \cdots + q_n p_n)} dq_1 \cdots dq_n \quad (4-68)$$

(4-67)可以认为是波函数从 p -表象到 q -表象的变换,而(4-68)可以认为是波函数从 q -表象到 p -表象的变换。对于 $\psi(q_i, t)$ 和 $\phi(p_i, t)$ 的共轭复数 $\psi^*(q_i, t)$ 和 $\phi^*(p_i, t)$ 之间的关系也可以有类似的联系,即

$$\psi^*(q_i, t) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p_i, t) e^{-i \frac{2\pi}{h}(q_1 p_1 + \cdots + q_n p_n)} dp_1 \cdots dp_n \quad (4-69)$$

$$\phi^*(p_i, t) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(q_i, t) e^{i \frac{2\pi}{h}(q_1 p_1 + \cdots + q_n p_n)} dq_1 \cdots dq_n \quad (4-70)$$

从上列一些关系式可以看出,只要知道 $\psi(q_i, t)$ 和 $\phi(p_i, t)$ 两者中的任何一个波函数,就可以计算另一个,而它们之间的关系公式,也具有极为对称的形式。除掉 q -表象和 p -表象以

外,尚有其它表象如波数-表象,不连续的自变量的表象(例如能量 E 的表象等),这里就不讨论了。

[附注: 公式(4-67)和(4-68)可从公式(4-41)和(4-42)推得。]

已知

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk \quad (4-41)$$

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx \quad (4-42)$$

如果令 $k = \frac{2\pi p_x}{h}$ 代入(4-41)式,得

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g\left(\frac{2\pi p_x}{h}\right) e^{\frac{i2\pi p_x}{h} x} d\frac{2\pi p_x}{h} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g\left(\frac{2\pi p_x}{h}\right)}{\sqrt{\frac{h}{2\pi}}} \frac{e^{\frac{i2\pi p_x}{h} x}}{\sqrt{h}} dp_x \quad (4-71)$$

$$\therefore f(x) = \frac{1}{h^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} g(p_x) e^{\frac{i2\pi p_x}{h} x} dp_x \quad (4-72)$$

(其中令 $g\left(\frac{2\pi p_x}{h}\right) / \sqrt{\frac{h}{2\pi}} = g(p_x)$)

并有

$$g(p_x) = \frac{1}{h^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-\frac{i2\pi p_x}{h} x} dx \quad (4-73)$$

对于有 n 个变量的连续函数,只要积分 $\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} |f(x_1 \dots x_n)| dx_1 \dots dx_n$ 存在,就有

$$f(x_1 \dots x_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} g(k_1 \dots k_n) e^{i(x_1 k_1 + \dots + x_n k_n)} dk_1 \dots dk_n \quad (4-74)$$

$$g(k_1 \dots k_n) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1 \dots x_n) e^{-i(x_1 k_1 + \dots + x_n k_n)} dx_1 \dots dx_n \quad (4-75)$$

将(4-74)和(4-75)作类似于(4-41)和(4-42)式化为(4-72)和(4-73)式的变换,立刻就可得到

$$f(x_1 \dots x_n) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} g(p_1 \dots p_n) e^{\frac{i2\pi}{h}(x_1 p_1 + \dots + x_n p_n)} dp_1 \dots dp_n \quad (4-76)$$

$$g(k_1 \dots k_n) = \frac{1}{h^{n/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1 \dots x_n) e^{-\frac{i2\pi}{h}(x_1 p_1 + \dots + x_n p_n)} dx_1 \dots dx_n \quad (4-77)$$

2. 假定 II 若 $\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n$ 是某一量子体系的可能态,那么它们的线性组合 $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ 也是此体系的可能态。其中 c_n 是常数。(态的迭加原理)

(1) 经典的波的迭加原理 首先让我们通过对光的偏振现象的分析来叙述波的迭加原理。设光(自然光)沿着 z 方向进行,现在用一块电气石作为起偏器,它的平面和光进行的方向垂直,设起偏器的安置为让光的振动通过的方向为顺 z 轴的方向,第二块电气石被用作检偏器,它的平面也和光进行的方向垂直,它让光振动的方向与 z 轴成 α 角(图 4-13)。实验发现,通过第一块电气石和第二块电气石后光的强度之比是 $\cos^2 \alpha$ 。我们现在从经典的电磁波理论的观点来说明这个现象。

对于已通过第一块电气石但还没有通过第二块电气石的光的波函数可以写成:

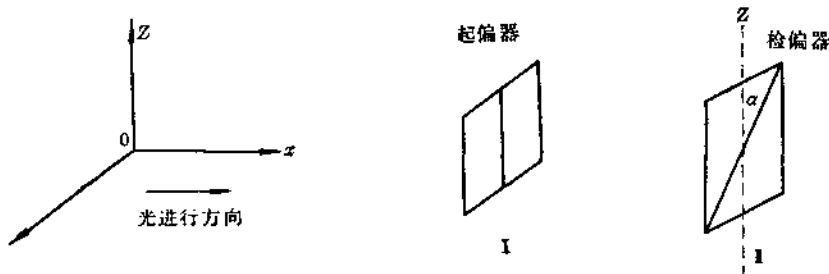


图 4-13

$$\psi_{\text{通过 II 之前}} = c \vec{k} e^{2\pi i(\nu t - kx)} \quad (4-78)$$

这里的 $k = \left| \frac{1}{\lambda} \right|$, 称为波矢, \vec{k} 是沿 z 轴方向的单位矢量, 也就是这个波的振动方向的单位矢量, c 是振幅。显然 $\psi_{\text{通过 II 之前}}$ 可以象下面这样写成两个波的迭加:

$$\psi_{\text{通过 II 之前}} = c [\cos \alpha \vec{k}' + \sin \alpha \vec{j}'] e^{2\pi i(\nu t - kx)} \quad (4-79)$$

\vec{k}' 是第二块电气石让光通过的方向的单位矢量, \vec{j}' 是和 x 轴方向以及 \vec{k}' 的方向同时正交的方向, 当然 \vec{k}' 也和 x 轴正交, 第二块电气石只让顺着 \vec{k}' 方向振动的一部分电磁波通过, 同时吸收顺着 \vec{j}' 方向振动的部分, 这样通过第二块电气石以后光的波函数就成为

$$\psi_{\text{通过 II 以后}} = c \cos \alpha \vec{k}' e^{2\pi i(\nu t - kx)} \quad (4-80)$$

显然, 通过第二块电气石以后光的强度和未通过 II 以前的光的强度之比等于 $\cos^2 \alpha$

$$\frac{|\psi_{\text{通过 II 以后}}|^2}{|\psi_{\text{通过 II 以前}}|^2} = \frac{(c \cos \alpha)^2}{c^2} = \cos^2 \alpha \quad (4-81)$$

上面的讨论结果完全和实验符合, 这里我们看到在(4-79)式中一个波被表示成另外一些波的线性组合, 这就是波的迭加原理的数学表达, 一般说来, 如果某个波 ψ 是由很多波所组成, 则有

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \cdots + c_n \psi_n \quad (4-82)$$

若 ψ 是无限多个波长连续变化的 $\psi_k(x)$ 的线性组合的话, 则有

$$\psi = \int c_k \psi_k(x) dk \quad (4-83)$$

(4-82)式具有深刻的物理意义; 对于一切经典的波(机械的波或电磁波)来说, $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 的振动特性同时呈现于 ψ 中。

(2) 概率波的迭加原理 上面的讨论仅从纯粹经典理论出发的, 并未考虑到光的二象性, 但是光的二象性(波和粒子)实际上同时存在于光的运动形态之中, 那末怎样从光的二象性的观点来理解偏振现象呢? 如果将(4-78), (4-79)和(4-80)中的波当作量子理论中的波函数, 则从数学上来看, (4-82)式仍旧是迭加原理, 但是它的物理意义却和经典波的迭加原理不同。在量子理论中, 光是一群粒子——光子, 光子只能整个地出现面不能分割, 这样我们就不能将(4-79)式理解为 $c \cos \alpha \vec{k}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 和 $c \sin \alpha \vec{j}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 两种性质同时出现在 $\psi_{\text{通过 II 之前}}$ 这个波中, 因为按这种理解, 第二个电气石削去了 $\psi_{\text{通过 II 之前}}$ 的 $c \sin \alpha \vec{j}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 这一部分, 这就必然导致削去了光子的一部分的结论, 而这是和光子的不可分割性(按目前的实验水平来说)相矛盾的。在量子理论中我们只可以这样来理解问题。如果一个波 ψ 可以表示成几个波(例如两

个波)的迭加,

$$\psi = c_1\psi_I + c_2\psi_{II} \quad (4-84)$$

则 ψ 可能单纯地以 ψ_I 的形式或者单纯地以 ψ_{II} 的形式出现, 如果 ψ_I, ψ_{II} 都是归一化了的, 那末 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2$ 分别是 ψ 以 ψ_I 和 ψ_{II} 的形式出现的概率, (4-84) 式中的 c_1 和 c_2 称为迭加的成分 ψ_I 和 ψ_{II} 的权重。这就是量子理论中的迭加原理。根据这种观点也能同样解释光的偏振现象, 而且不和光的微粒性发生矛盾。这时 ψ 通过 II 之前可能单纯地以 $c \cos \alpha \bar{k}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 的形式出现, 也可能单纯地以 $c \sin \alpha \bar{j}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 的形式出现。前者出现的概率是 $\cos^2 \alpha$, 后者出现的概率是 $\sin^2 \alpha$ 。当光达到第二块电气石时, 究竟以何种形式出现, 必须有所抉择。结果只有以 $c \cos \alpha \bar{k}' e^{2\pi i(\nu t - kx)}$ 的方式振动的光才能通过, 这样强度就减低为原来的 $\cos^2 \alpha$ 倍。

3. 假定 III 对于一个量子体系的每个可观测的力学量都对应着一个线性的厄米算符。从这些算符可以计算力学量的平均值。

(1) 力学量的平均值 如果某一个力学量 $F(q_1 \cdots q_n, t)$ 只是体系坐标的函数(例如势能), 则根据(4-15)式和假定 I 中 $|\psi|^2 d\tau$ 表示概率, 马上就求得 $F(q, t)$ 在某一固定时间的平均值为

$$\bar{F}(q, t) = \int \cdots \int \psi^*(q, t) F(q, t) \psi(q, t) dq_1 \cdots dq_n \quad (4-85)$$

上式中的积分要遍及所有的坐标 $q_1 \cdots q_n$ 的可能值。至于这里为什么要将 $F(q, t)$ 写在 ψ^* 和 ψ 之间, 以后自会明白。同样对于一个只是动量的力学量, $G(p_1 \cdots p_n, t)$ (例如动能)也可用 p -表象来给出它在某一固定时间的平均值为

$$\bar{G}(p, t) = \int \cdots \int \phi^*(p, t) G(p, t) \phi(p, t) dp_1 \cdots dp_n \quad (4-86)$$

现在我们要问, 对于那些既是坐标 q_i 又是动量 p_i 的函数的力学量(例如能量), 我们又将怎样来求它的平均值呢? 下面就来讨论这个问题。

(2) 力学量用算符来表示 要解决上面提出的问题, 首先我们来看怎样才能将体系的一个动量 p_k 用 q -表象来表示其平均值。为此我们先从 p -表象出发来进行讨论。 p_k 的平均值为

$$\bar{p}_k = \int \cdots \int \phi^* p_k \phi dp_1 \cdots dp_n \quad (4-87)$$

上式中的 $\phi(p_1 \cdots p_n, t)$ 可以用假定 I 中证明了的福里哀变换公式(4-68)式来表示代入上式, 即得

$$\bar{p}_k = \frac{1}{h^{n/2}} \int \cdots \int \int \cdots \int \phi^* p_k \psi e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \quad (4-88)$$

因为

$$p_k e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)}$$

所以上式可以改写为

$$\bar{p}_k = \frac{1}{h^{n/2}} \int \cdots \int \int \cdots \int \phi^* \psi \left(\frac{-\hbar}{2\pi i} \right) \frac{\partial}{\partial q_k} e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \quad (4-89)$$

应用分部积分法, 上式就可化为

$$\begin{aligned} \bar{p}_k &= \frac{1}{h^{n/2}} \int \cdots \int \phi^* e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \psi dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \\ &\quad - \frac{1}{h^{n/2}} \frac{\hbar}{2\pi i} \int \cdots \int \left[\phi^* \psi e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} \right]_{q_k=-\infty}^{q_k=\infty} dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n \end{aligned}$$

上式中第二项积分等于零, 因此

$$\bar{p}_k = \frac{1}{h^{n/2}} \int \cdots \int \left[\phi^* e^{-\frac{2\pi i}{h} (p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} dp_1 \cdots dp_n \right] \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \psi dq_1 \cdots dq_n \quad (4-90)$$

$$= \int \cdots \int \psi^* \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k} \psi dq_1 \cdots dq_n \quad (4-91)$$

上式说明要用 q -表象 ($\psi(q, t)$) 来计算 p_k 的平均值时, 只须将 p_k 换成算符 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ 作用于 ψ 并乘以 ψ^* , 再对 q 空间积分即可。

用同样的方法, 我们可以求出 q_k , 用 p -表象来表示的平均值

$$\bar{q}_k = \int \cdots \int \psi^* q_k \psi dq_1 \cdots dq_n - \int \cdots \int \phi^* \left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k} \right) \phi dp_1 \cdots dp_n \quad (4-92)$$

(4-92) 式说明用 $\phi(p, t)$ 来计算 q_k 的平均值时, 只须将 q_k 换成算符 $-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}$, 作用于 ϕ , 乘以 ϕ^* , 对 p 空间积分即可。

上述的结果容易推广到任何力学量上去, 由于任何一个力学量总是 q_k, p_k 的连续函数, 它总可以足够精确地用 q_k 和 p_k 的多项式去近似它, 如果用 q -表象则力学量 $F(q_k, p_k, t)$ 可以表示为 $F(q_k, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}, t)$, 如果用 p -表象则 $F(q_k, p_k, t)$ 可表示为 $F(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}, p_k, t)$ 。因为用类似推导 (4-91) 和 (4-92) 式的方法, 同样可以证明对于任何力学量的平均值为

$$\bar{F} = \int \cdots \int \psi^* F(q_k, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}, t) \psi dq_1 \cdots dq_n \quad (4-93)$$

和

$$\bar{F} = \int \cdots \int \phi^* F(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}, p_k, t) \phi dp_1 \cdots dp_n \quad (4-94)$$

由此可见, 一个力学量在经典力学中是 q_k, p_k 和 t 的函数, 而在量子力学中则成为算符。算符的形式要看所采用的变数是 q_k 或 p_k ($k=1, 2, \cdots, n$) [即 q -表象还是 p -表象] 而定。对于在不同表象中算符的形式可归纳如下:

q -表象	p -表象
$q_k \rightarrow q_k$	$q_k \rightarrow -\frac{\partial}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}$
$p_k \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$	$p_k \rightarrow p_k$
$F(q_1 \cdots q_n) \rightarrow F(q_1 \cdots q_n)$	$F(p_1 \cdots p_n) \rightarrow F(p_1 \cdots p_n)$
$F(p_1 \cdots p_n) \rightarrow$	$F(q_1 \cdots q_n) \rightarrow$
$F\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_1} \cdots \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_n}\right)$	$F\left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_1} \cdots -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_n}\right)$
$F(q_k, p_k, t) \rightarrow$	$F(q_k, p_k, t) \rightarrow$
$F\left(q_k, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}, t\right)$	$F\left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p_k}, p_k, t\right)$

例 1 已知线性谐振子在基态时的归一化波函数具有以下形式

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha^{1/2}}{\pi^{1/2}}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

其中 $\alpha = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h}$ (m 为谐振子的质量, ν_0 (线频率) $= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$)

试计算在此状态的 x , p , 和 x^2 的平均值。

$$\text{i) } \bar{x} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

[附注: 形状如 $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx$ 的所有积分, 由于积分号下函数为奇函数, 则此积分等于零。]

$$\text{ii) } \bar{p} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \right) dx = -\frac{h}{2\pi i} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

$$\text{iii) } \bar{x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{2\alpha} = \frac{h}{8\pi^2 m \nu_0} = \frac{\frac{1}{2} h \nu_0}{4\pi^2 m \nu_0^2} = \frac{E_0}{f}$$

[附注: $I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, $I_{2k} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2k-1)}{2^k} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2k+1}}}$]

(3) 厄米 (Hermite) 算符 (自轭算符) 上面的讨论已经指出, 在量子力学中, 力学量可以用算符来表示, 但是在量子力学中所用的算符都是线性的厄米算符。我们所以要限定用线性算符的原因, 就是要使所用的算符和迭加原理的结论一致起来, 因为

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

所以

$$F\psi = c_1 F\psi_1 + c_2 F\psi_2 \quad (4-95)$$

显然, 满足 (4-95) 式的算符就是线性算符。但是在量子力学中运用的算符除掉必须是线性算符以外, 它还必须是厄米 (自轭) 的算符, 那末什么样的算符叫厄米算符呢?

令 $u_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 与 $u_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 为两个函数, 若算符满足

$$\int u_1^* F u_2 dX = \int u_2 (F u_1)^* dX \quad (4-96)$$

就称为厄米算符, 其中 $dX = dx_1 dx_2 \cdots dx_n$

厄米算符的性质:

i) 厄米算符的和仍是厄米算符

证明: 设 F 、 G 是两个厄米算符, 则

$$\int u_1^* (F+G) u_2 dX = \int [u_2 (F u_1)^* + u_2 (G u_1)^*] dX = \int u_2 [(F+G) u_1]^* dX \quad (4-97)$$

ii) 厄米算符的乘积一般不再是厄米算符, 但当乘积的因子可以对易时, 该乘积也就是厄米算符。

证明: 设 F 和 G 是厄米算符, 则

$$\int (F u_1)^* G u_2 dX = \int u_2 (G F u_1)^* dX \quad (4-98)$$

$$\int (G u_2)^* F u_1 dX = \int u_1 (F G u_2)^* dX \quad (4-99)$$

因为 (4-98) 和 (4-99) 左边两个积分中的任何一个, 其共轭复数就等于另一个, 因此 (4-98) 式的

右边就等于(4-99)右边的共轭复数,即

$$\int u_1^* F G u_2 dX = \int u_2 (G F u_1)^* dX \quad (4-100)$$

显然,如果 F 和 G 是可对易的算符,即 $FG = GF$ 时,上式可以化为

$$\int u_1^* F G u_2 dX = \int u_2 (F G u_1)^* dX \quad (4-101)$$

(4-101)表明 FG 是厄米算符,所以只有当 F 和 G 可对易时, FG 才是厄米算符。

iii) 若 G 和 F 是厄米算符,则 $(FG + GF)$ 和 $i(FG - GF)$ 也是厄米算符。

证明: 从(4-100)式得知

$$\int u_1^* F G u_2 dX = \int u_2 (G F u_1)^* dX$$

同样也可得到

$$\int u_1^* G F u_2 dX = \int u_2 (F G u_1)^* dX \quad (4-102)$$

将(4-100)和(4-102)式相加,得

$$\int u_1^* (FG + GF) u_2 dX = \int u_2 [(FG + GF) u_1]^* dX \quad (4-103)$$

(4-103)式说明了 $(FG + GF)$ 是厄米算符。因为 $(FG + GF)$ 相当于(4-96)式中的厄米算符 F 。

将(4-100)和(4-102)式各乘以 i 后相减,即得

$$\int u_1^* i(FG - GF) u_2 dX = \int u_2 [i(FG - GF) u_1]^* dX \quad (4-104)$$

(4-104)式说明了 $i(FG - GF)$ 是厄米算符。因为 $i(FG - GF)$ 相当于(4-96)式中的厄米算符 F 。这里告诉我们两个厄米算符的对易子乘以 i , 仍旧是厄米算符。

iv) 若 F 为厄米算符,则 $\int u(Fu)^* dX$ 为实数

$$\text{证明: } \left(\int u^* F u dX \right)^* = \left(\int u(Fu)^* dX \right)^* = \int u^* F u dX$$

说明上述积分值为实数。

在量子力学中,力学量成为线性算符,它的平均值可以用(4-93)或(4-94)来计算。但是这样计算出来的数值会否是虚数呢? 能否使计算得来的数值一定是实数呢? 因为力学量的平均值按照它的物理意义却必须是实数。厄米算符的性质(iv)告诉我们,如果力学量算符是厄米算符的话,就可保证力学量的平均值是实数。

现在让我们从一些例子来看看,那些算符是厄米算符。

例2 若 $F = x$ 由于 x 是实数,即 $x = x^*$, 根据(4-96)式的左边,得

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* x u_2 dX = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 x u_1^* dX = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (x u_1)^* dX$$

上式说明 x 是厄米算符。

例3 若 $F = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, 因此 $F^* = -\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$, 根据(4-96)式的左边,得

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dx} \right) u_2 dx$$

利用分部积分法可得

$$\frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{d}{dx} u_2 dx = \frac{1}{i} u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du_1^*}{dx} u_2 dx$$

因为根据条件 u_1 和 u_2 两个函数都是平方可积的, 则当 x 为无穷大时, 它们变为零。因此 (4-105) 式中只剩下第二项即

$$\int_{-\infty}^{\infty} u_1^* F u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{i} \frac{du_1^*}{dx} u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} (F u_1)^* u_2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (F u_1)^* dx$$

所以算符 $\frac{1}{i} \frac{d}{dx}$ 是厄米算符。

例 4 $F = \frac{d}{dx}$, $F = F^*$, 根据 (4-96) 式的左边得

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* F u_2 dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u_1^* \frac{du_2}{dx} dx = u_1^* u_2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{du_1^*}{dx} u_2 dx \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} (F u_1)^* u_2 dx = - \int_{-\infty}^{\infty} u_2 (F u_1)^* dx \end{aligned}$$

上式显然未满足厄米算符的要求, 因此 $\frac{d}{dx}$ 不是厄米算符。从上述的讨论中, 我们可以明显地看出, q_k 和 $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$ 都是厄米算符。

4. 假定 IV 当对量子体系的某一力学量进行测量时, 每次可得一数值 λ , 则此 λ 与该力学量对应的算符 F , 和测量时体系的波函数 ψ 之间存在着下列关系:

$$F\psi = \lambda\psi \quad (4-105)$$

即 λ 是 F 的本征值, ψ 是 F 的本征函数。

这一假定把量子力学的数学表述与实验测量沟通了起来。例如, 当我们要知道一个分子或原子中的可能的能量值时, 我们可以通过实验手段来测得一系列的数值, 也可以用假定 IV 告诉我们的方法来加以计算, 这二者的结果应该是一致的, 是可以相互比较的。现在我们通过在一势能为 $V(x, y, z)$ 的场中运动的一个电子的体系来说明上述假定的应用。

若选用笛卡儿直角坐标, 则此体系的波函数可表示为 $\psi(x, y, z)$, 其总能量用经典力学中的哈密顿函数(见第二章第二节)来表示, 则可写成

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (4-106)$$

根据假定 III 得知 $p_k \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, 因此就有

$$\left. \begin{aligned} p_x &\rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (4-107)$$

代入 (4-106) 式即得

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + V(x, y, z) \\ &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \end{aligned} \quad (4-108)$$

这里的 H 称为哈密顿算符。〔注意：要分清哈密顿函数 $H = H(p, q)$ 和哈密顿算符，

$$H = H\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}, q\right)$$

有时也用 $H_{\text{算}}$ 来表示哈密顿算符，但通常都不这样做，因为每当 H 后面跟有 ψ 时，则就可认为它是哈密顿算符。〕这是量子力学中最重要的一个算符。设总能量值为 E ，根据假定 IV 就有

$$H\psi = E\psi \quad (4-109)$$

由此可见，从(4-109)式求得的一系列能量值，都是哈密顿算符的本征值，将(4-108)式的 H 代入(4-109)式，即得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi = E\psi \quad (4-110)$$

或写成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right) \psi - E\psi = 0 \quad (4-111)$$

改写一下就可写成

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (4-112)$$

从上面的结果可以看出，将哈密顿函数用算符表示并按假定写成(4-109)式时，立刻就得到薛定谔方程(不包含时间 t ，因此称为稳定态的薛定谔方程)，因此薛定谔方程就是决定能量的本征值和本征函数的方程，对于一个包含几个质点的体系来说，它的哈密顿算符可以写成

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V \quad (4-112)$$

其中 m_i 表示第 i 个质点的质量 ∇_i 表示第 i 个质点的拉普拉斯算符，而求和是对所有质点进行的。例如，对于两个质点的体系，其薛定谔方程可表示为：

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (4-113)$$

其中

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}, \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$$

x_1, y_1, z_1 是电子 1 的坐标， x_2, y_2, z_2 是电子 2 的坐标，假定两个电子间没有相互作用，于是体系的总能量 E 和势能 V 都可相应地分解为 E_1 和 E_2 ， V_1 和 V_2 ，它们分别表示孤立的电子 1 和电子 2 的总能量和势能，因此(4-113)式可写成

$$\left[\nabla_1^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E_1 - V_1) \psi \right] + \left[\nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E_2 - V_2) \psi \right] = 0 \quad (4-114)$$

若 ϕ_1 和 ϕ_2 是每个电子单独的哈密顿函数的本征函数，则

$$\nabla_1^2 \phi_1 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E_1 - V_1) \phi_1 = 0 \quad (4-115)$$

和

$$\nabla_2^2 \phi_2 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E_2 - V_2) \phi_2 = 0 \quad (4-116)$$

从(4-114)(4-115)和(4-116)式立刻可以看出

$$\psi = c\phi_1\phi_2 \quad (4-117)$$

其中 c 为常数, 上述讨论告诉我们, 如果两个电子之间相互间没有作用, 那末这个体系的本征函数就正比于单电子本征函数的乘积。这一结论可以推广到含有任何数目电子的体系, 而 c 的值则可用归一化条件求得。

基本假定的小结: 上面我们讨论了非相对论量子力学的基本假定。现将有关内容摘要归纳如下:

(i) 概率密度 P 和波函数之间的关系

$$P(q, t) dq = \psi^*(q, t) \psi(q, t) dq \quad (4-63)$$

$$P(p, t) dp = \phi^*(p, t) \phi(p, t) dp \quad (4-64)$$

(ii) 当积分遍及所有的坐标和动量的可能值时下式成立

$$\int P(q, t) dq_1 \cdots dq_n = 1 \quad (4-65)$$

$$\int P(p, t) dp_1 \cdots dp_n = 1 \quad (4-66)$$

(iii) 波函数从 p -表象转换为 q -表象, 或从 q -表象转换为 p -表象的关系式为

$$\psi(q, t) = h^{-\frac{n}{2}} \int \cdots \int \phi(p, t) e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} dp_1 \cdots dp_n \quad (4-67)$$

$$\phi(p, t) = h^{-\frac{n}{2}} \int \cdots \int \psi(q, t) e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_n q_n)} dq_1 \cdots dq_n \quad (4-68)$$

(iv) 若 ψ_1 和 ψ_2 为某一量子体系的可能状态, 则体系也应有状态

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

(v) 力学量和线性厄米算符相当, 因此就有

$$F(q, p) = F\left(q, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right)$$

$$F(q, p) = F\left(-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p}, p\right)$$

(vi) 力学量的平均值为

$$\bar{F}(q, p) = \int \psi^* F \psi dq \quad (4-93)$$

$$\bar{F}(q, p) = \int \phi^* F \phi dp \quad (4-94)$$

(vii) 力学量算符与其本征值和本征函数间的关系为

$$F\psi = \lambda\psi \quad (4-105)$$

(viii) 稳定态的薛定谔方程可写作

$$H\psi = E\psi \quad (4-109)$$

其中

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V \quad (4-112)$$

四、基本假定的一些重要推论

在量子力学的基本假定中, 我们得知相应于力学量的算符都是线性厄米算符, 从厄米算符

的一些性质可以推出它的本征值和本征函数的一些重要性质。另外,到目前为止,我们还没有讨论到波函数随时间变化的规律,我们将在基本假定的基础上导出包含时间的薛定谔方程。

1. 厄米(Hermitian)算符的本征值是实数

证明: 设 F 为厄米算符, ψ 是属于本征值 λ 的本征函数, 即

$$F\psi = \lambda\psi, \quad \text{所以} \quad F^*\psi^* = \lambda^*\psi^*$$

在以上两式中,前者从左边乘上 ψ^* , 后者从左边乘上 ψ , 然后对两式各加以积分, 即得

$$\begin{aligned} \int \psi^* F\psi d\tau &= \lambda \int \psi^* \psi d\tau \\ \int \psi F^*\psi^* d\tau &= \lambda^* \int \psi^* \psi d\tau \end{aligned}$$

因为 F 是厄米算符, 所以上面二式的左边相等, 因此右边也必须相等, 亦即

$$(\lambda - \lambda^*) \int \psi^* \psi d\tau = 0$$

因为 $\int \psi^* \psi d\tau \neq 0$, 所以

$$\lambda = \lambda^*$$

这就说明了本征值是实数。

2. 厄米算符的本征函数的正交归一性

若两个函数 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 在区间 $[a, b]$ 上具有以下性质

$$\int_a^b f_1(x)f_2(x)dx = 0 \quad (4-118)$$

就称这两个函数在这区间正交(见本章福里哀级数一节), 若 $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)$ 这一函数集合中的任何两个函数在区间 $[a, b]$ 上正交, 则称此函数集合为正交集。现在来证明厄米算符的本征函数的正交性, 我们从同一算符 F 的两个本征值所适合的方程来考虑, 即

$$F\psi_m = \lambda_m\psi_m \quad (4-119)$$

$$F\psi_n = \lambda_n\psi_n \quad (4-120)$$

取(4-120)式的共轭复数, 得

$$F^*\psi_n^* = \lambda_n^*\psi_n^* \quad (4-121)$$

我们在(4-119)式左边乘以 ψ_n^* , 在(4-121)式左边乘以 ψ_m , 然后对两式各加以积分, 即得

$$\int \psi_n^* F\psi_m d\tau = \lambda_m \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (4-122)$$

$$\int \psi_m F\psi_n^* d\tau = \lambda_n \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (4-123)$$

将(4-122)式减(4-123)式, 就得到

$$\int [\psi_n^* F\psi_m - \psi_m F^*\psi_n^*] d\tau = (\lambda_m - \lambda_n) \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (4-124)$$

(4-124)式左边符合厄米算符的条件, 即

$$\int \psi_n^* F\psi_m d\tau = \int \psi_m F^*\psi_n^* d\tau$$

因此(4-124)左边应该等于零, 即

$$(\lambda_m - \lambda_n) \int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0 \quad (4-125)$$

由于 λ_m 和 λ_n 分别为 F 算符的两个本征值, $\therefore \lambda_m \neq \lambda_n$, 因而

$$\int \psi_n^* \psi_m d\tau = 0 \quad (4-126)$$

前面已经讨论过对于一个本征函数的归一化的方法, 因此 F 的全部本征函数就为一个正交归一的函数集合, 如果我们引进克朗内克 (Kronecker) δ_{ij} 符号, 就可以将本征函数的正交归一性用一个式子表示出来:

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij} \begin{cases} 1 (i=j) \\ 0 (i \neq j) \end{cases} \quad (4-127)$$

正交归一函数集合的重要, 在于任何的函数都可展开成正交函数的级数 (见本章福里哀级数一节), 假定 $\varphi(x)$ 是任意的函数, 它就可可在区间 $[a, b]$ 上展开成下列级数:

$$\varphi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) + \cdots + c_n \psi_n(x) + \cdots \quad (4-128)$$

其中的各项系数 c 都是常数, 用类似于前而讨论过的求福里级数中系数的办法可以求出 (4-128) 式中的各个系数。假使我们在 (4-128) 式的两边各乘以正交函数集合中的一个函数 $\psi_n^*(x)$, 则

$$\int_a^b \psi_n^* \varphi(x) dx = c_1 \int_a^b \psi_n^*(x) \psi_1(x) dx + \cdots + c_n \int_a^b \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx + \cdots \quad (4-129)$$

(4-129) 式的右边各项都等于零。除掉下列这一项等于 1, 即

$$\int_a^b \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = 1$$

所以

$$c_n = \int_a^b \psi_n^*(x) \varphi(x) dx$$

因此, 若 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_i, \cdots$ 是一个算符 G 的本征函数的正交归一集合, 则对于任意的波函数 φ 都可写成

$$\varphi = \sum_i c_i \psi_i \quad (4-130)$$

其中

$$c_i = \int \psi_i^* \varphi d\tau \quad (4-131)$$

当将一个算符作用在另一个算符的本征函数上来展开 φ 时, 即

$$\varphi = F \psi_j \quad (4-132)$$

其中 F 为一个算符, ψ_j 为另一个算符的本征函数, 将 (4-132) 式代入到 (4-131) 式中 c_i 的表示式中去, 即得

$$c_i = \int \psi_i^* F \psi_j d\tau \quad (4-133)$$

令

$$\int \psi_i^* F \psi_j d\tau = f_{ij} \quad (4-134)$$

则

$$c_i = f_{ij} \quad (4-135)$$

$$\therefore \varphi = \sum_i c_i \psi_i = \sum_i f_{ij} \psi_i = f_{1j} \psi_1 + f_{2j} \psi_2 + \cdots + f_{nj} \psi_n \quad (4-136)$$

(4-136) 式中的所有的 f_{ij} 的集合, 我们称之为矩阵, 通常把它们写成下列四方的排列形式

$$\begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & \cdots & f_{1n} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & \cdots & f_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ f_{n1} & f_{n2} & f_{n3} & \cdots & f_{nn} \end{bmatrix}$$

其中任何一个 f_{ij} 称为矩阵元, 当 $i=j$ 时的矩阵元则称为对角元, 例如 f_{11} , f_{22} 等。如果 F 是厄米算符, 就有

$$f_{ij} = \int \psi_i^* F \psi_j d\tau = \int \psi_j F^* \psi_i^* d\tau = f_{ji}^* \quad (4-137)$$

在量子化学中, 我们经常要遇到上述这类矩阵元。

3. 力学量取各个可能值(本征值)的概率

假定 ψ_1 和 ψ_2 是算符 F 的本征函数, 它们相应的本征值为 λ_1 和 λ_2 , 很显然, 由于 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ (迭加原理) 就有

$$F\psi = F(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\lambda_1\psi_1 + c_2\lambda_2\psi_2 \neq \lambda(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

由此可见, ψ 不是算符 F 的本征函数。也就是说, 假如体系处在由算符 F 的本征函数迭加而成的波函数 ψ 所描述的状态, 则力学量在此状态没有确定的数值。但是正如我们在假定 II 中所讨论的, 可以用 $|c_1|^2$ 和 $|c_2|^2$ 来表示 ψ 以 ψ_1 和 ψ_2 的形式出现的概率那样, 我们也可以用概率来描述力学量取各个本征值($\lambda_1, \lambda_2, \dots$)的情况。

设某个力学量算符为 F 的本征函数和本征值各为 ψ_1, ψ_2, \dots 和 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, 从量子力学的基本假定 IV 得知, 算符的本征值谱也就是测量此力学量所得数值的总体, 已知

$$\bar{F} = \int \psi^* F \psi d\tau \quad (4-93)$$

假定 F 的本征函数也组成一个正交归一集合, 因此可将 ψ 展开, 即

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots = \sum_k c_k\psi_k$$

将此代入(4-93), 得到

$$\bar{F} = \int (c_1^*\psi_1^* + c_2^*\psi_2^* + \cdots + c_n^*\psi_n^* + \cdots) F (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots) d\tau \quad (4-138)$$

考虑到 $F\psi_n = \lambda_n\psi_n$, 代入上式即得

$$\bar{F} = c_1^*c_1\lambda_1 \int \psi_1^*\psi_1 d\tau + c_2^*c_2\lambda_2 \int \psi_2^*\psi_2 d\tau + \cdots + c_n^*c_n\lambda_n \int \psi_n^*\psi_n d\tau + \cdots$$

根据函数的正交, 归一性得知, 当 $k \neq l$ 时, 积分等于零, $k=l$ 时, 积分等于 1, 因此

$$\bar{F} = |c_1|^2\lambda_1 + |c_2|^2\lambda_2 + \cdots + |c_n|^2\lambda_n + \cdots \quad (4-139)$$

根据基本假定 II 得知

$$\begin{aligned} \int \psi^*\psi d\tau &= \int (c_1^*\psi_1^* + c_2^*\psi_2^* + \cdots + c_n^*\psi_n^* + \cdots) (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n + \cdots) d\tau \\ &= |c_1|^2 + |c_2|^2 + \cdots + |c_n|^2 + \cdots = 1 \end{aligned} \quad (4-140)$$

将(4-139)和(4-140)加以比较就可以看出, 可把(4-139)式改写为

$$\bar{F} = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \cdots + \lambda_n P_n + \cdots \quad (4-141)$$

其中

$$P_1 = |c_1|^2, P_2 = |c_2|^2, \dots, \text{而 } P_1 + P_2 + \cdots + P_n + \cdots = 1$$

由此可知, 当用 F 的本征函数把 ψ 展成级数时, 各项系数的模数平方就是在测量力学量 F 时, 得到 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 等各个本征值的概率。

4. 力学量可以同时测量的条件(公共本征函数问题)

以前讨论中曾经谈到过, 量子力学中描述粒子的态时, 其动量和坐标不可能同时有确定的值, 当然其它的力学量间也存在着这种彼此不相容的关系。现在我们假设体系在某一个由波函数 ψ 来描述的态中, 两个力学量的本征值 λ 和 μ 可以同时确定, 即下列两个方程式成立,

$$F\psi = \lambda\psi \quad (4-142)$$

$$G\psi = \mu\psi \quad (4-143)$$

其中 F, G 是两个力学量的算符, ψ 为它们的公共本征函数。现在我们来看, 当 F 与 G 存在着公共本征函数时, 它们必须满足什么条件。在(4-142)式左边乘上 G , 在(4-143)式左边乘上 F , 得到

$$GF\psi = G(F\psi) = \lambda G\psi = \lambda\mu\psi \quad (4-144)$$

$$FG\psi = F(G\psi) = \lambda F\psi = \lambda\mu\psi \quad (4-145)$$

由此推出

$$FG\psi = GF\psi \quad (4-146)$$

即

$$FG = GF \quad (4-147)$$

从上式的结果可以得出结论: 如果两个算符有公共本征函数的话, 则这两个算符是可对易的。

上述结论的逆定理也同样成立, 即假如两个算符是可对易的, 那末它们就有公共的本征函数。现在让我们来讨论对于每个本征值只有一个本征函数的情况(这里不讨论简并的情况, 当相应于某个算符的 F 的某个本征值的线性无关的本征函数可以不止一个时, 我们就称算符 F 的这个本征值是简并的)。

设 ψ 和 λ 是 F 的本征函数和本征值, 所以

$$F\psi = \lambda\psi \quad (4-142)$$

并设算符 F 与算符 G 可以对易, 即

$$FG = GF \quad (4-147)$$

因此就有

$$FG\psi = GF\psi = G(F\psi) = \lambda G\psi$$

即

$$F(G\psi) = \lambda(G\psi)$$

从上式可以明显看出 $G\psi$ 是算符 F 的本征函数, 而 ψ 也是 F 的本征函数, $G\psi$ 和 ψ 都属于本征值 λ , 即函数 ψ 和 $G\psi$ 所描述的是同一个状态。因此只有在 $G\psi$ 和 ψ 仅差一个常数因子时才有可能, 即

$$G\psi = \mu\psi \quad (4-143)$$

其中 μ 是一常数。上式说明了 ψ 也是 G 的本征函数。

现在我们来看一下, 那些力学量的算符可以对易, 那些不可以对易。

(1) p_x 与 p_y, p_z

已知

$$p_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$$

所以

$$p_x p_y \psi = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}$$

$$p_y p_x \psi = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x}$$

由此推出

$$p_x p_y - p_y p_x = 0 \quad (4-148)$$

同样可求得

$$p_y p_z - p_z p_y = 0 \quad (4-149)$$

$$p_z p_x - p_x p_z = 0 \quad (4-150)$$

(2) x 与 p_y, p_z

$$x p_y \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} x \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

$$p_y x \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} x \frac{\partial \psi}{\partial y}$$

即

$$x p_y - p_y x = 0 \quad (4-151)$$

同样地可得

$$x p_z - p_z x = 0 \quad (4-152)$$

(3) x 与 p_x

$$x p_x \psi = x \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{2\pi i} x \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$p_x x \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) = \frac{\hbar}{2\pi i} \psi + \frac{\hbar}{2\pi i} x \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

即

$$(p_x x - x p_x) \psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \psi$$

或写成

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

类似地可以求得

$$p_y y - y p_y = \frac{\hbar}{2\pi i} \quad (4-153)$$

$$p_z z - z p_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \quad (4-154)$$

从上面的讨论中可以看出, p_x, p_y, p_z 是可以对易的, 因而它们有共同本征函数

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

而坐标(例如 x)与其它坐标的动量分量(例如 p_y, p_z)也是可对易的, 但是坐标和它相当的动量的分量是不可对易的, 其对易子为 $\frac{\hbar}{2\pi i}$, 总结以上的讨论, 可以归纳成如下所示:

$$\left. \begin{aligned} q_k q_l - q_l q_k &= 0 \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0 \\ p_k q_l - q_l p_k &= \frac{\hbar}{2\pi i} \delta_{kl} \end{aligned} \right\} \quad (k, l = 1, 2, \dots, n) \quad (4-155)$$

5. 包含时间的薛定谔方程

在第二节的讨论中, 我们从光学和力学的对比曾经推出了薛定谔方程具有以下的形式

$$H\psi = E\psi \quad (4-109)$$

这里的 ψ 是不包含时间 t 的, 因此称之为稳定态的薛定谔方程, 那末怎样推出包含时间的薛定谔方程呢? 从前面讨论中得知, 对于沿 x 方向运动的自由粒子的波可以表示为

$$\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x x - Et)} \quad (4-54)$$

当将 ψ 对 x 求偏导数时立刻就有

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{2\pi i}{h} p_x \psi$$

即

$$p_x \psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \psi$$

所以

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$$

这和我们量子力学的基本假定 III 的结论是完全一致的。对于 p_y , p_z 也可得到类似的结果。现在将 ψ 对 t 求偏导数时立刻就得到

$$E\psi = \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (4-156)$$

将(4-109)式代入上式, 即得

$$H\psi = \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (4-157)$$

这就是包含时间的一般的薛定谔方程, 又称薛定谔第二方程。

事实上, 根据前面讨论过的基本假定也可以推出薛定谔第二方程, 根据第二章讨论过的哈密顿正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad -\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (2-18)$$

为简单起见, 我们取 q_i 为直角坐标 x_i , 于是 p_i 即为普通的动量分量。对于微观粒子说来, p_i , x_i , H 等都由相应的厄米算符来表示。如果微粒的波动性能够忽略, 则经典力学的描述将是正确的。根据量子力学的研究, 得知经典力学的哈密顿正则方程[(2-18)式], 在量子力学中可以写成类似的形式

$$\bar{\dot{q}}_i = \frac{\partial \bar{H}}{\partial p_i} \quad -\bar{\dot{p}}_i = \frac{\partial \bar{H}}{\partial q_i} \quad (4-158)$$

上式称为爱伦弗斯脱(Ehrenfest)定理, 其中在(2-18)式中的每一项加上一横, 这表示在量子力学中这些关系式仍旧成立, 不过都变成了它们各自的平均值而已。这是因为在经典力学中粒子的坐标和动量都有固定的数值。而在量子力学中, 粒子的坐标和动量的测定值只是某种统计分布, 因此在(4-158)式中出现的是力学量 q_i , p_i , $\frac{\partial H}{\partial q_i}$ 和 $\frac{\partial H}{\partial p_i}$ 的平均值。但当 q_i , p_i 的统计分布各自十分集中于它们的平均值 \bar{q}_i , \bar{p}_i 时, 每次测定的 q_i , p_i 的数值也就可以基本上等于 \bar{q}_i , \bar{p}_i , 方程式(4-158)就还原为(2-18)式。我们从(4-158)的第二式出发, 就可推出薛定谔第二方程。因为

$$\frac{d}{dt} \int \psi^* p_i \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial x_i} \psi d\tau = 0 \quad (4-159)$$

即

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int \psi^* \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i} \psi d\tau + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial x_i} \psi d\tau \\ &= \int \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \psi^* \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial H}{\partial x_i} \psi \right] d\tau = 0 \end{aligned}$$

对第二项及第三项进行分部积分即得

$$\begin{aligned} & \int \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{\hbar i}{2\pi} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial}{\partial x_i} (H\psi) - \psi^* H \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right] d\tau \\ &= \int \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{\hbar i}{2\pi} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} H\psi - \frac{\partial \psi}{\partial x_i} H^* \psi^* \right] d\tau \\ &= \int \left[\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - H^* \psi^* \right] \frac{\partial \psi}{\partial x_i} d\tau + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \left[-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - H\psi \right] d\tau = 0 \end{aligned}$$

[注意: 这里第四项应用了 H 的厄米性条件。]由上面推导的最后结果可以看出只要令

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (4-160)$$

和

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = H^* \psi^* \quad (4-161)$$

(4-158)的第二式就能被满足。(4-161)是(4-160)式的共轭复数方程。可以验证(4-160)式也保证了(4-158)式的第二式被满足。以上的推导似乎从(4-158)式“导出了”薛定谔的一般方程,但是这个推导除了表明在经典情形下(4-160)式能正确地给出经典运动方程之外,是不能含有其它意义的。因为(4-158)式在经典情形固然就是经典运动方程,然而由它引出的薛定谔方程应该具有一般意义的,即无论是否经典情形,薛定谔方程都应正确地描述微观粒子的运动过程。这样,自然而然地就包括着把(4-158)式看作是经典情形的推广的假定,即假定在非经典情形下仍能成立。因此薛定谔方程和一般的基本物理定律一样,它是量子力学的一个基本假定,除了正确地包含了经典运动方程以外,它的正确性应该由许多实验事实来验证。包含时间的薛定谔方程在讨论有关时间的过程,例如辐射理论时要用到它。

习 题

1. 算符 $s_n(z)$ 表示先绕 z 轴旋转 $360/n$ 度,然后再在 $x, -y$ 平面上进行反映,试证明

$$s_4(z) = f(-y, x, -z)$$

2. 若 $f(x, y, z) = 2x^2 + y^2 + z^2$

证明

$$c_2(z)f = c_2(y)f = if = \sigma_{xy}f = f$$

3. 下列那些是线性算符

(1) $\frac{d}{dx}$ (2) ∇^2 (3) 用常数乘 (4) 加一个常数 (5) 开平方根 (6) 保持原样不动。

4. 下面各对算符是否可以对易?

$$x \text{ 和 } \frac{d}{dx}, \quad x_1 \text{ 和 } x_2, \quad \frac{\partial}{\partial x_1} \text{ 和 } \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad \sqrt{\quad} \text{ 和 } (\quad)^2$$

5. 若 F 和 G 为两个线性算符,假如 $FG - GF = 1$

证明

$$FG^n - G^n F = nG^{n-1}$$

6. 试求能使 $e^{-\alpha x^2}$ 为算符 $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - Bx^2$ 的本征函数的 α 值是什么? 此本征函数的本征值是什么?

7. 证明 $\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ 和 $\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$

8. 试证明 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A} = |\mathbf{A}|^2, \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}$

9. 试求出一立方体的二根对角线间的夹角为多少?

[提示: 可以将此二根对角线看作是 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 两个矢量, 利用 $\cos\theta = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}}{(|\mathbf{A}| |\mathbf{B}|)}$ 的关系式。请读者注意这个角度就是甲烷分子四面体中的 C—H 间的夹角。在讨论分子的构型时, 有重要的意义。]

10. 一理想气体在温度为 T 时它的概率函数为

$$f(c) = A c^2 \exp(-mc^2/2kT)$$

其中 m 是分子质量, k 是波兹曼常数, A 是归一化常数。若分子的动能为 $\frac{1}{2} mc^2$ (c 为分子的运动速度), 试求此气体每克分子的平均动能。

[提示: $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$]

11. 将函数 $f(x) = x \quad -\pi \leq x \leq \pi$

展成福里哀级数。

12. 将函数

$$f(x) = \begin{cases} 0, & -2 \leq x \leq 0 \\ \rho, & 0 < x \leq 2 \end{cases} \quad (\rho \text{ 为常数})$$

展成福里哀级数。

13. 已知小球的质量为 2 毫克, 其重心的位置可测量准确到 2 微米, 在这种情况下, 试问确定小球的速度时, 测不准关系是否有实际意义?

14. 试用参量 ν , k , E 和 p 写出自由粒子在与坐标轴成任意角度方向运动的德布洛衣波的表示式。

15. 当电子从氢原子的量子数 $n=2$ 的轨道跃迁到 $n=1$ 的轨道时, 试问电子的德布洛衣波长变化如何?

16. 试写出

(a) 线性谐振子的薛定谔方程;

(b) 库仑场中运动的带电粒子的薛定谔方程;

(c) 氢原子的薛定谔方程。

17. 试把用笛卡儿坐标 (x, y) 表示的二度空间的薛定谔方程变换为极坐标 (r, φ) 表示形式。

18. 在 V 显然与时间无关的情况下, 薛定谔方程可以写成下列两种形式(即在对时间的导数之前带有正号或负号):

$$\pm \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + V \psi$$

说明造成这种情况的物理原因是什么?

19. 假使 $V(-x) = V(x)$, 而且 V 是实数, 试证明薛定谔方程

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

的解具有 $\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$ 的性质。

20. 写出算符 $\frac{1}{p_x}$ 在“ x -表象”和算符 $\frac{1}{x}$ 在“ p -表象”的表示式。

21. 在核电荷为 z 的场中的电子的薛定谔方程的径向部分有如下的形式:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0$$

其中 λ 为参数 [$\lambda = l(l+1)$]

试求波函数的径向部分 $R(r)$ 在半径 r 的值很大时的渐近形式, 同时对 $E > 0$ 和 $E < 0$ 这两种情况进行讨论。

22. 氢原子在 $1s$ 态的本征函数是球形对称的:

$$\psi(r) = N e^{-\alpha r}$$

式中 N 和 α 是两个常数, 试确定氢原子在此状态中的能量值。

23. 氢原子 $1s$ 态的本征函数的形式为 $\psi(r) = N e^{-r/a_0}$, 式中 a_0 是波尔半径, 试求 $1s$ 态的归一化的波函数。

24. 已知线性谐振子薛定谔的本征函数可表示为

$$\psi_n(\xi) = (-1)^n a_n e^{\frac{\xi^2}{2}} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

式中 $\xi = \alpha x$, a_n 和 α 都是常数,

试证明谐振子当 $n=0$ 和 $n=1$ 时的两个本征函数互相正交。

参 考 书

1. V. Rojansky: Introductory Quantum Mechanics (1938).
2. D. Bohm: Quantum Theory (First Edition).
3. R.C. Tolman: The Principles of Statistical Mechanics, Part two (1950).
4. J. D. Jackson: Mathematics for Quantum Mechanics (1962).
5. H. Margenau & G. M. Marphy: The Mathematics of Physics and Chemistry (1943).
6. H. Eyring, L. J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry (1944).
7. 物性物理の基礎 I, 有三兼孝等著(1958)。
8. J. Avery: The Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons (1972).
9. 量子力学原理(上册), 布洛欣采夫著, 叶蘊理、金星南译(1956)。
10. 原子物理学, 第二卷第一分册, 史包尔斯基著, 周同庆等译(1958)。
11. E. Merzbacher, Quantum Mechanics, Second Edition (1970).

第五章 量子力学的简单应用

在上一章讨论中,我们知道每个量子体系的态都可用一个波函数来表征,而每一个力学量都和一个算符相对应,在所有的各种算符中,以和能量相对应的算符 $H_{\text{算符}}$ 最为重要。我们曾经导出了稳定态和包含时间的薛定谔方程式。在量子力学中稳定态的讨论是十分重要的,因为它有固定的能量,它的所有不明显包括时间 t 的力学量的平均值都不随时间而变化,在 q 空间(在 p 空间也一样)各处的概率密度都有着与时间无关的固定数值,因此它与经典力学中的静止状态相似。当我们知道了稳定态的正交归一化的波函数集合以后,其它状态函数也都可以表示成这组函数的线性组合,利用起始条件就可完全确定这个线性组合的表达式。在本章中,我们将集中讨论稳定态。

一、二阶线性常微分方程

由于哈密顿算符是一个二阶微分算符,因此,薛定谔方程 $H\psi = E\psi$ 就是一个二阶微分方程(严格地讲是一个二阶偏微分方程)。为了得到 H 的本征函数,就必须求解某些类型的微分方程。通常我们遇到的是下列二阶线性常微分方程:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + P(x)\frac{dy}{dx} + Q(x)y = g(x) \quad (5-1)$$

其中 $P(x)$, $Q(x)$ 和 $g(x)$ 都是给定的 x 的函数。所谓二阶是指(5-1)式中出现的最高阶导数是二阶。线性是指方程(5-1)中只出现未知函数及其导数的一次式。常微分方程是指其中只包含一个独立变量。在(5-1)中,如果 $g(x)$ 等于零则此微分方程称为齐次的。现在我们先来讨论二阶线性齐次常微分方程,为了书写方便起见,我们写成如下的形式:

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (5-2)$$

若方程(5-2)有两个独立解 y_1 和 y_2 (即 y_2 并非 y_1 的简单倍数),则方程(5-2)的通解将是

$$y = c_1y_1 + c_2y_2 \quad (5-3)$$

其中 c_1 和 c_2 是任意常数,容易证明(5-3)式是(5-2)式的解。将(5-3)式代入(5-2)式就得到

$$\begin{aligned} c_1y_1'' + c_2y_2'' + P(x)c_1y_1' + P(x)c_2y_2' + Q(x)c_1y_1 + Q(x)c_2y_2 \\ = c_1[y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] + c_2[y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] = c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 \end{aligned}$$

这里的方括号等于零是因为 y_1 和 y_2 都是(5-2)式的解,当然它们应该满足方程(5-2)。

通常一个 n 阶微分方程的通解就有 n 个任意常数,要确定这些常数必须运用边界条件。所谓边界条件,就是那些 y 有固定值的点。例如一个二端固定的绳,以 y 表示其振动产生的位移,则 y 在两端点就必须等于零。

1. 常系数二阶线性齐次常微分方程

若在方程:

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (5-4)$$

中, p 和 q 是常数, 则称此方程为常系数二阶线性齐次常微分方程。从(5-4)式可以看出满足此方程的解, 它的导数在乘上某常数后必须与原来的函数相互抵消, 因为指数函数具有这样的性质, 为此可以尝试用 $y = e^{mx}$ 为(5-4)式的解。代入(5-4)式得

$$m^2 e^{mx} + p m e^{mx} + q e^{mx} = 0 \quad (5-5)$$

即

$$m^2 + pm + q = 0 \quad (5-6)$$

(5-6)式称为特征方程, 此方程是一个二次方程, 如果它有二个不相等的根 m_1 和 m_2 , 则就可给出方程(5-4)的二个独立的解, 因此方程(5-4)式的通解为

$$y = c_1 e^{m_1 x} + c_2 e^{m_2 x} \quad (5-7)$$

例 1 试求 $y'' - 3y' + 2y = 0$ 的通解。

因为特征方程

$$m^2 - 3m + 2 = 0$$

此方程的根为 1 和 2, 所以此微分方程的通解为

$$y = c_1 e^x + c_2 e^{2x}$$

例 2 试求 $y'' - 6y' + 25y = 0$ 的通解。

因为特征方程

$$m^2 - 6m + 25 = 0$$

的根是 $3 \pm 4i$,

$$\therefore y = c_1 e^{(3+4i)x} + c_2 e^{(3-4i)x}$$

或

$$y = e^{3x} (c_1 e^{4ix} + c_2 e^{-4ix})$$

2. 二阶线性齐次常微分方程的级数求解法

如果一个微分方程有如下的形式:

$$R(x) \frac{d^2 y}{dx^2} + P(x) \frac{dy}{dx} + Q(x)y = 0 \quad (5-8)$$

其中 $R(x)$, $P(x)$, $Q(x)$ 都是 x 的函数, 就可用级数求解。为此我们可以将 y 展成 x 的幂级数, 即

$$y = a_0 + a_1 x + \cdots + a_\nu x^\nu + \cdots \quad (5-9)$$

将级数逐项微分即得

$$y' = a_1 + 2a_2 x + \cdots + (\nu+1)a_{\nu+1} x^\nu + \cdots \quad (5-10)$$

再将(5-10)逐项微分即得

$$y'' = 2a_2 + 3 \cdot 2a_3 x + \cdots + (\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} x^\nu + \cdots \quad (5-11)$$

将(5-9), (5-10)和(5-11)式代入(5-8)式, 要满足方程(5-8)只有使得每个 x 次幂的系数都等于零, 令 x^ν 的系数等于零, 则

$$a_\nu = c_1 a_{\nu-1} + c_2 a_{\nu-2} + \cdots + c_k a_{\nu-k} \quad (5-12)$$

其中 $c_1, c_2 \cdots c_k$ 都是常数, (5-12)式中 c 的数目的多少, 将由给出的微分方程的具体形式来决定。(5-12)式所表示的各个系数之间的关系称为循环公式, 当起始的少数几个系数确定后就可以利用此循环公式求出整个级数。

例 3 试求 $y'' - y = 0$ 的幂级数解。

在上式中

$$R(x) = 1, P(x) = 0, Q(x) = -1$$

设

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \cdots + a_\nu x^\nu + \cdots$$

则

$$y' = a_1 + 2a_2x + \cdots + (\nu+1)a_{\nu+1}x^\nu + \cdots$$

$$y'' = 2a_2 + 3 \cdot 2a_3x + \cdots + (\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2}x^\nu$$

代入上述微分方程就得到

$$0 = (2a_2 - a_0) + (3 \cdot 2a_3 - a_1)x + \cdots + \{(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} - a_\nu\}x^\nu + \cdots$$

使 x^ν 的系数等于零就有

$$a_{\nu+2} = \frac{a_\nu}{(\nu+2)(\nu+1)}; \quad \text{或} \quad a_\nu = \frac{a_{\nu-2}}{\nu(\nu-1)}$$

假使我们取 $a_0 = a_2 = 1$, 则得上述方程的特解

$$y = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3 \cdot 2} + \cdots + \frac{x^\nu}{\nu!} + \cdots = e^x$$

显然此结果是满足上述微分方程的。

二、一维空间中的自由质点

所谓自由质点就是一个质量为 m 的不受外力作用的质点, 因此不论在何处该质点的势能都等于一个常数, 我们可以取 $V=0$, 若质点只沿 x 轴运动(即 $p_y=0, p_z=0$)。根据(4-58)式此一维空间的自由质点的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_x \psi = 0 \quad (5-13)$$

这是一个常系数二阶线性齐次微分方程, 它的特征方程为

$$m^2 + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_x = 0$$

$$\therefore m = \pm \frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE_x}$$

应用(5-7)式, 就得到(5-13)式的通解为

$$\psi = c_1 e^{\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE_x} x} + c_2 e^{-\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE_x} x} \quad (5-14)$$

怎样来选边界条件呢? 因为 $\psi^* \psi dx$ 表示质点出现的概率, 因此可以假定当 x 趋于 $\pm\infty$ 时, 波函数 ψ 仍旧保持有限值, 这就要求 $\sqrt{2mE_x}$ 必须是实数, 也就是 E_x 必须是正值, 否则当 x 在 $\pm\infty$ 时, ψ 也将趋于无穷大。因为若 $E_x < 0$ 则

$$i(2mE_x)^{\frac{1}{2}} = i(-2m|E_x|)^{\frac{1}{2}} = i \cdot i(2m|E_x|)^{\frac{1}{2}} = -(2m|E_x|)^{\frac{1}{2}}$$

因此 $E_x < 0$ 时, 当 $x \rightarrow -\infty$ 时, (5-14)式的第一项将趋于 ∞ ; 当 $x \rightarrow +\infty$ 时(5-14)式的第二项也将趋于 ∞ , 所以边界条件要求

$$E_x \geq 0 \quad (5-15)$$

1. 自由质点的能量

从上述讨论得知能量 E_x 的可能值可以从 0 到 $+\infty$, 它是连续的而不是量子化的。由于 $V(x)=0$, 因此粒子的能量即等于它的动能。

2. 自由质点的波函数

从(5-14)式得知, 自由质点可以有二个波函数

$$\psi_1 = c_1 e^{\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE_x} x}, \quad \psi_2 = c_2 e^{-\frac{2\pi i}{h} \sqrt{2mE_x} x}$$

现在我们来看它们各与动量的平均值有何关系。根据以前讲过的求力学量平均值的公式, 就可得到动量 p_x 的平均值, 即

$$\bar{p}_x = \frac{\int \psi_1^* \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_1 dx}{\int \psi_1^* \psi_1 dx} = \sqrt{2mE_x} = \sqrt{p_x^2} \quad (5-16)$$

[注: 因为 ψ_1 不是归一化的波函数, 所以 \bar{p}_x 要除以 $\int \psi_1^* \psi_1 dx$]

$$\bar{p}_x = \frac{\int \psi_2^* \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_2 dx}{\int \psi_2^* \psi_2 dx} = -\sqrt{2mE_x} = -\sqrt{p_x^2} \quad (5-17)$$

由(5-16)和(5-17)式得知 ψ_1 相应于具有动量为 p_x 的质点在 $+x$ 方向的运动。 ψ_2 相应于具有动量为 $-p_x$ 的质点在 $-x$ 方向的运动。

现在再来看由 ψ_1 表示的质点在 x 到 $x+dx$ 间的概率。根据量子力学基本假定 I 得知概率密度为 $\psi^* \psi$ 由于

$$\psi_1^* \psi_1 = c_1^* c_1 = |c_1|^2 \quad (5-18)$$

但是 c_1 是一个常数, 因此它与 x 无关。这就告诉我们, 不管在什么地方沿着其运动的途径能找到质点的概率都是相等的。因此, 我们不能对质点的位置加以描述。从测不准关系式来看, 这是很自然的, 因为我们已经确定了粒子的动能也就是 $\Delta p_x = 0$, 因此要满足关系式 $\Delta p_x \Delta x \sim h$, 只有 $\Delta x \rightarrow \infty$ 。

这里还必须说明一下, 在自由质点的情况中, 由于 $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx$ 是发散的, 因此常数 c_1 和 c_2 不能通过波函数归一化的方法来求得。也就是说, 自由质点的波函数是不能归一化的。这从自由质点在各处出现的概率都相等这一点来看是很容易理解的。

三、在一维势箱中运动的质点

一个具有质量为 m 的质点, 在长为 l 的一维势箱内进行运动, 在势箱内质点的势能为零, 在势箱外任何处, 质点的势能都为无穷大。由于质点的势能不可能为无穷大, 因此质点将始终

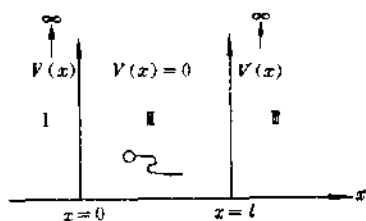


图 5-1 质点在一维势箱中的运动

在势箱内。这样一个体系从物理上来看似乎是不真实的, 但我们在以后将看到这种模型当用来处理某些共轭分子时, 可以取得一定的成功。

我们可以分作三个区域来加以研究 (见图 5-1)。在区域 I 和 III 内, $V(x) = \infty$, 因此在这两个区域的质点的薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x - \infty) \psi = 0 \quad (5-19)$$

由于 E 和 ∞ 相比, 可忽略不计。

我们就得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \quad \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (5-20)$$

因此我们得出结论在势箱之外

$$\psi_I = 0, \quad \psi_{III} = 0$$

对于区域 II, x 是在 0 到 l 之间, 势能 $V(x) = 0$, 因此质点的薛定谔方程可写成

$$\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E_x \psi_{II} = 0 \quad (5-21)$$

(5-21) 式中的 E 是总能量, ψ_{II} 就是质点在区域 II 内的波函数, 与 (5-13) 式有相同的解。

$$\psi_{II} = c_1 e^{2\pi i \sqrt{2mE_x} x / h} + c_2 e^{-2\pi i \sqrt{2mE_x} x / h} \quad (5-22)$$

我们引进通用的常数 \hbar , 使 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 则上式可化为

$$\psi_{II} = c_1 e^{i\sqrt{2mE_x} x / \hbar} + c_2 e^{-i\sqrt{2mE_x} x / \hbar} \quad (5-23)$$

暂时令

$$\theta = \sqrt{2mE_x} x / \hbar \quad (5-24)$$

$$\psi_{II} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta} \quad (5-25)$$

根据 (4-5) 式就有

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

其中 A 和 B 是新的任意常数。因此

$$\psi_{II} = A \cos [\sqrt{2mE_x} x / \hbar] + B \sin [\sqrt{2mE_x} x / \hbar] \quad (5-26)$$

现在我们利用边界条件来求 A 和 B , 假定波函数是连续的也就是在数值上没有突然的跳跃 (在这里是合乎情理的), 那末 ψ 在点 $x=0$ 处必须是连续的, 于是 ψ_I 和 ψ_{II} 在 $x=0$ 处必须有相同的值, 即

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_I = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II}$$

由于 ψ_I 在 $x=0$ 处等于零, 所以

$$\begin{aligned} 0 &= \lim_{x \rightarrow 0} \{ A \cos [\sqrt{2mE_x} x / \hbar] + B \sin [\sqrt{2mE_x} x / \hbar] \} \\ 0 &= A \end{aligned}$$

$$\therefore \psi_{II} = B \sin [2\pi / h \sqrt{2mE_x} x] \quad (5-27)$$

再应用连续性的条件, 当 $x=l$ 时, $\psi_{II} = \psi_{III} = 0$, 就得到

$$\psi_{II} = B \sin [2\pi / h \sqrt{2mE_x} l] = 0 \quad (5-28)$$

因为 B 不能等于零, 如果 $B=0$, 即意味着波函数到处都等于零, 那这将会是一个空的势箱了。所以

$$\sin [2\pi / h \sqrt{2mE_x} l] = 0$$

因为正弦函数只有在 $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi \dots$ 才会等于零, 因此

$$2\pi / h \sqrt{2mE_x} l = \pm n\pi \quad (5-29)$$

这里我们必须将 $n=0$ 除外, 因为它将得到

$$(2\pi/h)\sqrt{2mE_x}l=0$$

从(5-27)可以看出上述结果将使 ψ_{II} 等于零,这将不符合我们的假定。根据(5-29)式就有

$$(4\pi^2/h^2)(2mE_x)l^2=n^2\pi^2$$

$$E_x=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (5-30)$$

其中 n 称为量子数。由此可见,只有符合(5-30)式的能量值才能允许 ψ_{II} 满足在 $x=l$ 处连续的边界条件。而边界条件的应用使我们得到了关于能量值是量子化的结论。这与经典力学中质点可以在势箱内取任何非负的能量值的结论显然不同。

现在再来决定 B 的值。将(5-29)式代入(5-27)式,就得到

$$\psi_{II}=B\sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (5-31)$$

在(5-31)式中的 $n\pi$ 前面我们将不必使用负号,因为这并没有给出其它独立的解。由于 $\sin(-\theta)=-\sin\theta$,所以我们只要在正号的解前面乘上一个常数 -1 即可。

现在用归一化条件来求 B 值。根据量子力学基本假定I,就有

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

即

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

因为 ψ_I, ψ_{III} 都等于零,将 ψ_{II} 代入上式即得

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

$$|B|^2 \frac{l}{2} = 1$$

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

这里我们得到的是 B 的绝对值,因此 B 可以是 $-\sqrt{2/l}$,也可以是 $\sqrt{2/l}$,因为 B 不一定要取实数,因此我们可以用具有绝对值为 $\sqrt{2/l}$ 的复数来表示,即 $B=\sqrt{2/l}e^{i\alpha}$ 。当 $\alpha=0$ 时, $B=\sqrt{2/l}$ 。

这样我们就有

$$\psi_{II} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (5-32)$$

图5-2为波函数 ψ_{II} 和概率密度 ψ_{II}^2 对 x 所作的图。从图中 a 可以看出波函数在有些点是等于零等,这些点就称为节点,每当量子数 n 增加1时,节点就增加一个。对于 ψ_{II} 和 $|\psi_{II}|^2$ 存在着节点似乎令人觉得奇怪。以 $n=2$ 来看,图5-2(b)告诉我们,在势箱的中间,即在 $x=l/2$ 处找到质点的概率为零,人们不禁要问:质点是怎样从势箱的这半边到另半边去但却不在中间作短暂的停留呢?这种似乎极为奇怪的现象,实际上是由于人们企图用日常从经验所得到的宏观粒子的运动

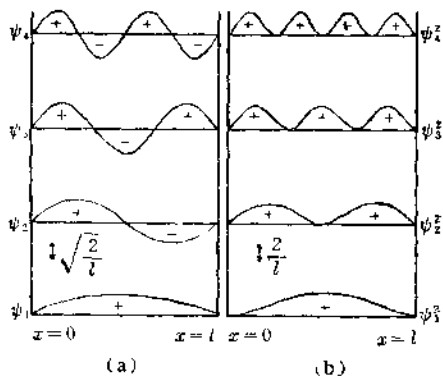


图5-2 在一维势箱中质点的波函数和概率密度; ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4 相应于 $n=1, 2, 3, 4$ 的波函数

规律去理解微观粒子的结果。如果我们认识到电子以及其它实物微粒不能用经典物理的概念去描述的话,那末就不会感到奇怪了。

从上面的讨论中,我们得到了一系列的波函数,而每个都相应于不同的能量值,这些能量值是由量子数 n 所决定的, n 可以取 1, 2, 3, ... 等整数。若用 ψ_n 来表示具有量子数 n 值的某一个波函数,则

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

$$\psi_n = 0 \quad (\text{在其它地方})$$

四、在三维势箱中运动的质点

现在我们来考虑三维势箱中运动的质点,其中用到的一些方法对解决其它量子力学问题是有用处的。假定质点在边长为 a , b 和 c 的方势箱中运动,它的势函数 $V(x, y, z)$ 在 $0 < x < a$, $0 < y < b$ 和 $0 < z < c$ 的区域内等于零,面在这一区域的边界上突然增至无穷大,并且在边界外的所有其它地方也都是无穷大,因此质点的薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi \quad (5-33)$$

要求解方程(5-33)必须应用变数分离的方法。为此我们设

$$\psi = X(x)Y(y)Z(z) \quad (5-34)$$

其中 $X(x)$, $Y(y)$, $Z(z)$ 分别地只是 x , y 和 z 的函数,将(5-34)式代入(5-33)式

$$YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} XYZ \quad (5-35)$$

将(5-35)式的两边各除以 $X(x)Y(y)Z(z)$, 则得

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} \quad (5-36)$$

(5-36)式的左边各项只是 x 与 y 的函数,而与 z 无关,右边只是 z 的函数,只决定 z 而与 x , y 无关。要使方程的左边恒等于右边,只有左右两边都等于一个常数。如果令此常数为 $-\frac{2mE_z}{\hbar^2}$, 则方程(5-36)可化为如下的二个方程:

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = \frac{2mE_z}{\hbar^2} \quad (5-37)$$

和

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2mE_z}{\hbar^2} \quad (5-38)$$

将(5-38)式重新整理一下,即得

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_z) = -\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \quad (5-39)$$

用分离(5-36)式的同样方法使方程(5-39)两边都等于一个常数 $-\frac{2m}{\hbar^2} E_y$, 于是就有

$$-\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \frac{2mE_y}{\hbar^2} \quad (5-40)$$

和

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_x - E_y) = -\frac{2m}{\hbar^2} E_z \quad (5-41)$$

方程(5-37), (5-40)和(5-41)式和上一节讨论的在一维势箱内的质点的方程完全一样, 只是将原来方程中的 ψ 换成 X, Y 和 Z 。因此我们可以立刻写出上述三个方程的解, 即

$$\begin{aligned} X &= \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} & E_x &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \\ Y &= \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin \frac{n_y \pi y}{b} & E_y &= \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \\ Z &= \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin \frac{n_z \pi z}{c} & E_z &= \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2} \end{aligned} \quad (5-42)$$

于是就有

$$\psi = XYZ = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (5-43)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (5-44)$$

上述把三维空间问题用变数分离法化为一维空间的问题, 从而可以很快求解的方法是很重要的。对于那些可以进行变数分离的方程来讲这个方法是带有普遍意义的。如果一个体系的哈密顿算符可以写成

$$H = \sum_i H_i \quad (5-45)$$

其中 H_i 只是与某一坐标 q_i 有关, 那末此体系的波函数 ψ 就可写成

$$\psi = \prod_i \phi(q_i) \quad (5-46)$$

其中 $\phi(q_i)$ 只与 q_i 有关。体系的总能量就可表示成

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (5-47)$$

而 ε_i 是相应于质点在波函数 ϕ_i 时的能量。其中指标必须遍及所有质点的所有坐标。

上述的变数分离法广泛地被应用于量子力学的多电子问题。这将在以后的章节中进行讨论。

现在我们再回过头来讨论三维势箱中质点的运动。如果三维势箱的三个边的长度都相等, 即 $a = b = c$, 则(5-44)式变成

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5-48)$$

现在我们来看比最低能量稍高一点的一个能量应该怎样表示。在这个状态中一个量子数是2, 另外两个量子数则是1, 所以 $E = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{ma^2}$ 。但是可以有三种不同的量子数组合都相应于这个能量值。如果我们将三个量子数 n_x, n_y 和 n_z 列在能量后面的括号内, 就可表示成下列三种组合:

$$E(2, 1, 1) = E(1, 2, 1) = E(1, 1, 2) = \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad (5-49)$$

当体系的两个以上的波函数具有相同能级时, 这样的能级就称为简并性能级, 它所相应的

波函数则称为简并态,而相应于同一能量值的波函数的数目就称为简并度。上面讨论的第二最低能量态的例子中,能级是三重简并的。

五、一维谐振子

1. 谐振子的薛定谔方程及其解

在经典力学中,一维空间谐振子的哈密顿函数具有下面的形式:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{f}{2} x^2 \quad (5-50)$$

其中 p_x 是质点的动量, x 是质量为 m 的质点离开平衡位置 ($x=0$) 的位移, ν_0 是振动频率。

一维空间的谐振子的理论在应用上有很大价值,因为经典力学告诉我们只要选择适当的坐标,任意粒子体系的微小振动都可以认为是一些相互独立无关的振子的集合的运动。普朗克在他的辐射理论中将辐射物质的中心当作一些谐振子,从而得到和实验相符合的结果。以后我们也将讨论到,在分子光谱中,我们可以把分子的振动近似地当作谐振子来处理。还有在原子核的研究中,我们也可把中子和质子的波函数近似地作为谐振子的波函数。另外在量子场论中电磁场的问题也能归结成谐振子的形式。因此在量子力学中,谐振子问题的地位远较经典物理中来得重要。

在 q -表象中,谐振子的薛定谔方程式可以立刻从(5-50)式得到

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2 \psi = E\psi$$

即

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2) \psi = 0 \quad (5-51)$$

为方便起见,引进量 $\lambda = 8\pi^2 m E / \hbar^2$ 和 $\alpha = 4\pi^2 m \nu_0 / \hbar$ (5-51)式就可写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2) \psi = 0 \quad (5-52)$$

当然我们必须要求 $\psi(x)$ 在从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的整个区域内都能满足(5-52)式,而且都符合对波函数提出的整个区域内连续单值和有限的条件。(5-52)式的一个解法就是利用 $\psi(x)$ 的幂级数展开,各个 x 幂的系数可由把 $\psi(x)$ 的级数解代入波动方程来决定。但是在求解这种问题时有一个非常有用的方法。这种方法首先可在大的正 x 值或负的 x 值区间内决定 ψ 的形式,然后在 ψ 中引入一个幂级数形式的因子(它后来可简化成一个多项式)来讨论 ψ 对于小的 $|x|$ 的行为。这个方法称为多项式方法。在解谐振子及其它许多问题都会用到这个方法。

为此我们先考虑 $|x|$ 非常大时的特殊解,由于 $|x|$ 很大,这时 λ 相对于 $\alpha^2 x^2$ 是小到可以忽略的地步,因此(5-52)式中 $(\lambda - \alpha^2 x^2)$ 可以近似地被 $-\alpha^2 x^2$ 所取代,而(5-52)式就变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha^2 x^2 \psi \quad (5-53)$$

指数函数

$$\psi = e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2} \quad (5-54)$$

能够渐近地满足方程(5-53),因为 ψ 的导数为

$$\frac{d\psi}{dx} = \pm \alpha x e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2} \quad (5-55)$$

和

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2 x^2 e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2} \pm \alpha e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2} \quad (5-56)$$

在这两个渐近解 $e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ 和 $e^{+\frac{\alpha}{2} x^2}$ 中, 第二个解是不能作为波函数的, 因为它随着 $|x|$ 的增加而迅速地趋近于无穷大, 因此只有第一个解才是合理的解。而当取 $e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ 作为解时, $\frac{d^2\psi}{dx^2}$ 中的第二项在所考虑的区域(即 $|x|$ 非常大)是可以忽略的。(5-56)式即等于(5-53)式。

虽然 $e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ 只是渐近方程(5-53)式的解, 但我们根据它的启示, 有理由可以用下面的式子作为原方程的试探解, 即

$$\psi = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} f(x) \quad (5-57)$$

并有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} \{ \alpha^2 x^2 f - \alpha f - 2\alpha x f' + f'' \} \quad (5-58)$$

(5-58)式中 f' 和 f'' 分别代表 $\frac{df}{dx}$ 和 $\frac{d^2f}{dx^2}$ 。将(5-57)和(5-58)式代入(5-52)式, 并将整个方程用 $e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$ 除一下, 方程(5-52)式就变为

$$f'' - 2\alpha x f' + (\lambda - \alpha) f = 0 \quad (5-59)$$

其中 $\alpha^2 x^2 f$ 的项已经消去。

现在我们引进一个新的变量 ξ , 使

$$\xi = \sqrt{\alpha} x \quad (5-60)$$

并用 $H(\xi)$ 来代替 $f(x)$ 。于是可将(5-59)式化为

$$\frac{d^2 H}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH}{d\xi} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) H = 0 \quad (5-61)$$

[注意: $\frac{d}{dx} = \frac{d}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\alpha} \frac{d}{d\xi}$, $\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{d\xi} \cdot \left(\sqrt{\alpha} \frac{d}{d\xi} \right) \frac{d\xi}{dx} = \alpha \frac{d^2}{d\xi^2}$, 将此代入(5-59)式即得(5-61)式。]

现在我们将 $H(\xi)$ 表成幂级数, 并求它的导数:

$$\begin{aligned} H(\xi) &= \sum_{\nu} a_{\nu} \xi^{\nu} = a_0 + a_1 \xi + a_2 \xi^2 + a_3 \xi^3 + \dots \\ \frac{dH}{d\xi} &= \sum_{\nu} \nu a_{\nu} \xi^{\nu-1} = a_1 + 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 + \dots \\ \frac{d^2 H}{d\xi^2} &= \sum_{\nu} \nu(\nu-1) a_{\nu} \xi^{\nu-2} = 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 \xi + 3 \cdot 4a_4 \xi^2 + \dots \end{aligned}$$

将这些表示式代入(5-61)式, 就得到下面的形式:

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3 \xi + 3 \cdot 4a_4 \xi^2 + 4 \cdot 5a_5 \xi^3 + \dots - 2a_1 \xi - 2 \cdot 2a_2 \xi^2 - 2 \cdot 3a_3 \xi^3 - \dots \\ + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_0 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_1 \xi + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_2 \xi^2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 \right) a_3 \xi^3 + \dots = 0 \end{aligned}$$

为了使上述级数对于所有的 ξ 值都等于零, 也就是使得 $H(\xi)$ 为(5-61)式的解, 所以其中 ξ 的各次幂的系数必须分别等于零, 因此就有:

$$1 \cdot 2a_2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right)a_0 = 0$$

$$2 \cdot 3a_3 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\right)a_1 = 0$$

$$3 \cdot 4a_4 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2 \cdot 2\right)a_2 = 0$$

$$4 \cdot 5a_5 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2 \cdot 3\right)a_3 = 0$$

或者一般说来, ξ^ν 的系数为

$$(\nu+1)(\nu+2)a_{\nu+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right)a_\nu = 0 \quad (5-62)$$

也可写成

$$a_{\nu+2} = -\frac{\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 2\nu - 1\right)}{(\nu+1)(\nu+2)}a_\nu \quad (5-63)$$

此式称为循环公式(也称递推公式), 从(5-63)式可以推出 a_2, a_3, a_4, \dots 等其它系数, 只要 a_0 和 a_1 确定后就可以了。如果令 a_0 等于零, 那末此级数只出现奇次幂; 如果令 $a_1 = 0$, 则此级数只出现偶次幂。于是 $H(\xi)$ 中只含有两个任意的常数 a_0 和 a_1 , 这和二阶微分方程有两个任意常数的特点相符, 因此得到循环公式以后可以说微分方程(5-61)已经被解决了。

但是, 我们还要讨论一下, 这样得到的解是否合乎波函数所要求的单值, 连续和有限的条件。

从循环公式我们得知当 ν 相当大时,

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} = \frac{2\nu+1-\frac{\lambda}{\alpha}}{(\nu+1)(\nu+2)} = \frac{2}{\nu} \quad (5-64)$$

这一情况和下面的级数当 ν 数值很大时相同, 已知

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$e^{\xi^\nu} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \frac{\xi^6}{3!} + \dots + \frac{\xi^\nu}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!} + \frac{\xi^{\nu+2}}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!} \quad (5-65)$$

当 ν 值很大时, 用 b_ν 和 $b_{\nu+2}$ 来代表 ξ^ν 和 $\xi^{\nu+2}$ 的系数, 则

$$\frac{b_{\nu+2}}{b_\nu} = \frac{\left(\frac{\nu}{2}\right)!}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!} = \frac{1}{\frac{\nu}{2}+1} = \frac{2}{\nu} \quad (5-66)$$

因为 ν 很大, 分母中的 1 可以略去。

把(5-64)式与(5-66)式相比较, 我们看出

$$\frac{b_{\nu+2}}{a_{\nu+2}} = \frac{b_\nu}{a_\nu} = \dots = \text{常数}$$

由此可以看出, 方程(5-61)的级数解 H 和级数 e^{ξ^ν} 的系数比是一个常数, 所以 $H(\xi)$ 级数的高次项与 e^{ξ^ν} 级数的对应项只差一个常数倍, 因此当 ξ 很大时和 e^{ξ^ν} 一样地增加, 将(5-57)式

和(5-60)式联系起来,并且将 $H(\xi)$ 换成 e^ξ 就有

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} f(x) = e^{-\xi^2/2} H(\xi) \rightarrow e^{\xi^2/2} \quad (5-67)$$

即是当 $\xi \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow \infty$ 由此可见, ψ 不是一个合乎条件的波函数。显然这是因为(5-63)式循环公式一般说来不满足边界条件,但是可以很容易地指出在特选的 $\frac{\lambda}{\alpha}$ 时,这个级数在某项中断而变成多项式。例如当 $\frac{\lambda}{\alpha} = 1$ 时,从(5-63)式可以看出 $a_2 = 0$, 当然,这时其它的各项系数也都等于零,因此只会有一项 a_0 , 当 $\frac{\lambda}{\alpha} = 5, 9, 13, \dots$ 则 $H(\xi)$ 级数将在第二,第三等项分别中断。于是根据循环公式,我们得到这级数终止于第 n 项的条件为

$$\frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1$$

把 α 和 λ 的值代入

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E_n = \frac{4\pi^2 m \nu_0}{h} (2n + 1)$$

由此得到

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5-68)$$

从上述讨论中可以看出,在满足谐振子的波动方程的 ψ 函数中,只有那些相当于一系列分立的谐振子能值的函数,才能满足边界条件。将(5-68)式和普朗克的量子论公式

$$E_n = n h \nu_0$$

相比较时可以看出它们的不同,这就是量子力学的线性谐振子的量子数永远用“半”整数 $n + \frac{1}{2}$ 来表示,因此即使在最低的量子态(当 $n = 0$)时,谐振子的能量也不等于零而是等于

$$E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$$

此能量值 E_0 称为零点能,意味着在绝对零度时也不消失。

对应于每一个能级只有一个独立的波函数,所以(5-52)式的解 ψ 将是

$$\psi_n = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5-69)$$

其中 N_n 为归一化常数。如上所述, $H_n(\xi)$ 是一个多项式,通常称为厄尔米特多项式,其中的 n 是它的幂次。下面是 n 从 0 到 10 的十个厄尔米特多项式的数值:

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

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

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

$$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$$

$$H_7(\xi) = 128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi$$

$$H_8(\xi) = 256\xi^8 - 3584\xi^6 + 13440\xi^4 - 13440\xi^2 + 1680$$

$$H_9(\xi) = 512\xi^9 - 9216\xi^7 + 48384\xi^5 + 80640\xi^3 + 30240\xi$$

$$H_{10}(\xi) = 1024\xi^{10} - 23040\xi^8 + 161280\xi^6 - 403200\xi^4 + 302400\xi^2 - 30240$$

利用循环公式很容易计算出其他的一些厄尔米特多项式。

2. 谐振子波函数的性质

本节将讨论谐振子波函数及其概率分布的特征，并且将和经典理论作一比较。在上一节中已经得到了谐振子波函数的具体形状(见 5-69)，如果将 $\psi_n(\xi)$ 对 ξ 作图，则($n=1\cdots 6$)可得图 5-3 所示。

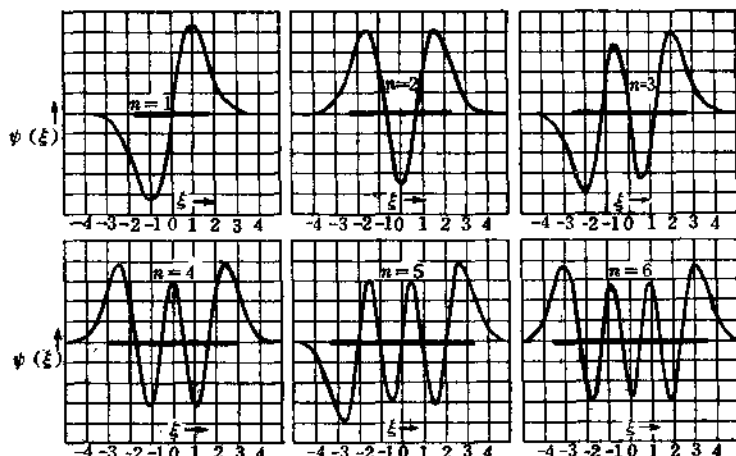


图 5-3 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 的线性谐振子的本征函数

从图 5-3 中可以看出， ψ_n 曲线和 ξ 轴除外面两个交点以外，共有 n 个交点。如果以 $|\psi_n|^2$ 对 ξ 作图，则得概率分布曲线图，如图 5-4 和 5-5 所示。

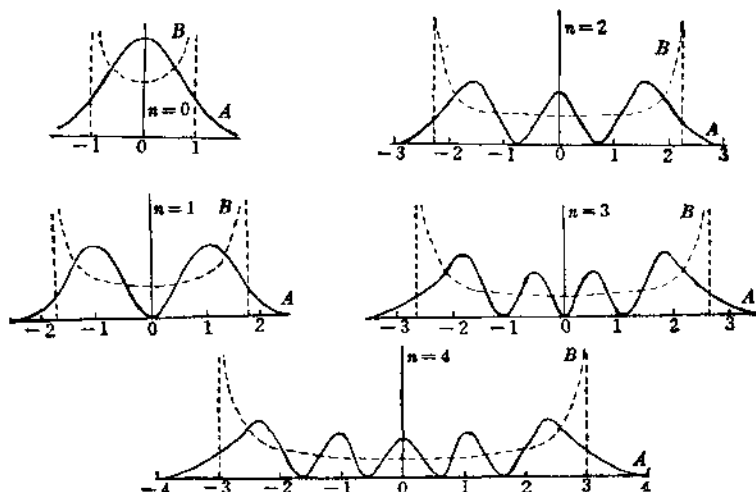


图 5-4 $n=0, 1, 2, 3, 4$ 的概率密度分布

图 5-4 和 5-5 中的虚线是根据经典理论画出的概率分布曲线，很据经典力学，质点在 x 和 $x+dx$ 之间出现的概率与质点经过 dx 所需要的时间成正比：

$$W_{\text{经典}}(x)dx = \frac{dt}{T} = \frac{\omega_0}{2\pi} \frac{dx}{v} \quad (5-70)$$

上式中 T 是振动的周期, ω_0 为圆频率, dt 是质点通过 dx 所需的时间, v 为质点的速度, 由振动方程

$$x = a \cos \omega_0 t$$

其中 a 为振动振幅, 所以

$$v = -a\omega_0 \sin \omega_0 t = -a\omega_0 \sin \theta$$

其中 θ 称为运动的相角, 因为 $\sin \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \theta}$, 而 $\cos \theta = \frac{x}{a}$ 就有

$$v = \pm a\omega_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad (5-71)$$

其中正负号表示谐振子的位移可正可负, 将(5-71)式代入(5-70)式即得

$$W_{\text{经典}}(x)dx = \frac{1}{2\pi a} \cdot \frac{dx}{\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{1/2}} \quad (-a \leq x \leq +a) \quad (5-72)$$

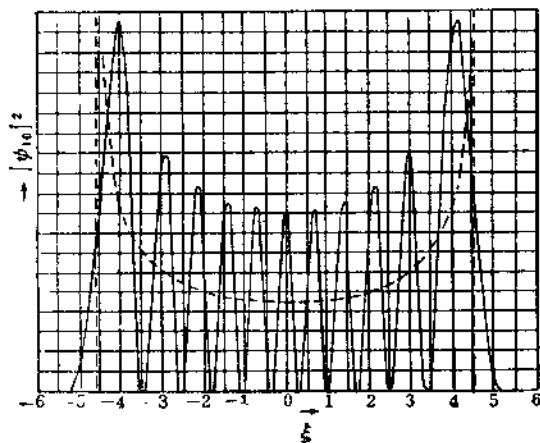


图 5-5 $n=10$ 的概率密度分布

将概率分布之数 $W_{\text{经典}}(x)$ 对 x 作图, 便得图 5-4, 图 5-5 中的虚线, 将结果与量子力学对比, 我们可以得到以下两点结论:

(1) 从经典结果来看, 粒子的概率只在某区域内才不等于零 (这个区域即是被图 5-3 中虚线所限定的部分), 这个区域称为经典禁区, 并且在这个区域的边缘概率为最大。但按量子力学的概率分布在经典禁区边缘虽然也有最大概率, 可是在经典禁区以外, 概率并不等于零。

(2) 当量子数 n 的数值小的时候, 量子概率分布和经典概率分布差得很远, 但当

n 很大时, 量子概率分布就较接近于经典的概率分布。从 $n=10$ 的曲线上可以看出这一点。这是符合对应原理的。

3. 厄尔米特多项式的性质

① 厄尔米特多项式的普遍表示式

先从下列方程出发

$$\frac{dy}{d\xi} + 2\xi y = 0 \quad (5-73)$$

它的解〔注〕应该是

$$y = ce^{-\xi^2} \quad (5-74)$$

对(5-73)式求导 $(n+1)$ 次就得到

〔注〕 进行变数分离得 $\frac{dy}{y} = -2\xi d\xi$, 两边积分即得(5-74)式。

$$\frac{d^{n+2}y}{d\xi^{n+2}} + 2\xi \frac{d^{n+1}y}{d\xi^{n+1}} + 2(x+1) \frac{d^ny}{d\xi^n} = 0 \quad (5-75)$$

我们引进

$$z \equiv \frac{d^ny}{d\xi^n} = e \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (5-76)$$

则可以将(5-75)式写成

$$\frac{d^2z}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dz}{d\xi} + 2(n+1)z = 0 \quad (5-77)$$

由(5-76)式可以假定

$$z = u_n(\xi) e^{-\xi^2} \quad (5-78)$$

即令其中

$$u_n(\xi) = e^{\xi^2} z \quad (5-79)$$

将(5-76)式代入(5-79)式就可得到

$$u_n(\xi) = e e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (5-80)$$

显然 $u_n(\xi)$ 是一个多项式。

现将(5-78)式代入(5-77)式, 经过化简后, 就得到

$$\frac{d^2u_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du_n(\xi)}{d\xi} + 2nu_n(\xi) = 0 \quad (5-81)$$

将(5-81)式和(5-61)式相比较, 立刻可以看到, 如果把(5-61)式中的 $\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right)$ 改成 $2n$, 则(5-61)式立刻就化为(5-81)式, 而 $\frac{\lambda}{\alpha} - 1 = 2n$ 正是级数切断而成多项式的条件。由此可见, $u_n(\xi)$ 和由前面讲过的循环公式(5-63)式以及切断级数的上述条件所决定的多项式, 最多只能相差一个因子, 因为 $u_n(\xi)$ 所适合的方程和(5-61)方程既然相同, $u_n(\xi)$ 又是一个多项式, 将此多项式代入(5-81)式得到的循环公式, 当然和(5-63)式相同。事实上, 如果将(5-80)中的 e 换成 $(-1)^n$, 则 $u_n(\xi)$ 就等于厄尔米特多项式。因此当我们取 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 等数值代入(5-80)式时, 就得到厄尔米特头上的几个多项式。这样我们就得到了厄尔米特多项式的普遍表示式:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} (e^{-\xi^2}) \quad (5-82)$$

厄尔米特多项式一般也可表示成下列形式:

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)(2\xi)^{n-2}}{1!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(2\xi)^{n-4}}{2!} + \dots \quad (5-83)$$

② 厄尔米特多项式的二个重要性质

i)

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) \quad (5-84)$$

证明: 将(5-83)式逐项微分, 即得

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2n \left\{ (2\xi)^{n-1} - \frac{(n-1)(n-2)}{1!} (2\xi)^{n-3} + \dots \right\} = 2nH_{n-1}(\xi) \quad (5-85)$$

对(5-85)再次微分, 即

$$\frac{d^2H_n(\xi)}{d\xi^2} = 2n \frac{dH_{n-1}(\xi)}{d\xi} = 4n(n-1)H_{n-2}(\xi) \quad (5-86)$$

若将(5-85)和(5-86)式代入微分方程(5-81), 即得

$$4n(n-1)H_{n-2} - 4n\xi H_{n-1} + 2nH_n = 0$$

$$\xi H_{n-1} = (n-1)H_{n-2} + \frac{1}{2}H_n \quad (5-87)$$

若用 $n+1$ 代替 n 时, 我们就可得到

$$\xi H_n = nH_{n-1} + \frac{1}{2}H_{n+1} \quad (5-88)$$

各项乘以 2 即得(5-84)式。

ii) $H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$ 在区间 $(-\infty, \infty)$ 形成一个正交集, 且有

$$\int_{-\infty}^{\infty} [e^{-\frac{1}{2}\xi^2} H_n(\xi)]^2 d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi} \quad (5-89)$$

证明: 设 m 小于 n , 于是

$$(-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) \frac{d^n(e^{-\xi^2})}{d\xi^n} d\xi$$

运用分部积分, 即得

$$(-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \left[\frac{H_m(\xi) d^{n-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-1}} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dH_m}{d\xi} \frac{d^{n-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-1}} d\xi \quad (5-90)$$

(5-90) 式的第一项由于 $e^{-\xi^2}$ 和所有其导数在 $\xi = \pm\infty$ 时都等于零, 因此这一项等于零。再将

$\frac{dH_m}{d\xi}$ 换成 $2mH_{m-1}$, 就有

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = (-1)^{n+1} 2m \int_{-\infty}^{\infty} H_{m-1} \frac{d^{n-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-1}} d\xi \quad (5-91)$$

重复进行这一过程, 我们最终可得到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi &= (-1)^{n+m} 2^m m! \int_{-\infty}^{\infty} H_0(\xi) \frac{d^{n-m}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-m}} d\xi \\ &= (-1)^{n+m} 2^m m! \left[\frac{d^{n-m-1}(e^{-\xi^2})}{d\xi^{n-m-1}} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0 \end{aligned} \quad (5-92)$$

这就证明了 $H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$ 形成了一个正交集。

若 $m=n$, 则可运用同样过程, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} [H_n(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi = (-1)^{2n} 2^n n! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2^n n! \sqrt{\pi}$$

由此可知, $\frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})^{1/2}} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$ 形成一个正交归一集合。

习 题

1. 试求 $y''(x) + 4y(x) = 0$ 的通解。
2. (i) 在二阶线性齐次微分方程的特征方程有相等根的情况下, 即 $m_1 = m_2 = m$, 方程只有一个独立解 e^{mx} , 试证明 xe^{mx} 亦为方程的根。
(ii) 试求 $y'(x) - 2y'(x) + y(x) = 0$ 的通解。
3. 试证明在一维势箱中运动的质点的各个波函数互相正交。

4. 设质点位于具有不可穿透的壁的二维势箱内(见图)箱的边长为 l_1 和 l_2 。

(i) 试求给定质点的可能有的能量值。

(ii) 由归一化条件求出粒子的波函数表示式。

5. 有一质量为 1 克的小球,以 1.0 厘米/秒的速度在一个长为 10 厘米的一维势箱内运动, 试求小球的量子数 n 是多少?

6. 试证明当一个电子在具有半径为 a 的圆环上运动时, 若 $V(\theta)=0$, 则

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin n\theta, \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos n\theta,$$

$$E_1 = E_2 = \frac{\hbar^2 n^2}{8\pi^2 m a^2}, \quad n=1, 2, 3, \dots$$

其中, θ 为从任意选定的原点标起的矢径角。

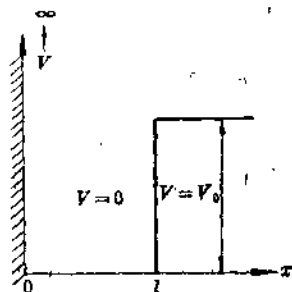
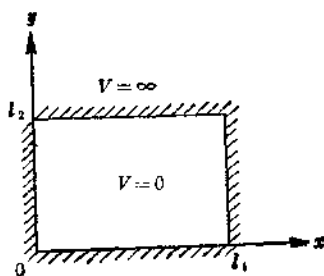
7. 电子在真空中可看作被限制在长为 0.1 厘米的板极和丝极间的一维势箱内。试计算在此情况下, 电子的能级间隔是多少? 此电子的行为类似于波还是小球? 若电子的能量为 100eV, 问电子的量子数是多少?
8. 若一具有能量为 E 的微观质点在一维势场中运动, 此势场的构型如图所示。试证明在 $E > V_0$ 的条件下, 质点可以有任意的能量值 E , 即在给定情形下能级的谱是连续的(连续谱)。

9. 试证明一维谐振子在基态时的动能和势能的平均值相等。

10. 一个质量为 1 克的质点被一弹簧联于一个固定点, 若此质点只能在 x 方向运动。当此弹簧受到 10000 达因拉力的作用时, 它被拉长了 1 厘米, 试求此体系的零点能。如果此体系的能量等于 kT , 这相当于体系在室温下达到了热动平衡, 试计算体系的量子数。(波尔兹曼常数 $k=1.4 \times 10^{-16}$ 尔格/度, $T=298K$)

11. 试用厄尔米特多项式的母函数来计算积分 $(x)_{nm}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_m x^2 dx$, 其中 ψ_n 和 ψ_m 都是谐振子的归一化的波函数。

[提示: 计算可从下面二个母函数出发 $S(\xi, s) = \sum_n \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n = e^{s^2 - (s-\xi)^2}$ 和 $T(\xi, t) = \sum_m \frac{H_m(\xi)}{m!} t^m = e^{t^2 - (t-\xi)^2}$ 。可参考量子力学导论(泡令和威尔逊著, 陈洪生译, 74页)]



参 考 书

1. H. Eyring, L. J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry (1944).
2. Ira N. Levine, Quantum Chemistry (1975).
3. 量子力学导论, 泡令和威尔逊著, 陈洪生译(1964)。
4. Leonard I. Schiff, Quantum. Mechanics 2nd ed.
5. Abraham Cohen. An Elementary Treatise on Differential Equations. (Second Edition).
6. Kenneth S. Pitzer, Quantum Chemistry (1954).
7. F. L. Pilar, Elementary Quantum Chemistry(1968).

第六章 质点在有心力场中的运动

有心力场的特征是质点在此场中的势能仅与该质点离某固定中心的距离 r 有关。质点在有心力场中运动的研究是讨论原子结构问题的基础。实际上目前对原子中电子运动情况的一般性的讨论是建立在单个质点在有心力场中运动的结果上的。因此质点在有心力场中的运动是量子力学的重要研究课题。

当一个质点在有心力场中运动而不受外界扰动时，它绕着任何轴运动的角动量都将保持不变(假定在起始时它有一固定值)。因此，了解在这种情况下角动量的本征值究竟能取那些数值对深刻认识原子中电子的运动情况是很有帮助的。为此本章将首先对角动量进行讨论，然后介绍质点在有心力场中的运动和氢原子(或类氢离子)问题。

一、角动量

在量子力学中有两类角动量即由质点在空间运动所产生的轨道角动量和由电子自旋所产生的自旋角动量。这里将讨论轨道角动量，自旋角动量将在以后讨论。

1. 角动量的算符

在第四章介绍矢量的矢积时，我们曾讲到过，在经典力学中角动量可以用一个矢量 \mathbf{L} 来表示。它是用质点与 O 的距离 \mathbf{r} 和线动量 \mathbf{p} 的矢积所定义的(见图 6-1)，即

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = |\mathbf{r}| |\mathbf{p}| \sin \theta \quad (6-1)$$

按照前面讲过的“右手规则”，若由 O 点作垂直于图所在平面的向上直线，则直线所指的方向就是 \mathbf{L} 的指向(参考图 4-5)。由于矢量 $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 也可写成行列式的形式(见(4-11)式)，所以就有

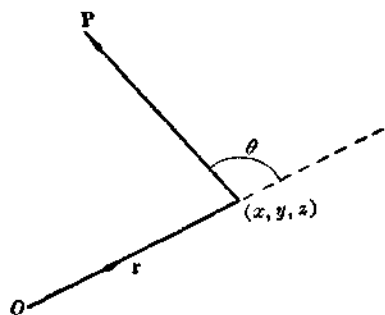


图 6-1

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (6-2)$$

(6-2)式中的 x, y, z 和 p_x, p_y, p_z 分别是 \mathbf{r} 和 \mathbf{p} 的沿 x, y 和 z 轴的分量。从量子力学的基本假定 III 得知 $p_k \rightarrow$

$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, (即 $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}$), 可将(6-2)式改写为

$$\mathbf{L} = -i\hbar \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (6-3)$$

将行列式展开时,就得到

$$\mathbf{L} = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{i} - i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \mathbf{j} - i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathbf{k} \quad (6-4)$$

因为 \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} 分别是沿 x , y , z 轴的单位矢量, 因此我们立刻就可看出角动量 \mathbf{L} 沿 x , y , z 轴的分量 L_x , L_y 和 L_z 分别为

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (6-5)$$

即

$$\mathbf{L} = iL_x \mathbf{i} + jL_y \mathbf{j} + kL_z \mathbf{k} \quad (6-6)$$

但是我们从来不运用 \mathbf{L} 本身, 而只是用到它和某些矢量的标积或者它的平方即角动量平方算符 L^2 , 从(6-6)式立刻可得

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (6-7)$$

根据(6-5)式立刻就有

$$\begin{aligned} L^2 &= -i\hbar^2 \left(x^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - 2xy \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right. \\ &\quad \left. + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2zx \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + x^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2x \frac{\partial}{\partial x} - 2y \frac{\partial}{\partial y} - 2z \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (6-8)$$

当我们应用(6-5)式和(6-8)式来求 L_x , L_y , L_z 和 L^2 的本征值和本征函数时, 就会发现由于这些算符是用笛卡儿坐标表示的, 因此从它们得到的偏微分方程将无法进行分离。为此必须将 L_x , L_y , L_z 和 L^2 用球极坐标(见图 4-1)来表示, 利用下列关系

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi & y &= r \sin \theta \sin \phi & z &= r \cos \theta \\ r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 & \cos \theta &= \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} & \tan \phi &= y/x \end{aligned} \quad (6-9)$$

再经过比较繁复的代换运算[注], 就可得到下列用球极坐标表示的上述算符的形式

$$L_x = i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (6-10)$$

$$L_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (6-11)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (6-12)$$

和

$$L^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (6-13)$$

2. 角动量的性质——对易规则

从角动量算符的是否可以对易的研究中得知, 角动量的三个分量 L_x , L_y , L_z 不能同时有确定的本征值。现在我们就先来证明 L_x , L_y , L_z 的不可对易的性质。在第四章算符一节中已经介绍过, 算符的能否对易, 可由它们的对易子来决定, 若 $L_x L_y - L_y L_x \neq 0$, 则 L_x 和 L_y 为不可对易, 若对易子等于零, 则为可对易算符。下面就来对 L_x 和 L_y 的对易子进行计算。在计算

[注] 读者可参阅 H. Eyring, J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry (1944) p. 40.

中, 必须注意算符的次序不可颠倒的特点。若以 $[L_x, L_y]$ 来表示 L_x 和 L_y 的对易子, 则

$$\begin{aligned} L_x(L_y\psi) - L_y(L_x\psi) &\equiv [L_x, L_y]\psi \\ &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + \hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= \hbar^2 \left(-yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x} - y \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} + yx \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} - zx \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} + zy \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} \right. \\ &\quad \left. - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= \hbar^2 \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

即

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad (6-14)$$

我们可以用类似的方法求得

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad (6-15)$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (6-16)$$

正如在力学量可以同时测定的条件一节中所指出的那样, 由于 $[L_x, L_y]$, $[L_y, L_z]$, $[L_z, L_x]$ 都不等于零, 因此 L_x, L_y, L_z 间都不可对易, 所以它们的本征值不能同时确定, 也就是说, 角动量的某一个分量一经在某特殊方向上取了确定数值, 则另外两个分量就不确定了。

虽然 L_x, L_y, L_z 间是不可对易的, 但是这些算符中的每一个却都能和 L^2 算符对易。现在我们就来计算 L^2 和 L_x, L_y, L_z 中每一个算符的对易子。

我们先来看 L^2 和 L_x 的对易子

$$[L^2, L_x] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_x] = [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x]$$

由于上式中

$$[L_x^2, L_x] = L_x^2 L_x - L_x L_x^2 = 0$$

所以

$$[L^2, L_x] = [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \quad (6-17)$$

不难证明

$$[L_y^2, L_x] = [L_y, L_x] L_y + L_y [L_y, L_x]$$

因此(6-17)式就可写作

$$\begin{aligned} [L^2, L_x] &= [L_y, L_x] L_y + L_y [L_y, L_x] + [L_z, L_x] L_z + L_z [L_z, L_x] \\ &= -i\hbar L_z L_y - i\hbar L_y L_z + i\hbar L_y L_z + i\hbar L_z L_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

即

$$[L^2, L_x] = 0 \quad (6-18)$$

用类似的方法就可得到

$$[L^2, L_y] = 0 \quad (6-19)$$

$$[L^2, L_z] = 0 \quad (6-20)$$

从上述的讨论中得知, 一个在空间运动的质点它的总角动量平方及角动量在某特定方向上的分量的本征值可以同时确定, 但是角动量的两个分量却不可能同时取确定值。

3. 角动量的本征值和本征函数

设 L_z 和 L^2 的本征函数为 Y 。从 (6-10) 式和 (6-13) 式中得知, L_z 和 L^2 仅与 θ 和 ϕ 有关, 因此 Y 也将只是 θ 和 ϕ 的函数, 即 $Y=Y(\theta, \phi)$, 所以要求 L_z 和 L^2 的本征值和本征函数就必须解出下列二个微分方程:

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-21)$$

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-22)$$

(1) L_z 的本征值方程的求解

应用 (6-12) 式我们就有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{l,m}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-23)$$

设

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (6-24)$$

代入 (6-23) 式, 就有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} [\Theta(\theta) \Phi(\phi)] = \hbar m \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (6-25)$$

$$-i\hbar \Theta(\theta) \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = \hbar m \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (6-26)$$

两边都除以 $-i\hbar \Theta$

$$\frac{d\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} = \frac{i\hbar m}{\hbar} d\phi \quad (6-27)$$

$$\Phi(\phi) = A e^{ik_m \phi / \hbar} \quad (6-28)$$

其中 A 是任意常数。现在要问 Φ 是否就可作为本征函数? 根据量子力学的基本假定 I, Φ 必须是单值函数, 因此用代表空间同一地点的 ϕ 和 $\phi+2\pi$ 代入 (6-28) 式, Φ 值应该不变。即

$$\Phi(\phi+2\pi) = \Phi(\phi) \quad (6-29)$$

$$A e^{ik_m \phi / \hbar} e^{ik_m 2\pi / \hbar} = A e^{ik_m \phi / \hbar}$$

$$e^{ik_m 2\pi / \hbar} = 1 \quad (6-30)$$

要使 $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha = 1$, 则 α 必须等于 $2\pi m$, 其中

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

因此, 从 (6-30) 式我们就有

$$2\pi \hbar m / \hbar = 2\pi m$$

$$\hbar m = m \hbar = \frac{m \hbar}{2\pi} \quad m = \dots -2, -1, 0, 1, 2 \dots \quad (6-31)$$

由此可见, 角动量在 Z 方向分量的本征值是量子化的。

现在再来求 Φ 。将 (6-31) 式代入 (6-28) 式, 就有

$$\Phi = A e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (6-32)$$

可以利用使 Φ 归一化的方法来求 A , 为此让我们先来考虑 r, θ, ϕ 的某个函数 F 。独立变量 r, θ 和 ϕ 的变化范围 (见图 4-1) 为

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi < 2\pi$$

如果用球极坐标来表示在笛卡儿坐标中的微体积元 $dx dy dz$, 则

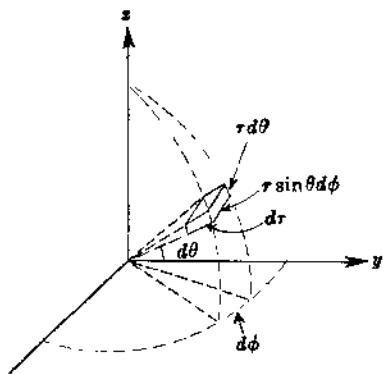


图 6-2

$$d\tau = \text{长} \times \text{宽} \times \text{高} = (r \sin \theta d\phi) \times (dr) \times (r d\theta) \\ = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (6-33)$$

假如要使 $F(r, \theta, \phi)$ 归一化, 就应满足下式:

$$\int_0^\infty \left\{ \int_0^\pi \left[\int_0^{2\pi} |F^2(r, \theta, \phi)| d\phi \right] \sin \theta d\theta \right\} r^2 dr = 1 \quad (6-34)$$

令 $F(r, \theta, \phi)$ 具有以下形式

$$F(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (6-35)$$

将(6-35)式代入(6-34)式, 就有

$$\int_0^\infty |R^2(r)| r^2 dr \int_0^\pi |\Theta^2(\theta)| \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi^2(\phi)| d\phi = 1 \quad (6-36)$$

若使 $F(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$ 中的每个因子都归一化, 则(6-36)式就可满足, 因此下列各式成立。

$$\int_0^\infty |R^2| r^2 dr = 1, \quad \int_0^\pi |\Theta^2| \sin \theta d\theta = 1 \\ \int_0^{2\pi} |\Phi^2| d\phi = 1 \quad (6-37)$$

从(6-24)式得知, Φ 是 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的一个因子, 而 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 则是 L_z 的本征函数, 它应该是归一化的, 所以 Φ 也必须是归一化的, 因此

$$\int_0^{2\pi} (A e^{im\phi})^* A e^{im\phi} d\phi = 1 \quad (6-38)$$

$$|A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1, \quad |A| = (2\pi)^{-1/2} \quad (6-39)$$

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad (6-40)$$

(2) L^2 的本征值方程的求解

根据(6-13)式就可将(6-22)式写成

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_{l,m}(\theta, \phi) = k_l Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-41)$$

将(6-24)式和(6-40)式代入(6-41)式

$$-\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \Theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = k_l \Theta \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

即

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \frac{k_l}{\hbar^2} \Theta = 0 \quad (6-42)$$

令 $\lambda = \frac{k_l}{\hbar^2}$, 则(6-42)式就可写成

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta + \lambda \Theta = 0 \quad (6-43)$$

用新变量来代替 θ , 设 $x = \cos \theta$, $\Theta(\theta) = y(x)$, 因此就有 $dx = -\sin \theta d\theta$, $\sin^2 \theta = 1 - x^2$ 以及

$$\frac{d\theta}{d\theta} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{d\theta} = -\frac{dy}{dx} \sin \theta = -(1-x^2)^{1/2} \frac{dy}{dx} \quad (6-44)$$

$$\frac{d}{d\theta} = -(1-x^2)^{1/2} \frac{d}{dx} \quad (6-45)$$

将新变量及(6-44)和(6-45)式代入(6-43)式就得

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dy}{dx} \right\} + \left\{ \lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} y = 0 \quad (6-46)$$

上式也可写成

$$(1-x^2) \frac{d^2y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0 \quad (6-47)$$

或

$$y'' - \frac{2x}{1-x^2} y' + \frac{1}{1-x^2} \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0 \quad (6-48)$$

(6-47)或(6-48)式就是有名的联属勒让德方程, 它的解就称为联属勒让德多项式或联属勒让德函数。现在我们就来求方程(6-47)或(6-48)的解。

方程(6-48)在 $x = \pm 1$ 时, 有两个奇点。所谓奇点就是当 $x = \pm 1$, $p(x)$ 和 $q(x)$ 变成了无穷大, y 就无法解出。如果能将方程(6-47)化成以下形式

$$x^2 y'' + x p'(x) y' + q'(x) y = 0 \quad (6-49)$$

根据微分方程的理论, 当 $x=0$ 时, 其中的 $p'(x)$ 和 $q'(x)$ 为有限值, 则 $x=0$ 处就称为正则点。在一个正则点的附近, 微分方程就可以用如下的方法求解。

用下列没有常数项的幂级数作为求解的出发点, 即

$$y = a_0 x^L + a_1 x^{L+1} + a_2 x^{L+2} + \dots \quad (6-50)$$

其中 $a_0 \neq 0$, 而 L 则可取任意值〔注〕, 于是就有

$$y' = L a_0 x^{L-1} + (L+1) a_1 x^L + \dots \quad (6-51)$$

$$y'' = L(L-1) a_0 x^{L-2} + (L+1) L a_1 x^{L-1} + \dots \quad (6-52)$$

将 y , y' 和 y'' 代入(6-49)式, 并令 x 的最低幂前的系数为零, 就可求出 L , 从而求出方程(6-49)的解。

根据这个方法, 我们现在首先要把(6-47)式化成(6-49)的形式, 如果令 $x = z+1$, 则(6-47)式就可变成

$$z^2 y'' + \frac{2z(z+1)}{z+2} y' - \left[\frac{z\lambda}{z+2} + \frac{m^2}{(z+2)^2} \right] y = 0 \quad (6-53)$$

这就将原来 $x=1$ 的点移到 $z=0$ 。(6-53)式和(6-49)式具有相同的形式。因此联属勒让德方程(6-47)就可以用(6-50)、(6-51)和(6-52)式代入求解。设

$$y = a_0 z^L + a_1 z^{L+1} + \dots \quad (6-54)$$

$$y' = L a_0 z^{L-1} + (L+1) a_1 z^L + \dots \quad (6-55)$$

$$y'' = L(L-1) a_0 z^{L-2} + (L+1) L a_1 z^{L-1} + \dots \quad (6-56)$$

再将(6-53)整理一下得

$$z^2(z+2)^2 y'' + 2z(z+1)(z+2) y' - [z(z+2)\lambda + m^2] y = 0$$

〔注〕 这里的 L 不要与前面的角动量相混淆。

即

$$(z^4 + 4z^3 + 4z^2)y'' + (2z^3 + 6z^2 + 4z)y' - [z(z+2)\lambda + m^2]y = 0 \quad (6-57)$$

将(6-54), (6-55)和(6-56)式分别代入(6-57)式, 就得到 z 的最低幂 z^L 前的系数为 $[4L(L-1)a_0 + 4La_0 + m^2a_0]$, 根据级数求解法, 如果上述 y 确系方程(6-57)的解, 则 z^L 前的系数必须为零, 即

$$[4L(L-1) + 4L - m^2]a_0 = 0 \quad (6-58)$$

所以

$$L = \pm m/2$$

如果我们将 m 取正的实数(见(6-54)式), 则当 $z=0$, $L = -\frac{|m|}{2}$ 时, $y \rightarrow \infty$, 因此 L 必须取作 $+\frac{|m|}{2}$, 这样

$$y = z^{\frac{|m|}{2}}(a_0 + a_1z + \dots) = (x-1)^{\frac{|m|}{2}}(a'_0 + a'_1x + \dots) \quad (6-59)$$

同样的方法可应用于 $x=-1$ 的奇点, 只要令 $x=z-1$, 因此就有

$$y = (x+1)^{\frac{|m|}{2}}(a''_0 + a''_1x + \dots) \quad (6-60)$$

由以上的讨论得知, 对于联属勒让德方程(6-47)或(6-48)式的解必须具有以下形式

$$y(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}(b_0 + b_1x + \dots)$$

即

$$y(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}G(x) \quad (6-61)$$

对(6-61)式进行微分, 求出 $y'(x)$, $y''(x)$, 将(6-61)式, $y'(x)$ 和 $y''(x)$ 一并代入方程(6-47), 就有

$$(1-x^2)G''(x) - 2(|m|+1)xG' + \{\lambda - |m|(|m|+1)\}G = 0 \quad (6-62)$$

式中 $G'(x)$ 表示 $\frac{dG}{dx}$, $G''(x)$ 表示 $\frac{d^2G}{dx^2}$ 。方程(6-62)式就可以用类似于讨论谐振子时的幂级数法来求解。令

$$G = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 + \dots \quad (6-63)$$

则

$$G' = b_1 + 2b_2x + 3b_3x^2 + \dots \quad (6-64)$$

$$G'' = 2b_2 + 2 \cdot 3b_3x + 3 \cdot 4b_4x^2 + \dots \quad (6-65)$$

将(6-63), (6-64)和(6-65)式代入(6-62)式, 于是(6-62)式就变成

$$\begin{aligned} & 1 \cdot 2b_2 + 2 \cdot 3b_3x + 3 \cdot 4b_4x^2 + 4 \cdot 5b_5x^3 + \dots - 1 \cdot 2b_2x^2 - 2 \cdot 3b_3x^3 - \dots \\ & - 2(|m|+1)b_1x - 2 \cdot 2(|m|+1)b_2x^2 - 2 \cdot 3(|m|+1)b_3x^3 - \dots \\ & + \{\lambda - |m|(|m|+1)\}b_0 + \{ \}b_1x + \{ \}b_2x^2 + \{ \}b_3x^3 + \dots \\ & = 0 \end{aligned}$$

其中 $\{ \}$ 是表示 $\{\lambda - |m|(|m|+1)\}$, 上述方程是 x 的恒等式, 因此 x 的各次幂的系数都必须为零, 即

$$1 \cdot 2b_2 + \{ \}b_0 = 0$$

$$2 \cdot 3b_3 + [\{ \} - 2(|m|+1)]b_1 = 0$$

$$3 \cdot 4 b_4 + [\{ \} - 2 \cdot 2(|m| + 1) - 1 \cdot 2] b_2 = 0$$

$$4 \cdot 5 b_5 + [\{ \} - 2 \cdot 3(|m| + 1) - 2 \cdot 3] b_3 = 0$$

从上述各式可以得到 x^v 的系数应为

$$(\nu+1)(\nu+2)b_{\nu+2} + [\{\lambda - |m|(|m|+1)\} - 2\nu(|m|+1) - \nu(\nu-1)]b_\nu = 0$$

因此就得出 $G(x)$ 级数中系数 $b_{\nu+2}$ 和 b_ν 之间的循环公式:

$$b_{\nu+2} = \frac{(\nu+|m|)(\nu+|m|+1) - \lambda}{(\nu+1)(\nu+2)} b_\nu \quad (6-66)$$

按上式所得到的无穷级数并不能作为波函数,因为它不符合波函数所应满足的条件(单值,连续可微和有限),我们必须象在处理谐振子问题时那样将级数在某项中断,而其它的各项可由所假设的 b_1 或者 b_0 等子零而使之等于零。为此我们令 x^v 的系数不等于零,而 $b_{\nu+2}$ 等于零则只有在(6-66)式中分子等于零,即

$$(\nu' + |m|)(\nu' + |m| + 1) - \lambda = 0$$

即

$$\lambda = (\nu' + |m|)(\nu' + |m| + 1) \quad (6-67)$$

由此可知, λ 不能是任意的数值,要使(6-47)方程有合乎波函数要求的解,则 λ 必须符合(6-67)式。因为 ν' 是表示项次的正整数,即 0, 1, 2, 3... 而 $|m|$ 也是正整数,故 λ 一定也是正整数,我们引入一个新的量子数

$$l = \nu' + |m| \quad (6-68)$$

所以(6-67)式就可写成

$$\lambda = l(l+1) \quad (6-69)$$

因为 $\lambda = \frac{h^2}{\hbar^2}$, 所以角动量平方的本征值为

$$k_l = l(l+1)\hbar^2 \quad (6-70)$$

其中 $l = |m|, |m|+1, |m|+2 \dots$ 即 $l \geq |m|$ 。根据(6-40)式, $m = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ 所以 $l = 0, 1, 2, \dots$ 而 m 的可能值则为

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-2, l-1, l$$

如果我们取(6-70)式的正平方根,则可得角动量的本征值为

$$[l(l+1)]^{1/2}\hbar \quad (6-71)$$

因为 $l \geq |m|$, 所以(6-71)式表明,总的角动量总是大于角动量在 z 方向的分量 $|m|\hbar$ 的,除非在 $l=0$ 情况,因为如果 L 的本征值和 L_z 可以相等,那就说明 L_x 和 L_y 的本征值都等于零,这样不是 L_x, L_y 和 L_z 三个分量都可同时确定了吗? 由于角动量算符间的不可对易性说明这种情况是不可能存在的。只有当 $l=0$ 时,这时 L^2 的本征值等于零,当然角动量的三个分量 L_x, L_y 和 L_z 的本征值也都等于零。

现在来求角动量的本征函数,根据前面假定 $x = \cos \theta$ 再从(6-61)式和(6-63)式就可将联属勒让德方程的解写成如下的级数形式:

$$\Theta_{l,m}(\theta) = y(x) = P_l^{(m)}(x) = \sin^{|m|}\theta \sum_{\substack{\nu'=1,3,\dots \\ \text{或 } \nu'=0,2,\dots}}^{l-|m|} b_{\nu'} \cos^{\nu'}\theta \quad (6-72)$$

其中 $P_l^{(m)}$ 称为联属勒让德函数(下一节中将专门对它进行讨论)。当 $l=0, m=0$ 时,从(6-72)

式就可得到

$$\Theta_{0,0} = b_0 \quad (6-73)$$

只要利用归一化的方法,就可求出 b_0 , 因为从(6-37)式得知

$$\int_0^\pi |\Theta_{0,0}^2| \sin \theta d\theta = \int_0^\pi |b_0^2| \sin \theta d\theta = 1$$

$$2|b_0^2| = 1 \quad b_0 = 2^{-\frac{1}{2}} \quad (6-74)$$

因为 $Y_{l,m} = \Phi_m \Theta_{l,m}$, 所以从(6-40)式就有

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m} e^{im\phi} \quad (6-75)$$

将(6-74)式结果代入(6-75)式就有

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (6-76)$$

从(6-74)式看出,显然, M^2 的本征函数在 $l=0$ 时与角度无关,所以我们常称它为球对称的。正如我们已经指出的那样, $l=0$ 时 M^2 的本征函数也将是 M_x , M_y 和 M_z 的本征函数。

对于 $l=1$ 时, m 的可能值是 $-1, 0, +1$, 当 $|m|=1$ 时,

$$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = b_0 \sin \theta \quad (6-77)$$

必须注意这里的 b_0 和(6-73)式中的 b_0 不一定相同。用归一化方法就可有

$$|b_0^2| \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta = |b_0^2| \int_{-1}^1 (1-x^2) dx = 1$$

其中我们应用了 $x = \cos \theta$ 的替代。

$$|b_0| = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (6-78)$$

因此

$$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \quad (6-79)$$

对于 $l=1, m=0$ 则

$$\Theta_{1,0}(\theta) = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \cos \theta \quad (6-80)$$

如果需要得到 $l=2$ 以及其它的 $\Theta_{l,m}$, 就要用循环公式(6-66)。当然运用时应该将其中的 l 换成 $l(l+1)$, 使(6-66)式变成

$$b_{\nu'+2} = \frac{[(\nu' + |m|)(\nu' + |m| + 1) - l(l+1)]}{(\nu' + 1)(\nu' + 2)} b_{\nu'} \quad (6-81)$$

但是事实证明,用多项式系数的循环公式求算 $\Theta_{l,m}$ 是很费力的。在下一节中我们将看到如果用微商表示式来重新定义联属勒让德函数后,那末就可以较方便得到这些函数的表示式为

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l,m}^{(m)}(\cos \theta) \quad (6-82)$$

在上式中 $P_{l,m}^{(m)}(\cos \theta)$ 前面的一部分就是角动量本征函数中 $\Theta(\theta)$ 部分的归一化因子。现将起首几个联属勒让德函数列出如下:

$$\begin{aligned}
 P_0^0(x) &= 1 & P_2^0(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\
 P_1^0(x) &= x & P_2^1(x) &= 3x(1 - x^2)^{1/2} \\
 P_1^1(x) &= (1 - x^2)^{1/2} & P_2^2(x) &= 3 - 3x^2
 \end{aligned} \tag{6-83}$$

根据(6-83)和(6-82)式我们就可得到角动量本征函数中的 $\Theta_{l,m}$ 如表 6-1 所示。

M^2 和 M_z 的本征函数称为球谐函数(或面谐函数), 它们可用下列公式给出

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \tag{6-84}$$

表 6-1

$l=0:$	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$l=1:$	$\Theta_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$ $\Theta_{1,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\sin\theta$
$l=2:$	$\Theta_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$ $\Theta_{2,\pm 1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta$ $\Theta_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\sin^2\theta$
$l=3:$	$\Theta_{3,0} = \frac{3}{4}\sqrt{14}\left(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta\right)$ $\Theta_{3,\pm 1} = \frac{1}{8}\sqrt{42}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)$ $\Theta_{3,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\sin^2\theta\cos\theta$ $\Theta_{3,\pm 3} = \frac{1}{8}\sqrt{70}\sin^3\theta$

综上所述, 对于单个质点的轨道角动量的本征函数和本征值应为

$$L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad l=0, 1, 2, \dots \tag{6-85}$$

$$L_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \tag{6-86}$$

其中 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 由(6-84)式所确定。

因为当确定了 L^2 和 L_z 的本征值后, L_x 和 L_y 的本征值就不能同时确定, 因此可以将矢量 \mathbf{L} 放置在以 z 轴为轴的圆锥体表面上, \mathbf{L} 在 z 轴上的高度为 $m\hbar$ 而它的倾斜高度为

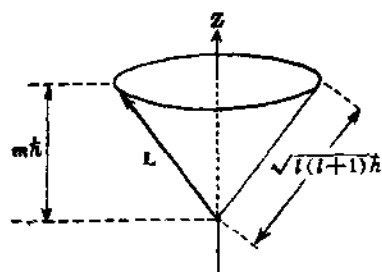


图 6-3 \mathbf{M} 的方向

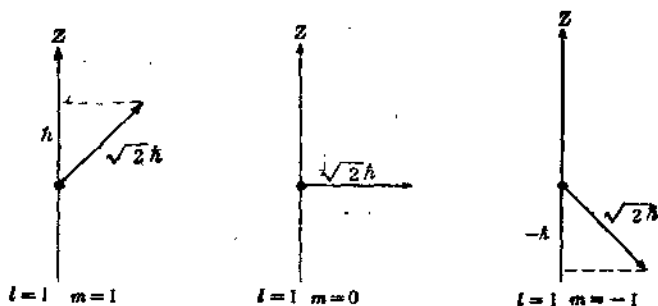


图 6-4 $l=1$ 时 \mathbf{L} 的取向

$\sqrt{l(l+1)}\hbar$ (见图 6-3)。当 $l=1$ 时, 相对于 z 轴的可能取向则如图 6-4 所示。对于 L^2 的本征值相应于 $(2l+1)$ 个 m 的值就有 $(2l+1)$ 个不同的本征值, 因此 L 的本征值是 $(2l+1)$ 重简并的 (简并度的概念可应用任何算符的本征值, 而不只限于哈密顿算符的本征值)。

必须指出, 对于 z 轴并没有什么特别规定, 因为空间所有的方向都是等同的。如果我们选择 L^2 和 L_z (而不是 L_x) 作为讨论的对象, 那末所得到的 L_x 的本征值将与选用 L_z 中所得到的本征值一样。但是由于 L_x 的算符在球极坐标中具有简单的形式 (只含有变量 ϕ) 因此求解 L_x 的本征值方程就比较容易。所以通常都选用 L_x 来进行讨论。

4. 用阶梯算符法求角动量的本征值

上而我们将 L^2 和 L_z 表示成微分算符, 并且解出了它们的本征值方程, 从而得到 L^2 和 L_z 的本征值, 但是这并不是求 L^2 和 L_z 的本征值的唯一方法。从下面的讨论得知, 我们可以在只用算符的对易规则的情况下就求出它们的本征值。必须指出, 现在将要讨论的这个方法, 可以应用于任何符合角动量对易规则的算符。例如电子的自旋角动量就可完全运用本方法所推得的结果 (这将在第 8 章中加以讨论)。为此这里将用 \mathbf{M}^2 , \mathbf{M}_x , \mathbf{M}_y 和 \mathbf{M}_z 来表示角动量矢量的平方和角动量矢量在 x , y , z 方向的分量, 其意义是泛指, 并不局限于轨道角动量, 它可代表任何类型的角动量。

(1) 升算符 M_+ 和降算符 M_- 我们先来定义两个新的算符——升算符 M_+ 和降算符 M_- :

$$M_+ = M_x + iM_y, \quad (6-87)$$

$$M_- = M_x - iM_y, \quad (6-88)$$

这些算符都称为阶梯算符。为什么这样称呼呢? 通过下面的讨论就可明白。让我们先来研究一下它们的性质。根据 (6-87) 和 (6-88) 式就可得到

$$M_+ M_- = (M_x + iM_y)(M_x - iM_y) = M_x(M_x - iM_y) + iM_y(M_x - iM_y) \quad (6-89)$$

$$M_+ M_- = M_x^2 - iM_x M_y + iM_y M_x + M_y^2 = M^2 - M_z^2 + i[M_y, M_x] \quad (6-90)$$

从 (6-14) 式就有

$$M_+ M_- = M^2 - M_z^2 + \hbar M_z, \quad (6-91)$$

用同样方法可得到

$$M_- M_+ = M^2 - M_z^2 - \hbar M_z, \quad (6-92)$$

现在再来看 M_+ 和 M_- 与 M_z 的对易子。

$$\begin{aligned} [M_+, M_z] &= [M_x + iM_y, M_z] = (M_x + iM_y)M_z - M_z(M_x + iM_y) \\ &= [M_x, M_z] + i[M_y, M_z] \end{aligned} \quad (6-93)$$

再运用 (6-15) 和 (6-16) 式就有

$$[M_+, M_z] = -i\hbar M_y - \hbar M_x = -\hbar M_+ \quad (6-94)$$

根据对易子的定义就有

$$M_+ M_z = M_z M_+ - \hbar M_+ \quad (6-95)$$

用同样方法可得到

$$M_- M_z = M_z M_- + \hbar M_- \quad (6-96)$$

如果用 Y 来表示 M^2 和 M_z 的本征函数, 则就应该有

$$M^2 Y = k_l Y \quad (6-97)$$

$$M_z Y = k_m Y \quad (6-98)$$

这里的 k_l 和 k_m 分别表示 M^2 和 M_z 的本征值。在 (6-98) 式两边各用升算符作用, 即得

$$M_+ M_z Y = M_+ k_m Y \quad (6-99)$$

应用 (6-95) 式就有

$$\begin{aligned} (M_z M_+ - \hbar M_+) Y &= k_m M_+ Y \\ \text{即} \quad M_z (M_+ Y) &= (k_m + \hbar) (M_+ Y) \end{aligned} \quad (6-100)$$

(6-100) 式说明函数 $M_+ Y$ 是 M_z 的一个本征函数, 而 $k_l + \hbar$ 则是 $M_+ Y$ 的本征值。换句话说, 就是当用升算符 M_+ 作用在本征函数 Y 上时, 就将 Y 转变成另一个具有本征值比 Y 的本征值高出 \hbar 的 M_z 的本征函数。如果我们将升算符作用在 (6-100) 式两边, 并再应用 (6-95) 式, 我们就可得到

$$M_z (M_+^2 Y) = (k_m + 2\hbar) (M_+^2 Y)$$

继续地重复使用升算符, 就可得到

$$M_z (M_+^K Y) = (k_m + K\hbar) (M_+^K Y) \quad K=0, 1, 2, \dots \quad (6-101)$$

如果我们在 (6-98) 式两边用降算符作用, 并使用 (6-96) 式则我们就可得到与 (6-100) 和 (6-101) 式类似的式子, 即

$$M_z (M_- Y) = (k_m - \hbar) (M_- Y) \quad (6-102)$$

$$M_z (M_-^K Y) = (k_m - K\hbar) (M_-^K Y) \quad (6-103)$$

因此, 当我们不断地将升算符和降算符重复作用在具有本征值为 k_m 的本征函数上时, 就可得到一个本征值的阶梯, 它们每一级的差都是 \hbar , 即

$$\begin{array}{c} \vdots \\ M_+^2 Y: \text{——} k_m + 2\hbar \\ M_+ Y: \text{——} k_m + \hbar \\ Y: \text{——} k_m \\ M_- Y: \text{——} k_m - \hbar \\ M_-^2 Y: \text{——} k_m - 2\hbar \\ \vdots \end{array}$$

由此可见, $M_+^K Y$ 和 $M_-^K Y$ 都是 M_z 的本征函数。由于当 M_+ 和 M_- 分别作用在 Y 上时分别能使 M_z 的本征值升高和降低一个 \hbar 值, 因此分别称为升算符和降算符。

(2) $M_+^K Y$ 也是 M^2 的本征函数 现在我们来证明函数 $M_+^K Y$ 和 $M_-^K Y$ (其中 $K=0, 1, 2, \dots$) 都是 M^2 在具有相同本征值时的本征函数; 即

$$M^2 M_\pm^K Y = k_l M_\pm^K Y \quad K=0, 1, 2, \dots \quad (6-104)$$

为了证明 (104) 式, 我们先来证明 M^2 可与 M_+ 和 M_- 对易, 即

$$[M^2, M_\pm] = [M^2, M_z \pm iM_y] = [M^2, M_z] \pm i[M^2, M_y] = 0 \pm 0 = 0 \quad (6-105)$$

从 (6-105) 式也容易证明

$$[M^2, M_{\pm}^2] = [M^2, M_{\pm}]M_{\pm} + M_{\pm}[M^2, M_{\pm}] = 0 \pm 0 = 0 \quad (6-106)$$

因此, 以此类推, 就有

$$[M^2, M_{\pm}^K] = 0 \text{ 或 } M^2 M_{\pm}^K = M_{\pm}^K M^2 \quad K=0, 1, 2, \dots \quad (6-107)$$

如果我们将 M_{\pm}^K 作用在 (6-97) 式两边就有

$$M_{\pm}^K M^2 Y = M_{\pm}^K k_l Y \quad (6-108)$$

应用 (6-107) 式立刻就有

$$M^2 M_{\pm}^K Y = k_l M_{\pm}^K Y \quad (6-104)$$

这就证明了这些 $M_{\pm}^K Y$ 函数都是 M^2 在具有本征值为 k_l 时的本征函数。

(3) 应用阶梯算符所得 M_{\pm} 的本征值系列的界限 从上述讨论中得

$$M_{\pm} Y = k_m Y \quad (6-98)$$

其中 Y 为 M_{\pm} 的本征函数, 从 (6-101) 和 (6-103) 式得知由阶梯算符可得到的一系列的本征函数和本征值, 即

$$M_{\pm} Y_K = (k_m)_{\pm K} Y_K \quad (6-109)$$

其中

$$Y_K = M_{\pm}^K Y \quad (6-110)$$

$$(k_m)_{\pm K} = k_m \pm K\hbar \quad (6-111)$$

用 M_{\pm} 作用在 (6-109) 式上, 就有

$$M_{\pm}^2 Y_K = (k_m)_{\pm K} M_{\pm} Y_K$$

即

$$M_{\pm}^2 Y_K = (k_m)_{\pm K}^2 Y_K \quad (6-112)$$

将 (6-104) 式减 (6-112) 式就得到

$$M^2 Y_K - M_{\pm}^2 Y_K = k_l Y_K - (k_m)_{\pm K}^2 Y_K \quad (6-113)$$

因为 $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$, 所以就有

$$(M_x^2 + M_y^2) Y_K = (k_l - (k_m)_{\pm K}^2) Y_K \quad (6-114)$$

因为 $M_x^2 + M_y^2$ 相应于一个非负的物理量, 因此这里得到的本征值将不会是负值, 也就是从 (6-114) 式可得出

$$\begin{aligned} k_l - (k_m)_{\pm K}^2 &\geq 0 \\ \sqrt{k_l} &\geq |(k_m)_{\pm K}| \\ \sqrt{k_l} &\geq (k_m)_{\pm K} \geq -\sqrt{k_l} \quad K=0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (6-115)$$

从 (6-104) 得知, 当 K 在变化时, k_l 依旧是常数, (6-115) 告诉我们 $(k_m)_{\pm K}$ 是有界限的, 它是在 $-\sqrt{k_l}$ 之上 (或等于 $-\sqrt{k_l}$) 但却在 $\sqrt{k_l}$ 之下 (或等于 $\sqrt{k_l}$)。

(4) 应用升算符和降算符求 M^2 和 M_{\pm} 的本征值 令 k'_m 为 $(k_m)_{\pm K}$ 本征值系列中最小的一个, k''_m 为 $(k_m)_{\pm K}$ 中最高的一个, 而 Y' 和 Y'' 是相应于 k'_m 和 k''_m 的本征函数, 因此就有

$$M_{\pm} Y'' = k''_m Y'' \quad (6-116)$$

$$M_{\pm} Y' = k'_m Y' \quad (6-117)$$

将升算符作用在 (6-116) 式上, 并应用 (6-95) 式就得到

$$\begin{aligned} M_{+} M_{+} Y'' &= k''_m M_{+} Y'' \\ M_{+} (M_{+} Y'') &= (k''_m + \hbar) (M_{+} Y'') \end{aligned} \quad (6-118)$$

(6-118) 式与 k_m'' 为 M_z 的本征值中的最高值的假定是相矛盾的。因为 (6-118) 式告诉我们 M_+Y'' 是 M_z 具有本征值为 $k_m''+\hbar$ 时的本征函数, 既然 k_m'' 是本征值中的最高值, 难道还含有比它更高的值 $k_m''+\hbar$ 吗? 唯一解决上述矛盾的办法是设 M_+Y'' 等于零(从物理意义上讲, 我们通常不将零作为本征函数), 即

$$M_+Y''=0 \quad (6-119)$$

用降算符作用在(6-119)式上, 并应用(6-92)、(6-112)和(6-116)式就有

$$\begin{aligned} M_-M_+Y'' &= 0 \\ (M^2 - M_z^2 - \hbar M_z)Y'' &= 0 \\ (k_l - (k_m'')^2 - \hbar k_m'')Y'' &= 0 \\ k_l - (k_m'')^2 - \hbar k_m'' &= 0 \\ k_l &= (k_m'')^2 + \hbar k_m'' \end{aligned} \quad (6-120)$$

根据类似的理由, 可以证明 M_-Y' 必须等于零, 即

$$M_-Y'=0 \quad (6-121)$$

用升算符对(6-121)式作用并应用(6-91)式再经过类似求(6-120)式时的推导, 就可得到

$$k_l = (k_m')^2 - \hbar k_m' \quad (6-122)$$

将(6-120)式减(6-122)式, 就有

$$(k_m'')^2 + \hbar k_m'' + [\hbar k_m' - (k_m')^2] = 0 \quad (6-123)$$

这是一个 k_m'' 的二次方程式, 引用通常二次方程式的求解公式就可得到

$$k_m'' = -k_m', \quad k_m'' = k_m' - \hbar \quad (6-124)$$

第二个根应该弃去, 因为从它将得出 k_m'' 小于 k_m' 的结论, 所以从第一个根得到

$$-k_m' = k_m'' \quad (6-125)$$

从(6-111)式得知, 所有的 M_z 的本征值 $(k_m)_K$ 之间只是相差 \hbar 的整数倍。当然它们的最高值和最低值之间也只是相差 \hbar 的整数倍, 即

$$k_m'' - k_m' = n\hbar \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (6-126)$$

将(6-125)式代入(6-126)式就得到

$$k_m'' = \frac{1}{2} n\hbar \quad (6-127)$$

$$k_m' = j\hbar \quad j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (6-128)$$

$$k_m' = -j\hbar$$

$$k_m = -j\hbar, (-j+1)\hbar, (-j+2)\hbar, \dots, (j-2)\hbar, (j-1)\hbar, j\hbar \quad (6-129)$$

从(6-120)式我们就可得到

$$k_l = (j\hbar)^2 + (j\hbar^2) = j(j+1)\hbar^2 \quad j=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (6-130)$$

到此为止, 我们只应用了对易规则就求出了 M^2 和 M_z 的本征值。但是将(6-129)和(6-130)式的结果与前面的(6-81)和(6-70)式相比较时, 就会发现以前我们用微分算符得到的角动量量子数都是整数 ($l=0, 1, 2, \dots$), 但现在用阶梯算符法求出来的角动量量子数除整数

以外,还有半整数。因为基于算符对易规则的阶梯算符法比前面的方法更具有普遍性,这就告诉人们,除轨道角动量以外还存在着另一种角动量,以后我们将看到这就是自旋角动量,而自旋角动量的量子数是半整数的。

二、联属勒让德函数

1. 勒让德函数和联属勒让德函数

勒让德函数或勒让德多项式是由下面的公式定义的:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} \{(x^2-1)^l\} \quad (l=1, 2, 3, \dots) \quad (6-131)$$

(6-131)式是下列勒让德方程的解

$$(1+x^2) \frac{d^2 z}{dx^2} - 2x \frac{dz}{dx} + l(l+1)z = 0 \quad (6-132)$$

为了证明上述结论,我们先来研究下列微分方程

$$(1-x^2) \frac{dy}{dx} + 2lxy = 0 \quad (6-133)$$

显然(6-133)式为变数可分离的一阶微分方程,因此可以将它写成

$$\frac{dy}{y} = -\frac{2lx dx}{(1-x^2)} \quad (6-134)$$

上式两边加以积分立刻得到

$$y = c(1-x^2)^l \quad (6-135)$$

其中 c 是一常数。现在我们连续对(6-133)式求导 $(l+1)$ 次。为此必须应用莱布尼兹公式。

若 $y = uv$, 其中 u 和 v 都是 x 的可微函数, 则

$$y^{(n)} = c_n^0 uv^{(n)} + c_n^1 u^1 v^{(n-1)} + \dots + c_n^{n-1} u^{(n-1)} v^1 + c_n^n u^{(n)} v \quad (6-136)$$

其中 $c_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$

应用(6-136)式,就有

$$\begin{aligned} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (1-x^2) \frac{dy}{dx} &= (1-x^2) \frac{d^{l+2}y}{dx^{l+2}} - 2(l+1)x \frac{d^{l+1}y}{dx^{l+1}} - l(l+1) \frac{d^l y}{dx^l} \\ \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (2lxy) &= 2lx \frac{d^{l+1}y}{dx^{l+1}} + 2l(l+1) \frac{d^l y}{dx^l} \end{aligned}$$

将上述结果代入(6-132)式,就得到

$$(1-x^2) \frac{d^{l+2}y}{dx^{l+2}} - 2lx \frac{d^{l+1}y}{dx^{l+1}} + l(l+1) \frac{d^l y}{dx^l} = 0 \quad (6-137)$$

如果令

$$z = \frac{d^l}{dx^l} y = c \frac{d^l}{dx^l} (1-x^2)^l \quad (6-138)$$

则(6-137)式就可化为(6-132)式。将(6-138)式中的 c 换成(6-131)式中前面的常数就可证明(6-131)式就是(6-132)式的解。

按照(6-131)式我们就可得到

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{2^4 4!} \frac{d^4}{dx^4} (x^2 - 1)^4 = \frac{1}{16 \cdot 24} \frac{d^4}{dx^4} (x^8 - 4x^6 + 6x^4 - 4x^2 + 1) \\ = \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3)$$

$$P_5(x) = \frac{1}{2^5 5!} \frac{d^5}{dx^5} (x^2 - 1)^5 = \frac{1}{32 \cdot 120} \frac{d^5}{dx^5} (x^{10} - 5x^8 + 10x^6 - 10x^4 + 5x^2 - 1) \\ = \frac{1}{8} (63x^5 - 70x^3 + 15x)$$

从上述讨论得知(6-138)式的 z 就等于 $P_l(x)$, 因此(6-132)式就可写成

$$(1-x^2) \frac{d^2 P_l(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP_l(x)}{dx} + l(l+1)P_l(x) = 0 \quad (6-139)$$

对(6-139)式求 $|m|$ 次导数, 就可把它化作联属勒让德方程。为此, 我们先把(6-139)式写成

$$(1-x^2)P_l''(x) - 2xP_l'(x) + l(l+1)P_l(x) = 0 \quad (6-140)$$

其中

$$P_l''(x) = \frac{d^2 P_l(x)}{dx^2}, \quad P_l'(x) = \frac{dP_l(x)}{dx}$$

应用莱布尼兹公式就有

$$\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} (1-x^2)P_l''(x) = (1-x^2) \frac{d^{|m|+2}P_l(x)}{dx^{|m|+2}} - 2|m|x \frac{d^{|m|+1}P_l(x)}{dx^{|m|+1}} \\ - |m|(|m|-1) \frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} \\ \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} xP_l'(x) = x \frac{d^{|m|+1}P_l(x)}{dx^{|m|+1}} + |m| \frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}}$$

所以对(6-140)式求导 $|m|$ 次以后方程就变成

$$(1-x^2) \frac{d^{|m|+2}P_l(x)}{dx^{|m|+2}} - 2(|m|+1)x \frac{d^{|m|+1}P_l(x)}{dx^{|m|+1}} \\ + \{l(l+1) - |m|(|m|+1)\} \frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} = 0 \quad (6-141)$$

若令

$$G(x) = \frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} \quad (6-142)$$

则(6-141)式就可化为

$$(1-x^2) \frac{d^2 G}{dx^2} + 2(|m|+1)x \frac{dG}{dx} + \{l(l+1) - |m|(|m|+1)\}G = 0$$

显然这就是(6-62)式, 也就是联属勒让德方程, 因此我们不仅证明了(6-141)式就是联属勒让德方程而且得到了 $G(x)$ 具有的微商表示式(6-142)。从(6-61)式中得知联属勒让德方程的解应为

$$y = (1-x^2)^{|m|/2} G(x) \quad (6-61)$$

现将(6-142)式代入并写成联属勒让德函数的形式, 即

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (6-143)$$

根据(6-143)式计算就可得到(6-83)式和表6-1的结果。但需注意表6-1中的各项都已将 $\Theta_{l,m}$ 的归一化因子包括在内。

2. 联属勒让德函数的循环公式

下面我们介绍几个在量子力学中很有用的联属勒让德函数的循环公式。

先讨论两个要用到的勒让德函数的循环公式。因为

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} \{(x^2-1)^l\} \quad (6-131)$$

如果将(6-131)式的 l 换成 $(l+1)$ 就有

$$\begin{aligned} P_{l+1}(x) &= \frac{1}{2^{l+1}(l+1)!} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2-1)^{l+1} = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} [x(x^2-1)^l] \\ &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} [(x^2-1)^l + 2lx^2(x^2-1)^{l-1}] \\ &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} [(2l+1)(x^2-1)(x^2-1)^{l-1} + 2l(x^2-1)^{l-1}] \\ &= \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} [(2l+1)(x^2-1)^l + 2l(x^2-1)^{l-1}] \\ &= \frac{2l+1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2-1)^l + \frac{1}{2^{l-1}(l-1)!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2-1)^{l-1} \\ \therefore P_{l+1}(x) &= \frac{2l+1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2-1)^l + P_{l-1} \end{aligned}$$

或写成

$$\frac{2l+1}{2^l l!} \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2-1)^l = P_{l+1} - P_{l-1}$$

对上式求导一次, 即得

$$\frac{2l+1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l = \frac{d}{dx} (P_{l+1} - P_{l-1})$$

即

$$(2l+1)P_l = \frac{d}{dx} (P_{l+1} - P_{l-1}) \quad (6-144)$$

(6-144)式在下面就要用到。现在我们再来推导另一个有用公式。对 P_{l+1} 两边求导一次就有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} P_{l+1} &= \frac{d}{dx} \cdot \frac{1}{2^{l+1}(l+1)!} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2-1)^{l+1} \\ &= \frac{1}{2^{l+1}(l+1)!} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} \left[\frac{d}{dx} (x^2-1)^{l+1} \right] = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} [x(x^2-1)^l] \end{aligned}$$

应用莱布尼兹公式, 就得到

$$\frac{d}{dx} P_{l+1} = x \frac{1}{2^l l!} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2-1)^l + \frac{(l+1)}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l = x \frac{d}{dx} P_l + (l+1)P_l$$

即

$$(l+1)P_l = \frac{d}{dx} P_{l+1} - x \frac{d}{dx} P_l \quad (6-145)$$

有了(6-144)和(6-145)式以后, 就可推导出下列三个联属勒让德函数的循环公式:

(1)

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2} P_l^{(m)} = P_{l+1}^{(m)+1} - P_{l-1}^{(m)+1} \quad (6-146)$$

证明: 将(6-144)式求导 $|m|$ 次即得

$$(2l+1) \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l = \frac{d^{|m|+1}}{dx^{|m|+1}} (P_{l+1} - P_{l-1})$$

上式两边各乘以 $(1-x^2)^{\frac{|m|+1}{2}}$ 就得到

$$(2l+1) (1-x^2)^{\frac{|m|+1}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l = (1-x^2)^{\frac{|m|+1}{2}} \frac{d^{|m|+1}}{dx^{|m|+1}} (P_{l+1} - P_{l-1})$$

根据联属勒让德函数的微商表示式(6-143), 立刻就得到(6-146)式, 即

$$(2l+1) (1-x^2)^{1/2} P_l^{[m]} = P_{l+1}^{[m]+1} - P_{l-1}^{[m]+1}$$

如果用 $\cos \theta$ 来代替 x , 则 $(1-x^2)^{1/2} = \sin \theta$, 因此上式化为

$$(2l+1) \sin \theta P_l^{[m]}(\cos \theta) = P_{l+1}^{[m]+1}(\cos \theta) - P_{l-1}^{[m]+1}(\cos \theta) \quad (6-147)$$

(2)

$$(2l+1) \cos \theta P_l^{[m]}(\cos \theta) = (l-|m|+1) P_{l+1}^{[m]}(\cos \theta) + (l+|m|) P_{l-1}^{[m]}(\cos \theta) \quad (6-148)$$

证明: 对(6-145)式求导 $(|m|-1)$ 次, 就得到

$$(l+1) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l = \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{l+1} - x \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l - (|m|-1) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l \quad (6-149)$$

(6-149)式乘上 $(2l+1) (1-x^2)^{m/2}$ 就得到

$$\begin{aligned} (2l+1) (l+1) (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l &= (2l+1) (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{l+1} \\ &- (2l+1) (1-x^2)^{|m|/2} x \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l - (2l+1) (1-x^2)^{m/2} (|m|-1) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l \end{aligned}$$

根据(6-143)式立刻就有

$$\begin{aligned} (2l+1) (l+1) (1-x^2)^{1/2} P_l^{[m]-1} \\ = (2l+1) P_{l+1}^{[m]} - (2l+1) x P_l^{[m]} - (2l+1) (m-1) (1-x^2)^{1/2} P_l^{[m]-1} \end{aligned}$$

重新整理一下就有

$$(2l+1) x P_l^{[m]} = (2l+1) P_{l+1}^{[m]} - (l+|m|) [(2l+1) (1-x^2)^{1/2} P_l^{[m]-1}]$$

应用(6-146)式

$$\begin{aligned} (2l+1) x P_l^{[m]} &= (2l+1) P_{l+1}^{[m]} - (l+|m|) [P_{l+1}^{[m]} - P_{l-1}^{[m]}] \\ &= (l-|m|+1) P_{l+1}^{[m]} + (l+|m|) P_{l-1}^{[m]} \end{aligned} \quad (6-150)$$

以 $\cos \theta$ 代替上式中的 x , 即得(6-148)式。

(3)

$$\begin{aligned} \sin \theta P_l^{[m]}(\cos \theta) &= \frac{1}{2l+1} [(l+|m|) (l+|m|-1) P_{l-1}^{[m]-1}(\cos \theta) \\ &- (l-|m|+1) (l-|m|+2) P_{l+1}^{[m]-1}(\cos \theta)] \end{aligned} \quad (6-151)$$

证明: 对(6-133)式求导 $(|m|+l)$ 次就可得到

$$(1-x^2) \frac{d^{|m|+l+1}}{dx^{|m|+l+1}} y - 2|m|x \frac{d^{|m|+l}}{dx^{|m|+l}} y + (l+|m|) [l-|m|+1] \frac{d^{|m|+l-1}}{dx^{|m|+l-1}} y = 0 \quad (6-152)$$

根据(6-138)式 $z = \frac{d^l y}{dx^l}$, 且 $z = P_l(x)$, 所以(6-152)式可写为

$$(1-x^2) \frac{d^{l+m+1}}{dx^{l+m+1}} P_l(x) - 2l(m+1)x \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} P_l(x) + (l+|m|)(l-|m|+1) \frac{d^{l+m-1}}{dx^{l+m-1}} P_l(x) = 0 \quad (6-153)$$

用 $(2l+1)(1-x^2)^{\frac{l+m}{2}}$ 乘(6-153)式, 再根据联属勒让德的微商表示式就有

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{l+m}{2}} P_l^{l+m+1} = 2|m|(2l+1)x P_l^{l+m} - (l+|m|)(l-|m|+1)(2l+1)(1-x^2)^{1/2} P_l^{l+m-1} \quad (6-154)$$

将(6-150)和(6-146)式代入(6-154)式的右边就得到

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{l+m}{2}} P_l^{l+m+1} = P_{l+1}^{l+m} [(|m|-l)(l-|m|+1)] + P_{l-1}^{l+m} [(l+|m|)(l+|m|+1)] \quad (6-155)$$

用 $(|m|-1)$ 代换上式的 $|m|$ 就得到

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{l+m}{2}} P_l^{l+m} = -(|m|-1)(l-|m|+1)(l-|m|+2) P_{l+1}^{l+m-1} + (l+|m|)(l-|m|-1) P_{l-1}^{l+m-1} \quad (6-156)$$

如果将(6-156)式中的 x 用 $\cos \theta$ 来表示, 则 $(1-x^2)^{1/2} = \sin \theta$, (6-156)式就化为(6-151)式。

3. 联属勒让德函数的正交性和归一化

(1) 联属勒让德函数的正交性 我们将证明如果 $l' \neq l$, 则函数 $P_l^m(x)$ 和 $P_{l'}^m(x)$ 在区间 $-1 \leq x \leq 1$ 内是正交的。

因为 P_l^m 和 $P_{l'}^m$ 是两个不同的联属勒让德函数, 因此它们都必须满足联属勒氏方程, 即

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^m = 0 \quad (6-157)$$

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_{l'}^m}{dx} \right\} + \left\{ l'(l'+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_{l'}^m = 0 \quad (6-158)$$

以 $P_{l'}^m$ 乘(6-157)式, 以 P_l^m 乘(6-158), 随后将(6-157)式减去(6-158)式, 就得到

$$\begin{aligned} P_{l'}^m \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^m}{dx} \right\} - P_l^m \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_{l'}^m}{dx} \right\} \\ = \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \left\{ P_{l'}^m \frac{dP_l^m}{dx} - P_l^m \frac{dP_{l'}^m}{dx} \right\} \right] \\ = \{ l'(l'+1) - l(l+1) \} P_{l'}^m P_l^m \end{aligned} \quad (6-159)$$

如果我们将(6-159)式从 -1 到 $+1$ 进行积分, 就可得到

$$\{ l'(l'+1) - l(l+1) \} \int_{-1}^{+1} P_{l'}^m(x) P_l^m(x) dx = \left[(1-x^2) \left\{ P_{l'}^m \frac{dP_l^m}{dx} - P_l^m \frac{dP_{l'}^m}{dx} \right\} \right]_{-1}^{+1} = 0$$

由于 $l' \neq l$, 所以

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}^m(x) P_l^m(x) dx = 0 \quad (6-160)$$

(2) 联属勒让德函数的归一化 为了求出联属勒让德函数的归一化因子, 我们先来求勒让德函数的归一化因子, 即求下列积分的数值

$$\int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l dx \quad (6-161)$$

对(6-161)式进行一次分部积分,就得到

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 \frac{d^l}{dx} (x^2-1)^l \frac{d^l}{dx} (x^2-1)^l dx \\ & = \frac{1}{(2^l l!)^2} \left\{ \left[\frac{d^{l-1}}{dx} (x^2-1)^l \frac{d^l}{dx} (x^2-1)^l \right]_{-1}^{+1} - \int_{-1}^1 \frac{d^{l-1}}{dx^{l-1}} (x^2-1)^l \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2-1)^l dx \right\} \end{aligned}$$

上式中的右边第一项显然等于零。因此

$$\int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{-1}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 \frac{d^{l-1}}{dx^l} (x^2-1)^l \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} (x^2-1)^l dx \quad (6-162)$$

如果对(6-161)式进行 l 次分部积分就有

$$\int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{(-1)^l}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 (x^2-1)^l \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2-1)^l dx \quad (6-163)$$

因为 $(x^2-1)^l$ 在进行 $2l$ 次求导后剩下的只有 x^{2l} 这一项不等于零, 当对 x^{2l} 进行 $2l$ 次求导就得到 $(2l)!$ 所以(6-163)式就可写为

$$\int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{(-1)^l}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 (x^2-1)^l (2l)! dx = \frac{(2l)!}{(2^l l!)^2} \int_{-1}^1 (1-x)^l (1+x)^l dx \quad (6-164)$$

再对(6-164)式的右边进行分部积分一次,就得到

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 (1-x)^l (1+x)^l dx &= \frac{l}{l+1} \int_{-1}^1 (1-x)^{l-1} (1+x)^{l+1} dx \\ &= \frac{l(l-1)\cdots 1}{(l+1)(l+2)\cdots 2l} \int_{-1}^1 (1+x)^{2l} dx = \frac{(l!)^2}{(2l)!} \frac{2^{2l+1}}{(2l+1)} \end{aligned} \quad (6-165)$$

将(6-165)式代入(6-164)式,就得到

$$\int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{(2l)! (l!)^2}{(2^l l!)^2 (2l)!} \frac{2^{2l+1}}{(2l+1)} = \frac{2}{2l+1}$$

为了使联属勒让德函数归一化,必须得到它们的归一化因子,为此我们来研究下列积分:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 [P_l^{(m)}(x)]^2 dx &= \int_{-1}^1 (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} dx \\ &= \left[(1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \right]_{x=-1}^{x=1} - \int_{-1}^1 \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right\} dx \end{aligned} \quad (6-166)$$

显然右边第一项等于零。用 $(1-x^2)^{|m|-1}$ 乘(6-158)式就得到

$$\begin{aligned} (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|+1} P_l}{dx^{|m|+1}} - 2|m|x(1-x^2)^{|m|-1} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \\ + (l+|m|)(l-|m|+1)(1-x^2)^{|m|-1} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} = 0 \end{aligned} \quad (6-167)$$

(6-167)式的头上两项相当于 $\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right\}$, 因此(6-167)式可以改写为

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right\} = - (l+|m|)(l-|m|+1)(1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \quad (6-168)$$

将(6-168)式代入(6-166)式,就可将(6-166)式化为

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 [P_l^{(m)}(x)]^2 dx &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 (1-x^2)^{|m|-1} \left[\frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \right]^2 dx \\ &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^1 [P_l^{(m-1)}(x)]^2 dx\end{aligned}\quad (6-169)$$

如果再进行一次分部积分, 就得到

$$\int_{-1}^1 [P_l^{(m)}(x)]^2 dx = (l+|m|)(l-|m|+1)(l+|m|-1)(l-|m|+2) \cdot \int_{-1}^1 [P_l^{(m-2)}(x)]^2 dx \quad (6-170)$$

将此过程继续进行下去, 最后就可得到

$$\begin{aligned}\int_{-1}^1 [P_l^{(m)}(x)]^2 dx &= (l+|m|)(l+|m|-1)\cdots(l-|m|+1) \int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx \\ &= \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \int_{-1}^1 [P_l(x)]^2 dx = \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \frac{2}{(2l+1)}\end{aligned}\quad (6-171)$$

所以归一化的联属勒让德函数为

$$\sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \frac{(2l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{(m)}(x)$$

三、质点在有心力场中的运动

所谓有心力场就是指质点在此场中的势能函数是球对称的, 也就是质点的势能仅是质点离开原点距离的函数, 即 $V=V(r)$ 。在第三章中讨论过的单个电子在库仑场中的运动就是质点在有心力场中的一个例子。(2-3)式曾给出了作用在质点上的分力和势能之间的关系式。我们也可以用矢量来表示在三维空间中作用在质点上的力和势能之间的关系, 即

$$\mathbf{F} = -\nabla V(x, y, z) = -\mathbf{i} \frac{\partial V}{\partial x} - \mathbf{j} \frac{\partial V}{\partial y} - \mathbf{k} \frac{\partial V}{\partial z} \quad (6-172)$$

上式中的 ∇V 是一个矢量称为 $V(x, y, z)$ 的梯度, 而 ∇ 则表示一个矢量算符, 即

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad (6-173)$$

在有心力场中, 因为 V 只是 r 的函数, 因此

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{r,\phi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \phi} \right)_{r,\theta} = 0$$

由于 $x=r \sin \theta \cos \phi$, $y=r \sin \theta \sin \phi$, $z=r \cos \theta$, $r^2=x^2+y^2+z^2$, 所以

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{dV}{dr} \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = \sin \theta \cos \phi \frac{dV}{dr} = \frac{x}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6-174)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_{z,\theta} = \frac{dV}{dr} \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{z,\theta} = \sin \theta \sin \phi \frac{dV}{dr} = \frac{y}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6-175)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_{x,y} = \frac{dV}{dr} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_{x,y} = \cos \theta \frac{dV}{dr} = \frac{z}{r} \frac{dV}{dr} \quad (6-176)$$

将(6-174), (6-175)和(6-176)式代入(6-172)式, 就得到

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (6-177)$$

由此可见,有心力仅与 r 有关。

我们现在来讨论在有心力场中单个质点的运动。它的哈密顿算符应为

$$H = T + V = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r) \quad (6-178)$$

因为 V 是球对称的,所以用球极坐标表示 ∇^2 比笛卡儿坐标来得合适,由(4-3)已知

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

上式中包含 θ, ϕ 的部分与(6-13)式 L^2 的算符相同,因此可将(4-3)式改写为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} L^2 \quad (6-179)$$

因此哈密顿算符(6-178)式就变成

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} L^2 + V(r) \quad (6-180)$$

在经典力学中,一个质点在有心力场中运动时,它的角动量是守恒的。现在要问在量子力学中能量和角动量能否同时有一定值呢?从前面的讨论中得知,如果 H 的一系列本征函数,也是 L^2 的本征函数,则对易子 $[H, L^2]$ 必须等于零。下面就来看一下是否等于零。因为

$$[H, L^2] = [T, L^2] + [V, L^2] \quad (6-181)$$

$$[T, L^2] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} L^2, L^2 \right] \quad (6-182)$$

$$[T, L^2] = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}, L^2 \right] + \frac{1}{2m} \left[\frac{1}{r^2} L^2, L^2 \right] \quad (6-183)$$

由于 L^2 只包含 θ 和 ϕ 而没有 r (见(6-13)式),因此它可与任何只包含 r 的算符对易,所以(6-183)式的第一项等于零。因为任何算符和它本身总是可对易的,(6-183)式的第二项也等于零,即

$$[T, L^2] = 0 \quad (6-184)$$

由于 L^2 不包含 r , 而 V 又只包含 r , 因此

$$[V(r), L^2] = 0 \quad (6-185)$$

所以

$$[H, L^2] = 0 \quad (6-186)$$

从上式得知,当势能函数与 θ 和 ϕ 无关时,哈密顿算符与 L^2 对易。

再来考虑 L_z 算符与 H 是否可对易。从(6-12)式得知 L_z 仅包含 ϕ , 并且 L_z 可与 L^2 对易,因此立刻可得出下列结论,即

$$[H, L_z] = 0 \quad (6-187)$$

因此在有心力场问题中,对于 H, L^2 和 L_z 就有着一系列共同的本征函数,如果用 ψ 来表示这些共同的本征函数,则

$$H\psi = E\psi \quad (6-188)$$

$$L^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi \quad l=0, 1, 2, 3, \dots \quad (6-189)$$

$$L_z\psi = m\hbar\psi \quad m=-l, -l+1, \dots, l \quad (6-190)$$

其中应用了(6-85)和(6-86)式。将(6-180)和(6-189)式代入(6-188)式就得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} L^2 + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (6-191)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (6-192)$$

从前面的讨论中得知 L^2 的本征函数是球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 。由于 L^2 中不包含 r ，因此我们可以在 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 上乘上任意一个 r 的函数而使它仍旧是 L^2 的本征函数，即

$$\psi = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-193)$$

将(6-193)式代入(6-192)式，并在方程两边各除以 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ，就得到一个只包含未知函数 $R(r)$ 的常微分方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} R + V(r)R = ER(r) \quad (6-194)$$

从上述讨论中可以看出，对于任何一个具有球对称的势能函数 $V(r)$ 的质点，它的波函数总是径向部分 $R(r)$ 与球谐函数的乘积而 $R(r)$ 是满足方程(6-194)式的对于不同的有心力问题只要把不同的势能 $V(r)$ 代入(6-194)式，并解出该方程就可求得哈密顿算符的本征值和本征函数。

四、宇称性

为了引进宇称性的概念，我们先来讨论一维空间中势能函数是对称的情况。在下列薛定谔方程中

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (6-195)$$

若改变 x 的符号，并假定 $V(-x) = V(x)$ ，则就有

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(-x)}{dx^2} + V(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (6-196)$$

于是 $\psi(x)$ 和 $\psi(-x)$ 都是具有相同本征值的薛定谔方程的解，除非相应于此本征值有两个或更多的独立无关的本征函数，否则这两个解之间一定只相差一个常数，即

$$\psi(-x) = c\psi(x) \quad (6-197)$$

改变(6-197)式中 x 的符号就可得到

$$\psi(x) = c\psi(-x) \quad (6-198)$$

从(6-197)和(6-198)式立刻就有

$$c^2 = 1 \quad \text{或者} \quad c = \pm 1$$

从(6-197)和(6-198)式得知，凡是具有对称势能函数的薛定谔方程，它的本征函数都是偶函数或奇函数。而这些波函数就称为具有偶宇称性或奇宇称性。

如果一个本征值具有多于一个的线性无关的本征函数(即简并态的情况)，那末这些本征函数就没有确定的宇称性，它们不一定是偶函数或奇函数。然而，我们可以很容易地将这些本征函数线性组合起来，使它们具有偶宇称性或奇宇称性。假定本征函数 $\psi(x)$ 并不具有宇称性，但它通常可以表示为

$$\psi(x) = \psi_e(x) + \psi_o(x)$$

其中 $\psi_e(x) = \frac{1}{2} [\psi(x) + \psi(-x)]$ 是偶函数, 而 $\psi_o(x) = \frac{1}{2} [\psi(x) - \psi(-x)]$ 是奇函数。若薛定谔方程(6-195)式的势能是对称的, 我们就可把薛定谔方程写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_e}{dx^2} + (V-E)\psi_e - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_o}{dx^2} + (V-E)\psi_o = 0 \quad (6-199)$$

当改变 x 的符号时, 上式中的 $\psi_o(x)$ 变成 $-\psi_o(x)$, 因此(6-199)式就变成

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_e}{dx^2} + (V-E)\psi_e + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_o}{dx^2} - (V-E)\psi_o = 0 \quad (6-200)$$

将(6-199)和(6-200)式相加和相减, 就可证明 ψ_e 和 ψ_o 分别是薛定谔方程具有相同本征值时的解。

如果把(6-197)和(6-198)中的常数 c 换成 Π , 并改写一下就可写成

$$\begin{aligned} \Pi\psi(x) &= \psi(-x) \\ \Pi\psi(-x) &= \psi(x) \end{aligned} \quad (6-201)$$

从(6-201)式可以看出 Π 相当于一个作用在一个波函数上, 使波函数改变坐标符号的算符。因此可以把 Π 称为宇称性算符, 它相应于一种反演变换。即

$$\Pi f(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \quad (6-202)$$

例如, $\Pi(x^2 - ze^{xy}) = x^2 + ze^{-xy}$ 。

对于 n 个质点的体系就有

$$\Pi f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = f(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n)$$

我们现在来看宇称性算符的一些性质。设它的本征值为 c_i , 本征函数为 g_i , 则

$$\Pi g_i = c_i g_i \quad (6-203)$$

我们先来求 Π 的平方, 因为

$$\begin{aligned} \Pi^2 f(x, y, z) &= \Pi[\Pi f(x, y, z)] \\ \Pi^2 f(x, y, z) &= \Pi[f(-x, -y, -z)] \\ \Pi^2 f(x, y, z) &= f(x, y, z) \end{aligned}$$

由于 f 是任意函数, 我们就可得到 Π^2 相等于单位算符, 即

$$\Pi^2 = 1 \quad (6-204)$$

将 Π 作用于(6-203)式就得到

$$\Pi \Pi g_i = \Pi c_i g_i$$

因为 Π 是线性算符, 因此就有

$$\begin{aligned} \Pi^2 g_i &= c_i \Pi g_i \\ \Pi^2 g_i &= c_i^2 g_i \end{aligned} \quad (6-205)$$

因为 $\Pi^2 = 1$, 且 g_i 不能为零, 所以 $c_i^2 = 1$, 即

$$c_i = \pm 1 \quad (6-206)$$

此即由(6-197)和(6-198)式所得的结论。因此宇称性算符的本征值就是 $+1$ 或 -1 (注意: 对于任何一个算符, 若它的平方是单位算符, 此结论都可适用)。现在再来看宇称性算符的本征函数应该是什么。因为 $c_i = \pm 1$, 从(6-203)式就可得到

$$\begin{aligned} Hg_i(x, y, z) &= \pm g_i(x, y, z) \\ g_i(-x, -y, -z) &= \pm g_i(x, y, z) \end{aligned} \quad (6-207)$$

如果本征值是 +1, 则

$$g_i(-x, -y, -z) = g_i(x, y, z) \quad (6-208)$$

所以 g_i 是偶函数, 如果本征值是 -1, 则

$$g_i(-x, -y, -z) = -g_i(x, y, z) \quad (6-209)$$

所以 g_i 就是奇函数, 因此宇称性算符的本征函数就是一切具有良好性质(单值, 连续和有限)的偶函数和奇函数。

容易证明, 当 $V(x, y, z)$ 是偶函数时, 则 $[H, H] = 0$, 即宇称性算符和哈密顿算符可以对易。也就是说, H 和 H 有一系列公共本征函数, 由于 H 的本征函数必须是偶函数或奇函数, 因此 H 的本征函数也一定是偶函数和奇函数, 这就从算符的角度证明了前面的结论。因此对于非简并态的情况当 V 是偶函数时, 稳定态的波函数都具有一定的宇称性, 例如一维谐振子的势能函数 $V = \frac{1}{2}fx^2$, 因此它是一个偶函数, 而我们从一维谐振于薛定谔方程解中所遇到的波函数就具有一定的宇称性。

因此, 从 $[H, H] = 0$ 就可以知道, 对于在有心力场中的质点体系的哈密顿函数, 在 H 的作用下是不变化的, 所以也可以这样表述: 如果一个闭合体系的态具有确定的宇称性, 则此宇称性将一直保持不变, 这就是宇称守恒定律(注意: 这里是对非相对论而言)。

我们现在可以把上述宇称性的概念用来讨论在有心力场中质点的运动(三维空间)。在宇称性算符作用下, 位置坐标 r 被 $-r$ 所置换, 这相应于 x, y, z 被 $-x, -y, -z$ 所置换, 或者表示成 θ 用 $\pi - \theta$, ϕ 用 $\phi + \pi$ 来置换而 r 不变。显然, 在薛定谔方程中只是波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 被 $\psi(r, \pi - \theta, \phi + \pi)$ 所置换, 而其它没有受影响。于是正如前面讨论过的那样, 非简并的本征函数必须具有一定的宇称性, 而简并的本征函数的互为正交的线性组合也将具有一定的宇称性。

在一个具有球对称势能的情况下, 对于 $l > 0$ 的各个 l 值所对应的不同的量子数 m 的能级都是简并的。在此情况下, 简并的本征函数都具有相同的宇称性。我们将证明它们的宇称性为 l 。因为 ϕ 部分用 $\phi + \pi$ 置换(6-40)式中的 ϕ 就得知它们的宇称性为 $|m|$ 。而 θ 部分当用 $\pi - \theta$ 置换 θ 时, $P_l^m(\cos \theta)$ 则具有宇称性 $l - |m|$ 。因为 $P_l^m(\cos \theta)$ 等于偶函数 $(1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2}$ 乘上一个当改变 $\cos \theta$ 符号时具有宇称性为 $l - |m|$ 的多项式。由于在有心力场中运动的质点的波函数 $\psi = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$, 而 $R(r)$ 由于 r 不变而不变, 所以 ψ 的宇称性就是 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的宇称性。由此可见, 在有心力场中运动的质点的波函数的宇称性只依赖于 l , 而与 m 无关, l 是偶数, 波函数就是偶宇称, l 是奇数, 波函数就是奇宇称。

宇称性在量子力学中能有助于积分的计算。我们先来看偶函数的情况。以一维谐振子的基态波函数 $\psi_0 = N_0 e^{-ax^2/2}$ 为例。因为 $e^{-ax^2/2}$ 是一个偶函数, 因此它的图形对 y 轴是对称的(见图 6-5)。事实上对于任何偶函数都有

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

如果 $f(x)$ 是奇函数, 例如一维谐振子的比最低能量稍高一点的能量态 (相当于 $n=1$) 的波函数为 $\psi = N_1 x e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}$ (它的图形见图 5-3), 由于 y 轴一边的正值部分将为另一边相应地负值部分所抵消。因此, 对于任何奇函数都有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 0 \quad (\text{对于 } f(x) \text{ 为奇函数})$$

容易证明, 2 个偶函数或 2 个奇函数相乘的积为偶函数, 而偶函数与奇函数的积则为奇函数。

根据上述讨论, 若 $f(x)$ 为奇函数, 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 0 \quad (6-210)$$

将此结论推广到 $3n$ 维的情况, 对于一个有 $3n$ 个变量的奇函数, 则

$$f(-x_1, -y_1, -z_1, \dots, -x_n, -y_n, -z_n) = -f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

根据(6-210)式就有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) dx_1 \dots dz_n = 0 \quad (6-211)$$

一种更普遍的情况是被积函数只是某些变量 (而不是所有变量) 的奇函数。设 f 就是这样的函数, 即

$$f(-q_1, -q_2, \dots, -q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \dots, q_m) = -f(q_1, q_2, \dots, q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \dots, q_m) \quad (6-212)$$

其中 $1 \leq k \leq m$ 。可以证明若(6-212)式成立, 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(q_1, \dots, q_m) dq_1, \dots, dq_m = 0 \quad (6-213)$$

上式的证明是很简单的, (6-213)式可写成

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(q_1, \dots, q_k, q_{k+1}, \dots, q_m) dq_1, \dots, dq_k \right] dq_{k+1} \dots dq_m \quad (6-214)$$

在(6-214)式的方括号内的多重积分中, 可将 q_{k+1} 到 q_m 看作常数, 因此根据(6-212)式下面二部分的贡献即

$$f(-q_1, \dots, -q_k, q_{k+1}, \dots, q_m) \text{ 和 } f(q_1, \dots, q_k, q_{k+1}, \dots, q_m)$$

相互抵消, 因此方括号内的积分等于零, (6-213)式因而成立。

五、两个质点的刚性转子

1. 将两个质点的问题化为一个质点的问题

在第二章的第三节中, 我们曾经讨论过, 对于两个质点的体系可以用质量中心和相对坐标来描述。现在我们作进一步讨论。根据(2-25)式

$$T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

因此(2-25)式又可写成

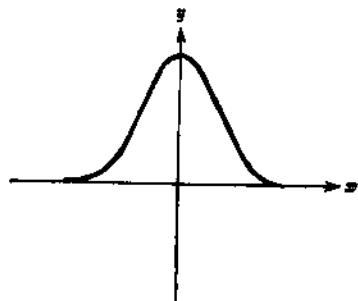


图 6-5

$$T = \frac{1}{2} M |\dot{\mathbf{R}}|^2 + \frac{1}{2} \mu |\dot{\mathbf{r}}|^2 \quad (6-215)$$

其中 $\mathbf{R} = \mathbf{i}X + \mathbf{j}Y + \mathbf{k}Z$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$ (见图 6-6),

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

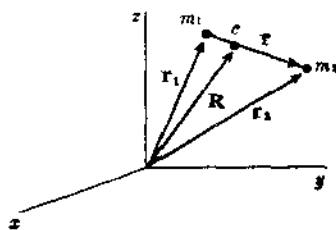


图 6-6

(6-215)式中的第一项是由整个体系的质量 M 的平移运动所产生的动能, 第二项是两个质点的内部运动所产生的动能。内部运动有二种类型: 一种是两个质点间的距离发生改变的振动, 另一种是 \mathbf{r} 矢量的方向发生改变的转动。

由于相应于原来的坐标 $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, 可以有 6 个动量: $P_{x_1} = m_1 \dot{x}_1, \dots, P_{z_2} = m_2 \dot{z}_2$ 。现在换成新的坐标 X, Y, Z 和 x, y, z 我们也可有 6 个动量, 即

$$P_X = M \dot{X}, \quad P_Y = M \dot{Y}, \quad P_Z = M \dot{Z} \quad (6-216)$$

$$P_x = \mu \dot{x}, \quad P_y = \mu \dot{y}, \quad P_z = \mu \dot{z} \quad (6-217)$$

因此我们可以定义两个新的动量矢量

$$\mathbf{P}_M = \mathbf{i}M\dot{X} + \mathbf{j}M\dot{Y} + \mathbf{k}M\dot{Z} \quad (6-218)$$

$$\mathbf{p}_\mu = \mathbf{i}\mu\dot{x} + \mathbf{j}\mu\dot{y} + \mathbf{k}\mu\dot{z} \quad (6-219)$$

将 (6-218) 和 (6-219) 式代入 (6-215) 式, 就得到

$$T = \frac{|\mathbf{P}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} \quad (6-220)$$

如果势能 V 只是与两个质点的相对坐标 x, y, z 有关, 即

$$V = V(x, y, z) \quad (6-221)$$

(6-221) 式的一个例子就是两个根据库仑定律相互作用的带电质点, 因此可将两个质点的哈密顿函数写成

$$H = \frac{\mathbf{P}_M^2}{2M} + \left[\frac{\mathbf{p}_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \right] \quad (6-222)$$

从 (6-222) 式也可看出两个质点的哈密顿函数可以化作不受外力作用的质点, 其质量为 M 和另一个质量为 μ , 具有势能为 V 的质点的哈密顿函数的和。这里假定这两个质点相互间没有作用。由于体系的平移运动可以简单地看作只是在总能量上加上一个常数, 因此两个质点的问题就化作一个具有折合质量 μ , 并服从于势能函数 $V(x, y, z)$ 的质点的问题。

直到目前为止, 我们的讨论都限于经典力学。现在我们要进一步研究一下, 上述的这种将两个质点的问题拆成单个质点的问题的做法在量子力学中是否成立。

设体系是由两个相互没有作用的质点所组成。我们用 q_1 表示质点 1 的坐标 (x_1, y_1, z_1) , 用 q_2 表示质点 2 的坐标 (x_2, y_2, z_2) 。令 H_1 和 H_2 是质点 1 和质点 2 的哈密顿算符, 由于它们间没有相互作用, 因此整个体系的哈密顿算符为

$$H = H_1 + H_2$$

而薛定谔方程则可写成

$$(H_1 + H_2)\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \quad (6-223)$$

可用变量分离法来解(2-223)式, 设

$$\psi(q_1, q_2) = G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (6-224)$$

所以就有

$$H_1G_1(q_1)G_2(q_2) + H_2G_1(q_1)G_2(q_2) = EG_1(q_1)G_2(q_2) \quad (6-225)$$

由于 H_1 只包含质点 1 的动量算符和坐标, H_2 只包含质点 2 的动量算符和坐标, 因此(6-225)式可写成

$$G_2(q_2)H_1G_1(q_1) + G_1H_2G_2(q_2) = EG_1(q_1)G_2(q_2)$$

$$\frac{H_1G_1(q_1)}{G_1} + \frac{H_2G_2(q_2)}{G_2} = E \quad (6-226)$$

与讨论(5-36)式时的理由相同, (6-226)式的左边每一项必须等于一个常数, 用 E_1 和 E_2 来表示此常数, 我们就有

$$\frac{H_1G_1(q_1)}{G_1(q_1)} = E_1, \quad \frac{H_2G_2(q_2)}{G_2(q_2)} = E_2$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (6-227)$$

从上述讨论得知, 当我们讨论的体系是两个相互没有作用的质点时, 就可将两个质点的问题化作为两个单质点问题, 它们的薛定谔方程分别是

$$H_1G_1(q_1) = E_1G_1(q_1) \quad H_2G_2(q_2) = E_2G_2(q_2) \quad (6-228)$$

而整个体系的总能量就是各个质点的能量之和。

这个结论可以推广到具有任何个相互无作用的质点的体系。对于 n 个质点, 我们就有

$$H = H_1 + H_2 + \cdots + H_n$$

$$\psi(q_1, q_2, \cdots, q_n) = G_1(q_1)G_2(q_2) \cdots G_n(q_n)$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n \quad (6-229)$$

$$H_i G_i = E_i G_i \quad i=1, 2, \cdots, n$$

我们这里得到的结果是带有普遍意义的。正如我们在第五章第四节中所讨论的三维势箱中运动的质点那样, 对于单个质点来讲, 只要哈密顿函数可以写成 $H = \sum_i H_i(q_i)$, 那末上述对于波函数和能量的结果都是可以同样应用的。

总而言之, 对于两个质量为 m_1 和 m_2 的质点, 若它们间的势能仅是它们的相对坐标的函数, 在进行了坐标变换以后, 我们就可将它们的哈密顿函数写成两个假想的质点的哈密顿函数的和(见(6-222)式), 因此体系的总能量将是这两个质点能量的和, 其中一个质点的质量为 M , 其运动类似自由质点($V=0$), 并且不具有负的能量值。另一个假想质点具有的质量为 μ , 它的哈密顿函数为 H_μ , 它就是(6-222)式中的方括号中的两项, 即

$$H_\mu = \frac{\mathbf{p}_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z) \quad (6-230)$$

2. 两个质点的刚性转子

所谓两个质点的刚性转子就是指某个体系, 其中的两个质点相互间是由一根长度为 d 的刚性的无质量的棒联结着, 因此质点间的距离是固定不变的。在图 6-6 中的 \mathbf{r} 将有固定值, 即

$|\mathbf{r}|=d$, 所以体系无振动能。而内部运动的动能将全部是转动能, 转子的能量也将全部是动能, 即

$$V=0 \quad (6-231)$$

(6-231)式是(6-222)式的一种特例。根据前面的讨论, 可以将此两个质点的问题分成平移和内部运动两部分, 我们将只讨论体系的转动能。从(6-230)式得知转动的哈密顿算符为

$$H = \frac{\mathbf{p}_\mu^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6-232)$$

其中 m_1 和 m_2 分别是两个质点的质量, 上式为质量中心的哈密顿算符, 而这个假想的质点的坐标就是由(2-23)式所给出的两个质点间的相对坐标。如果用球极坐标 r, θ, ϕ 来代替 x, y, z , 则问题处理时, 更为方便。 r 坐标就等于图 6-6 中的 \mathbf{r} 矢量, 因为 m_1 和 m_2 之间的距离是固定的, 所以 $r=d$ 。因此两个质点的刚性转子问题就变成了一个质量为 μ 的质点限制在一个以 d 为半径的球而上运动的问题。由于 r 是常数, 因此波函数将只是 θ 和 ϕ 的函数, 因此在(4-3)式中的拉普拉斯算符中的头上两项将等于零, 所以可略去(这两项相当于径向运动的动能, 由于无径向运动, 所以对 r 的导数将从哈密顿函数中略去)。因为 $V=0$ 只是 $V=V(r)$ 的一个特殊情况。本章第三节告诉我们, 如果将 r 的部分略去, 则此哈密顿算符的本征函数将是

$$\psi = Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-233)$$

而哈密顿算符将是

$$H = \frac{1}{2\mu d^2} L^2 \quad (6-234)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{d^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{d^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (6-235)$$

因为

$$H\psi = E\psi$$

所以

$$\frac{1}{2\mu d^2} L^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = E Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6-236)$$

将(6-85)式的结果代入(6-236)式, 就得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\mu d^2} J(J+1) \hbar^2 Y_{J,m}(\theta, \phi) &= E Y_{J,m}(\theta, \phi) \\ E &= \frac{J(J+1) \hbar^2}{2\mu d^2} \quad J=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (6-237)$$

其中我们用 J 代替 l 以表示转动量子数。

对于一个具有 n 个质点的体系相对于在空间的某一个轴的转动惯量为

$$I = \sum_{i=1}^n m_i \rho_i^2 \quad (6-238)$$

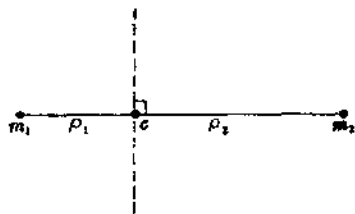


图 6-7 计算两个质点的刚性转子的转动惯量的轴(虚线)

其中 m_i 是第 i 个质点的质量, ρ_i 是从这个质点到轴的垂直距离。显然 I 与轴的选择有关。对于两个质点的刚性转子, 我们选择通过质点中心并垂直于质点 m_1 和 m_2 联线的这根线作为轴(见图 6-7)。如果将转子的质量中心放在图中点 c 处, 并以 c 点作为笛卡儿坐标的原点, 并以 m_1 和 m_2 的连线

为 x 轴, 则 c 点坐标将是 $(0, 0, 0)$, m_1 的坐标将是 $(-\rho_1, 0, 0)$, 而 m_2 的坐标将是 $(\rho_2, 0, 0)$ 。应用以上这些坐标, 并代入 (2-22) 式, 就可得到

$$m_1 \rho_1 = m_2 \rho_2 \quad (6-239)$$

根据 (6-238) 式, 刚性转子对于我们选择的轴的转动惯量为

$$I = m_1 \rho_1^2 + m_2 \rho_2^2 \quad (6-240)$$

应用 (6-239) 式, 就可将 (6-240) 式化为

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\rho_1 + \rho_2)^2 = \mu d^2 \quad (6-241)$$

因此刚性转子所允许的能级为

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (6-242)$$

最低能级 $E=0$, 所以没有零点转动能。由于刚性转子的能量仅与 J 有关, 但是波函数 $Y_{J,m}(\theta, \phi)$ 却与 J 和 m 有关。因为每个 J 相应应有 $2J+1$ 个 m 值, 它的范围从 $-J$ 到 J , 因此它的能级是 $(2J+1)$ 重简并的。从物理意义上来讲, 这就相应于对于某个空间固定的轴, 刚性转子的角动量所具有的不同的可能取向。

在波函数中所遇到的角 θ 和 ϕ 是两个质点的相对坐标, 如果我们将刚性转子的质量中心作为笛卡儿坐标的原点, 则 θ 和 ϕ 将如图 6-8 所示, 此坐标系将如刚性转子的质量中心一样只能进行平移运动而不会在空间旋转。

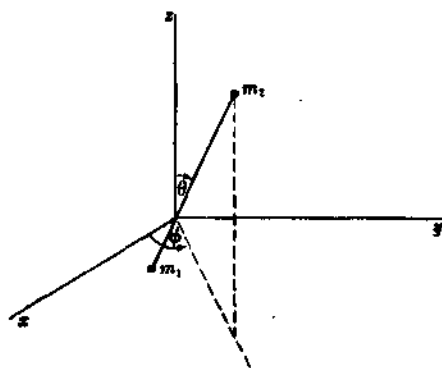


图 6-8 两个质点的刚性转子的坐标系

六、氢原子和类氢离子

氢原子只包含着一个质子和一个电子。如果以 e 表示质子所带的电荷, 则电子的电荷将是 $-e$ 。曾经有人认为电子和质子所带的电荷(绝对值)并不完全相等, 但 1960 年和 1973 年, 有人以实验证明它们之间的差是很小的(小于 10^{-27} 静库仑)。

在我们对原子和分子的讨论中将仅考虑孤立体系, 也就是将忽略原子间和分子间的相互作用。因此在氢原子中就只是一个两个质点的问题, 它就可以用上节的结果来处理。通常我们还用类氢离子来代替对氢原子的处理, 这是由于类氢离子(它的核电荷为 $+Ze$, 核外为一个电子)在量子力学中是一个既简单而又十分重要的体系。因为多于一个电子的薛定谔方程由于电子的相互作用而无法确切的求解, 所以作为一种一级近似我们可以忽略电子间的相互作用, 而对电子进行单独处理。因此在运用了我们在本节中推得的结果后, 就可近似地将单电子的波函数乘积来作为原子的波函数。这些单电子的波函数就是类氢离子的波函数。我们称这些单电子波函数为原子轨道, 以后我们还将象讨论多电子原子那样, 用原子轨道去组成分子的波函数。

1. 类氢离子径向方程的求解

设 x, y, z 是电子相对于核的坐标, 并设 $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$ 。在类氢离子中作用在电子上的库仑力为

$$\mathbf{F} = -\frac{Ze^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (6-243)$$

其中负号表示是一种吸引力。(曾经有人研究过库仑定律产生微小偏差的可能性。如果库仑力可以表示成正比于 $r^{-2+\epsilon}$, 则实验证明 $|\epsilon| < 10^{-15}$ 。值得注意的是从库仑定律产生的偏差中将得出光子具有非零的静质量⁽¹⁾)

从(6-177)式和(6-243)式可以得到

$$\begin{aligned} \frac{dV(r)}{dr} &= \frac{Ze^2}{r^2} \\ V &= Ze^2 \int \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze^2}{r} \end{aligned} \quad (6-244)$$

为了使电荷之间在无穷远处的 $V=0$, 上式中的积分常数可取作零。由于两个质点的体系的势能仅与质点间的相对坐标有关, 因此就可以运用将两个质点的问题化为一个质点问题的结论。由于原子的平移运动相当于在总能量上加上一个常数, 我们将不对它进行讨论。在讨论体系的内部运动中, 我们将引入具有质量为 μ 的假想质点, 其中

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad (6-245)$$

其中 m_e 和 m_N 是电子和原子核的质量。具有折合质量的质点运动时服从(6-244)式的势能函数, 而它的坐标 r, θ, ϕ , 是一个质点(电子)相对于另一个质点(原子核)的球极坐标(见图 6-9)。

两个质点的内部运动的哈密顿函数为(6-230)式, 将 V 代入就得到

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (6-246)$$

由于 V 仅是 r 的函数, 因此实际上(6-246)式是一个质点的有心力场问题, 我们将运用(6-193)式, 所以得到波函数的表示式为

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad |m| \leq l, l=0, 1, 2, \dots \quad (6-247)$$

其中 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, 而径向函数 $R(r)$ 则满足(6-194)式, 即

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(R'' + \frac{2}{r} R' \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{r} R = ER(r) \quad (6-248)$$

为了书写方便, 我们设

$$\alpha = \hbar^2 / \mu e^2 \quad (6-249)$$

于是(6-248)式变成

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left[\frac{2E}{\alpha e^2} + \frac{2Z}{\alpha r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (6-250)$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时, (6-250)式趋于下列渐近方程

$$R'' + \frac{2E}{ae^2} R = 0 \quad (6-251)$$

应用特征方程求解, 就得到

$$R_{\infty} = e^{\pm \sqrt{-2E/ae^2} r} \quad (6-252)$$

假定 E 是正的, 则(6-252)式根号中的数值就是负的, 因此就出现了虚数。将(6-249)式代入, 就得到

$$R_{\infty} = e^{\pm i\sqrt{2E/ae^2} r} \quad E \geq 0 \quad (6-253)$$

(6-253)式与自由质点的波函数(5-14)式相似, 但(6-253)式并没有给出对于正的能量值的完整的径向因子。正如自由质点那样, 氢原子的所有非负的能量值都是允许的, 从物理意义上来讲, 这些本征函数相应于电子不受核束缚的那些态。这和经典力学中不受束缚的彗星对于太阳作双曲线轨道运动的情况相类似。由于对于 $E \geq 0$ 我们得到的是连续的而并非不连续的能量值, 因此相应于正的能量值的本征函数称为连续本征函数, 对于连续本征函数的角度部分当然仍旧是球谐函数。象自由质点的波函数一样, 连续本征函数也是不能归一化的。

我们现在来考虑氢原子的束缚态即 $E < 0$ 的情况。在此情况下(6-252)式根号中的数值是正的。因此我们可以用下列形式的解:

$$R(r) = e^{-cr} K(r) \quad (6-254)$$

其中

$$c = \left(-\frac{2E}{ae^2} \right)^{1/2} \quad (6-255)$$

[注意: (6-254)式和(6-255)式中的 e 的含义是不同的]。应用(6-254)式就可保证在 $r \rightarrow \infty$ 时波函数仍旧有定值。

因为

$$R'(r) = e^{-cr} [K'(r) - cK(r)] \quad (6-256)$$

$$R''(r) = e^{-cr} [K''(r) - 2cK'(r) + c^2K(r)] \quad (6-257)$$

将(6-254), (6-256)和(6-257)式代入(6-250)式, 并且以 $r^2 e^{cr}$ 乘各项, 再应用(6-255)式就得到微分方程

$$r^2 K'' + (2r - 2cr^2) K' + [(2Za^{-1} - 2c)r - l(l+1)] K = 0 \quad (6-258)$$

我们假定 K 具有下列的级数形式

$$K = c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k \quad (6-259)$$

我们将发现通常在(6-259)式中的头上几个系数都是零。如果 c_s 是在(6-259)式中第一个非零的系数, 则(6-259)式可以写成

$$K = \sum_{k=s}^{\infty} c_k r^k \quad c_s \neq 0 \quad (6-260)$$

设 $j = k - s$, 并设 $b_j \equiv c_{j+s}$, 就有

$$K = \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+s} r^{j+s} = r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad b_0 \neq 0 \quad (6-261)$$

在(6-261)式中 s 是一个整数, 它的数值可由上述的解代入微分方程中来决定。为此我们设

$$K(r) = r^s M(r) \quad (6-262)$$

$$M(r) = b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \cdots = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad b_0 \neq 0 \quad (6-263)$$

由(6-262)式容易求出 $K'(r)$ 和 $K''(r)$, 将 K, K', K'' 一起代入(6-258)式, 就可得到

$$r^2 M'' + [(2s+2)r - 2cr^2] M' + [s^2 + s + (2Za^{-1} - 2c - 2cs)r - l(l+1)] M = 0 \quad (6-264)$$

可以通过(6-264)式在 $r=0$ 处的式子来决定 s 。我们先从(6-263)式得到

$$M(0) = b_0, \quad M'(0) = b_1, \quad M''(0) = 2b_2 \quad (6-265)$$

将(6-265)式代入(6-264)式, 我们就得到

$$b_0[s^2 + s - l^2 - l] = 0 \quad (6-266)$$

由于 $b_0 \neq 0$, 因此

$$s^2 + s - l^2 - l = 0 \quad (6-267)$$

上式为一 s 的二次方程式, 它的根为

$$s = l \quad s = -l-1 \quad (6-268)$$

这些根相应于微分方程的两个线性无关的解。现在我们来检验一下它们是否合乎对波函数的要求。从(6-254), (6-262)和(6-263)式就可得到

$$R(r) = e^{-cr} r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad (6-269)$$

由于 $e^{-cr} = 1 - cr + \cdots$, 因此函数 $R(r)$ 在 r 很小时, 相当于 $b_0 r^s$ 。所以若用 $s=l$ 的根, 则 $R(r)$ 在原点有通常的性质, 但若选用 $s = -l-1$ 的根, 则在 r 很小时 $R(r)$ 正比于

$$\frac{1}{r^{l+1}} \quad (6-270)$$

由于 $l=0, 1, 2, \cdots$, 根 $s = -l-1$ 将使 $R(r)$ 在原点变成无穷大。有时人们就以此来作为弃去这个根不用的理由。然而这理由并不充分, 因为具有相对论性质的氢原子, 其 $l=0$ 的本征函数在 $r=0$ 处是无穷大的。由于我们总是要将束缚态的本征函数归一化, 因此让我们从平方可积性的角度来看一下(6-270)式。

可以用(6-37)式来对径向函数求归一化的积分, 对于很小的 r 就有

$$\int_0^{|R|^2 r^2 dr} \approx \int_0^{\frac{1}{r^{2l}}} dr \quad (6-271)$$

上述积分在其下限的积分值为

$$\left. \frac{1}{r^{2l-1}} \right|_{r=0} \quad (6-272)$$

对于 $l=1, 2, 3, \cdots$ 等(6-272)式是等于无穷大的, 所以归一化积分就是无穷大, 因此我们必须弃去当 $l \geq 1$ 时的根 $s = -l-1$ 。然而对于 $l=0$, 则(6-272)式是有限的, 它并非不能平方可积, 因此对于很小的 r , 径向函数 $R(r)$ 的行为犹如 r^{-1} 。

我们可以从以下两方面来说明不用这个解的原因: (i) r^{-1} 除原点以外各处都能满足薛定谔方程, 因此必须摒弃⁽²⁾ (ii) 若用了 r^{-1} 这个解, 将使哈密顿算符不是厄米算符⁽³⁾。

事实上, 相应于这个解的能量值在氢原子光谱中的确是不存在的。

现在我们应用(6-268)式中的第一个解,按照(6-269)式当 $s=l$ 时,径向部分的解为

$$R(r) = e^{-cr} r^l M(r) \quad (6-273)$$

方程(6-264)就变成

$$rM'' + [2l+2-2cr]M' + [2Za^{-1}-2c-2cl]M = 0 \quad (6-274)$$

从(6-263)式,我们就可有

$$M(r) = b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \dots = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \quad (6-263)$$

$$M' = \sum_{j=0}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) b_{k+1} r^k = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) b_{j+1} r^j$$

$$M'' = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} = \sum_{j=1}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)k b_{k+1} r^{k-1} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)j b_{j+1} r^{j-1} \quad (6-275)$$

将上述各式代入(6-274)式,就得到

$$r \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)j b_{j+1} r^{j-1} + [2(l+1)-2cr] \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) b_{j+1} r^j + (2Za^{-1}-2c-2cl) \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j = 0 \quad (6-276)$$

将 r^j 的项归并在一起,则

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j+1) b_{j+1} + 2(l+1)(j+1) b_{j+1} + \left(\frac{2Z}{a} - 2c - 2cl - 2cj \right) b_j \right] r^j = 0 \quad (6-277)$$

令 r^j 的系数等于零,就得到循环公式

$$b_{j+1} = \frac{(2c+2cl+2cj-2Za^{-1})}{j(j+1)+2(l+1)(j+1)} b_j \quad (6-278)$$

现在我们来检查一下,在 r 很大时,(6-263)无穷级数的性质。由于 r 很大时,级数的性质是由 j 很大的项所决定的,我们来看一下,当 j 很大时 b_j 和 b_{j+1} 的比,即

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} \sim \frac{2c_j}{j^2} = \frac{2c}{j} \quad \text{对于 } j \text{ 很大时} \quad (6-279)$$

再来看下列 e^{2or} 的幂级数

$$e^{2or} = 1 + 2cr + \dots + \frac{(2c)^j r^j}{j!} + \frac{(2c)^{j+1} r^{j+1}}{(j+1)!} + \dots \quad (6-280)$$

(6-280)式中 r^j 和 r^{j+1} 前系数的比为

$$\frac{(2c)^{j+1}}{(j+1)!} \cdot \frac{j!}{(2c)^j} = \frac{2c}{(j+1)} \sim \frac{2c}{j} \quad \text{对于 } j \text{ 很大时} \quad (6-281)$$

(6-281)和(6-279)式相似,这表明在 r 很大时,无穷级数(6-263)式的性质与 e^{2or} 相似。因此在 r 很大时,径向因子(6-273)式就可表示为

$$R(r) \sim e^{-cr} r^l e^{2or} = r^l e^{or} \quad (6-282)$$

因此,当 r 趋于无穷大时, $R(r)$ 趋于无穷大,所以不是平方可积,解决这个问题的办法和前面谐振子以及球谐函数中的方法相同,就是使这个级数在有限项以后被中断,从(6-278)式中得知,若欲使级数在 $b_k r^k$ 以后的项都等于零,则必须令当 $j=K$ 时(6-278)式中与 b_j 相乘的因子都等于零,即

$$2c(k+l+1) = 2Za^{-1} \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (6-283)$$

k 和 l 都是整数, 因此我们定义一个新的整数 n , 使

$$n \equiv k + l + 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6-284)$$

从(6-284)式就得知, 量子数 l 必须满足

$$l \leq n - 1 \quad (6-285)$$

这里 l 的范围是从 0 到 $n-1$ 。因此方程(6-283)就可写作

$$cn = Za^{-1} \quad (6-286)$$

将(6-249)和(6-255)式代入(6-286)式, 就得到

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a} \right) = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (6-287)$$

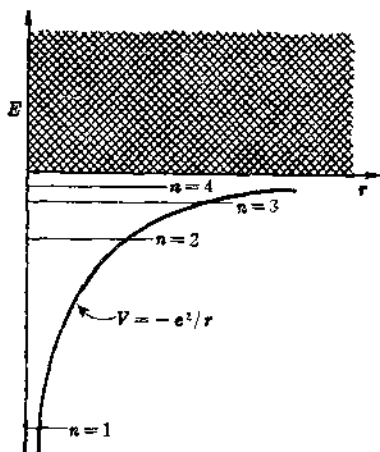


图 6-10 氢原子的势能曲线和能级

这就是类氢离子的束缚态能级表示公式。当 n 不同时, 由(6-287)式所给出的能量值都不相同, 因此氢原子的能量值是不连续的。图 6-10 画出了氢原子的势能曲线和某些允许的能级, 图中画的交叉黑线部分, 表示所有正的能量值都是被允许的。(6-287)式和波尔理论(3-35)式完全相同。从这里可以看出, 类氢离子的能量仅与 n 量子数有关, 我们称为主量子数。现在再来看一下 n 与 l 、 m 的关系。从(6-284)、(6-285)和(6-68)式得知

$$\text{主量子数} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

$$\text{角量子数} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (6-288)$$

$$\text{磁量子数} \quad m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l-1, +l$$

由于当 n 相同而 l 或 m 不同时的能量都是一样的, 因此除 $n=1$ 、 l 和 m 都等于零的情况以外, 其它的能量态都是简并的。对于一个给定的 n , 就可能有 n 个 l 值, 而每个 l 值又可能有 $2l+1$ 个 m 的值, 因此对于一个给定的束缚能级的简并度为

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l) + \sum_{l=0}^{n-1} 1 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = 2 \cdot \frac{1}{2} (n-1)n + n = n^2 \quad (6-289)$$

由此可见, 氢原子和类氢离子能量的简并度是 n^2 (这里我们没有将电子的自旋考虑在内), 对于连续能级来说, l 的最大值是不受限制的, 因此这些能级都是具有无穷重简并的。

关于氢原子的径向方程也可用阶梯算符法求解⁽⁴⁾。

2. 类氢离子的波函数

现在我们来求类氢离子束缚态的波函数。将(6-286)式代入(6-278)式环连公式中去时就得到

$$b_{j+1} = \frac{2Z}{na} \frac{(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} b_j \quad (6-290)$$

从(6-284)式得知, 在 $M(r)$ [(6-263)式]多项式中 r 的最高幂是 $k = n - l - 1$ 。

应用(6-286)式, (6-273)式的径向因子就可表示为

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (6-291)$$

由(6-290)式所决定的多项式,称为联属拉盖尔(Laguerre)多项式。令 $x = \frac{2Zr}{na}$, 则拉盖尔多项式可用 $L_n^{2l+1}(x)$ 来表示, 或者用 $L_{n-l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right)$ 来表示, 因此(6-291)式又可写为

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^l e^{-Zr/na} L_{n-l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right) \quad (6-292)$$

其中 $N_{n,l}$ 是归一化因子

$$N_{n,l} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (6-293)$$

关于联属拉盖尔多项式的性质,我们将在本章的最后一节加以讨论。根据(6-293)式,径向因子可以表示为

$$\begin{aligned} R_{n,l}(r) &= - \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \left(\frac{2Zr}{na}\right)^l e^{-\frac{Zr}{na}} L_{n-l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right) \\ &= - \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2Z}{na}\right)^3 e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n-l}^{2l+1}(\rho) \end{aligned} \quad (6-294)$$

其中 $\rho = \frac{2Z}{na} r$ 。所以完全波函数(见(6-247)式)就可写成

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (6-295)$$

现在来验证一下(6-294)式是否等于(6-291)式。对于类氢离子的基态(即 $n=1, l=0, m=0$)的径向因子如果用(6-291)式表示就可写为

$$R_{1,0}(r) = b_0 e^{-Zr/a} \quad (6-296)$$

常数 b_0 可由(6-37)式的归一化方法求得,即

$$|b_0|^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1 \quad (6-297)$$

利用下列积分公式求(6-297)式的积分,即

$$\int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1, q > 0 \quad (6-298)$$

因此就有

$$|b_0|^2 = \frac{a^3}{4Z^3} \quad b_0 = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \quad (6-299)$$

我们就得到

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (6-300)$$

从下一节的讨论中得知 $L_1^1(x) = -1$, 所以应用(6-294)式, 则可得同样结果。实践证明, 用(6-294)式比(6-291)式方便得多。将 $R_{1,0}$ 乘上 $Y_{0,0}(\theta, \phi)$, 就得到类氢离子的基态波函数

$$\psi_{100} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (6-301)$$

对于基态的能量值, 则可令(6-287)式中的 $n=1$ 而求得。将物理常数值代入(6-287)式, 就得到氢原子基态的能量为 $13.598 \text{ eV} \sim 13.6 \text{ eV}$ 。

在氢原子的能量表示式和波函数中都包含有折合质量 μ_n , 因为核的质量 m_N 等于质子的质量 m_p , 由于 $m_p = 1836.1 m_e$, 根据(6-245)式, 就可得到

$$\mu_{11} = \frac{1836.1}{1837.1} m_e = 0.99946 m_e \quad (6-302)$$

从上式看出折合质量非常相近于电子的质量。事实上不少教科书上都不用折合质量，而在氢原子薛定谔方程中简单地采用电子质量。从物理意义上来讲，这就相当于假定质子与电子相比是无穷大的情况，所以内部运动就是电子的运动。因为当 m_p 趋于无穷大时，折合质量就等于电子的质量，也就是对 (6-245) 式求 m_p 趋于无穷大时的极限，即

$$\lim_{m_p \rightarrow \infty} \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_p m_e}{m_p} = m_e \quad (6-303)$$

对于氢原子应用电子质量而不用折合质量引入的误差是两千分之一。对于较重的原子，误差将更小。同时由于多电子原子的核运动的校正形式十分复杂，为此我们在以后将假定原子核的重量为无穷大，并在各个原子的薛定谔方程中就简单地应用电子的质量。

如果用电子质量代替折合质量，从 (6-249) 式就可得到

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.5292 \text{ \AA} \quad (6-304)$$

其中 a_0 标上零的记号是表示用了电子质量代替了折合质量，这就是第三章中讲过的波尔半径，不过常常有人将 (6-304) 式中的 m_e 写成 μ ，但实际计算时都是用的电子的质量，因为这样做引进的误差并不大。为了习惯起见，我们将在今后的完全波函数和其它的计算中一律采用 a_{00} 。

另外有一点值得指出的是，如果用电子质量代替折合质量来计算氢原子基态能量，则将得到 13.606 eV。因此将引进 13000 分之 7 的误差。

在量子力学的计算中，我们经常在原子和分子的计算中采用下列原子单位：

$$\text{长度单位:} \quad a_0 (\text{波尔半径}) = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

$$\text{能量单位:} \quad H (\text{Hartree}) = \frac{e^2}{a_0} = 27.2 \text{ eV}$$

如果用了上述原子单位，则氢原子基态能量

$$E' = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} = -\frac{1}{2} H$$

我们现在再来看氢原子的基态波函数，它在 x 轴上的点为 $y=0, z=0$ ，根据 (6-9) 式就得到 $r = (x^2)^{1/2} = |x|$ ，所以从 (6-301) 式就有

$$\psi_{100}(x, 0, 0) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z|x|/a_0} \quad (6-305)$$

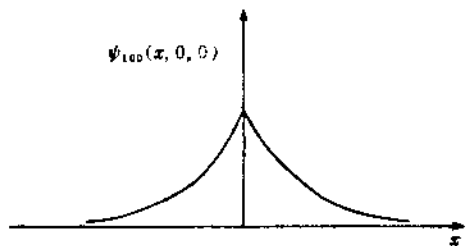


图 6-11 氢原子基态波函数的尖点

图 6-11 表示了 ψ_{100} 沿 x 轴的变化，虽然波函数在原点是连续的，但曲线的切线的斜率在原点的左边是正的，但在右边却是负的。因此 $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 在原点是不连续的。我们称波函数在原点出现了一个尖点，尖点的出现是因为势能（见 (6-244) 式）在原点变成了无穷大（图 6-11）。

通常用 n, l, m 三个符号来表示氢原子的束缚态波函数。现在我们引进另一种用字母表示 l 的方法:

字 母	s	p	d	f	g	h	i	k	...
l	0	1	2	3	4	5	6	7	...

字母 s, p, d, f 是从光谱中引用过来的, 它们分别代表锐线系 (sharp series), 主线系 (principal series), 漫线系 (diffuse series) 和基线系 (fundamental series)。我们常在上述 l 的字母符号的前面写上 n 的数值以表示波函数。例如对于基态波函数 ψ_{100} 就称为 ψ_{1s} , 而对于 $n=2$, 就有下列波函数: $\psi_{200}, \psi_{21-1}, \psi_{210}, \psi_{211}$, 我们以 ψ_{2s} 来表示 ψ_{200} , 为了区别 $2p$ 的波函数, 我们用一个下标表示 m 值: $\psi_{2p-1}, \psi_{2p0}, \psi_{2p+1}$ 。从 (6-291) 式看出波函数中的径向波函数与 n 和 l 有关, 但与 m 无关。 $2s$ 和 $2p$ 的径向函数可以用 (6-294) 式求得, 结果如表 6-2 所示。由于氢原子的完全波函数是由径向因子乘上适当的球谐函数, 应用 (6-295) 式, 表 6-2 和表 6-1 就可得到

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-Zr/2a} \quad (6-306)$$

$$\psi_{2p-1} = \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (6-307)$$

$$\psi_{2p0} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta \quad (6-308)$$

$$\psi_{2p1} = \frac{1}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{i\phi} \quad (6-309)$$

图 6-12 表示了某些径向函数和 r/a_0 的关系。除 s 态以外, 在 $r=0$ 处 r^l 因子将使径向函数等于零。

表 6-2 类氢离子波函数中的径向因子

$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0}$
$R_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{6a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0}$

现在再来看一下 $R(r)$ 有多少个节点。从 (6-273) 式可以看出, 当 $l \neq 0$ 时, $r = \infty, r = 0$ 和那些可使 $M(r)$ 等于零的 r 值, 径向函数都等于零。在前而我们曾讲起过 $M(r)$ 的最高幂是 r 的 k 次幂, 而 $k = n - l - 1$, 所以 $M(r)$ (即拉盖尔多项式) 是一个 $n - l - 1$ 次的多项式, 可

以证明此多项式的根都是正的实数, 因此除原点和无穷大以外, $R(r)$ 有 $(n-l-1)$ 个节点。

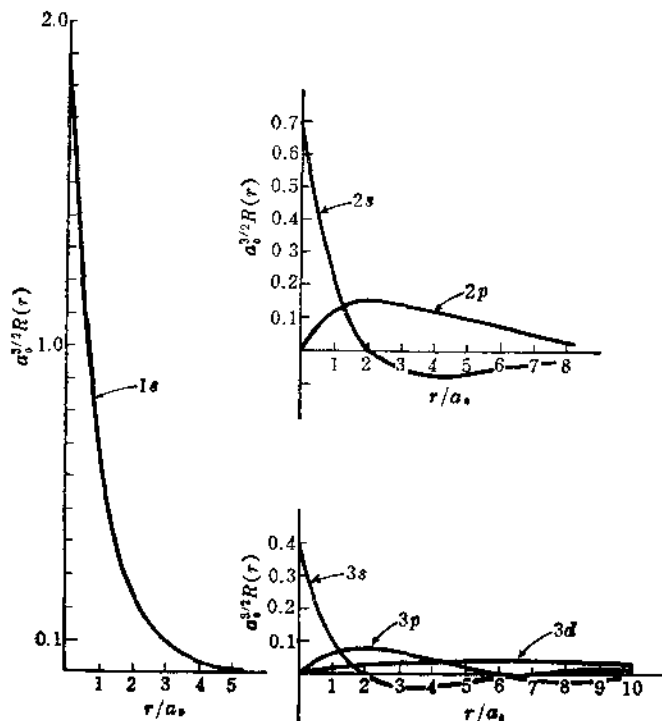


图 6-12 径向函数与 r 的关系 (图中所用标度都相同)

对于氢原子解的物理意义的理解是十分重要的。因为它是讨论其它复杂原子的基础。根据基本假定 I 得知 $\psi^*\psi$ 表示电子的概率密度, $\psi^*\psi d\tau$ 表示电子在 $d\tau$ 内出现的概率。下面将对径向函数进行讨论。对于径向函数可以有两种方法加以讨论。

第一种方法就是用径向概率密度来对 r/a_0 作图, 将 $R_{nl}^2(r)$ 看作是 r 的函数。图 6-13 就是用此方法作出的几个径向函数的图。 $R_{nl}^2 dr$ 是在角度的变量 θ 和 ϕ 固定时才有意义, 当固定 θ 和 ϕ 时就决定了从原点起始的一根线, 函数 $R_{nl}^2 dr$ 就正比于沿着这根线的不同位置上的一个小的长度单位 dr 上找到电子的概率。图 6-13 中表明对于 s 轨道

电子在核处的概率不等于零, 而其它轨道, R^2 的值在核处都等于零。这一结果对电子自旋共振是很重要的。

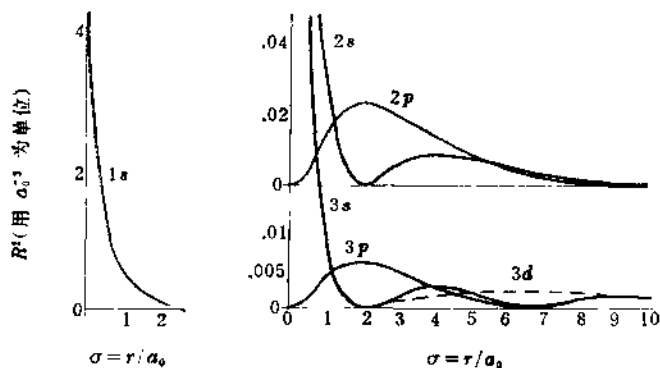


图 6-13 几个径向函数的径向概率密度 R^2 对离开原子核的距离 ($\sigma = \frac{r}{a_0}$) 所作的图

第二种方法就是径向分布函数法。

根据假定 I, 电子的径向分布概率应为

$$P(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\psi(r, \theta, \phi) r^2 dr] \sin \theta d\theta d\phi \quad (6-310)$$

由于球谐函数是归一化的, 即

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1 \quad (6-311)$$

所以就有

$$P(r)dr = [R_{nl}(r)^2] r^2 dr \quad (6-312)$$

函数 $R^2(r)r^2$ 表示在半径为 r 的单位厚度球壳中发现电子的概率, 我们称它为径向分布函数。图 6-14 为氢原子的不同轨道的分布函数。虽然 $R_{1s}(r)$ 和 $R_{2s}^2(r)$ 在原点不等于零, 但是 $1s$ 轨道的径向分布函数却在 $r=0$ 处等于零, 这是因为其中有了 r^2 因子; 当 $r \rightarrow 0$ 时薄球壳的体积也变成了零。

现在我们通过径向分布函数来计算电子离核的平均距离和径向分布函数的最大处的 r 。

$$\bar{r} = \int \psi^* r \psi d\tau = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^3 dr \quad (6-313)$$

对于 $1s$ 轨道, 平均距离 \bar{r} 为

$$\bar{r} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} r^3 dr = \frac{4}{a_0^3} \left\{ 3! \left(\frac{a_0}{2} \right)^4 \right\} = \frac{3}{2} a_0 \quad (6-314)$$

对于 $1s$ 轨道, 径向分布函数的最大处为

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= -\frac{2}{a_0} e^{-2r/a_0} r^2 + 2r e^{-2r/a_0} = 0 \\ 2r e^{-2r/a_0} \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) &= 0 \quad r = a_0 \end{aligned} \quad (6-315)$$

因此电子离原子核 a_0 处径向分布函数为最大, 即电子出现的概率为最大, 对于 $1s$ 轨道 r^2 的平均值为

$$\bar{r}^2 = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^4 dr = \frac{4}{a_0^3} 4! \left(\frac{a_0}{2} \right)^5 = 3a_0^2 \quad (6-316)$$

由于在完全波函数中含有 $e^{im\phi}$ 这一因子, 它将使球谐函数除 $m=0$ 的情况以外都是虚数。

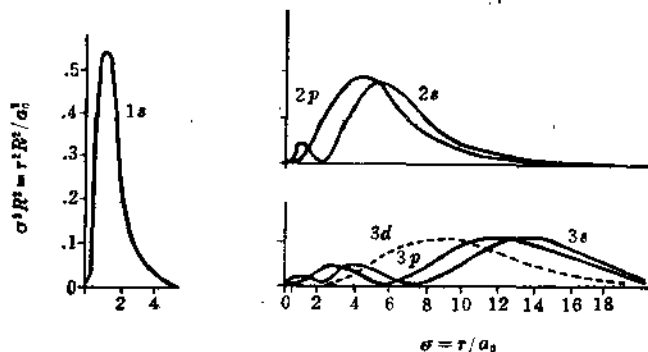


图 6-14 氢原子不同态的径向分布函数图

为了代替使用象 (6-307) 和 (6-309) 式这种具有虚数的波函数, 化学家常常用一些复函数的线性组合成的实数形式的波函数, 我们先来证明一条有关线性组合的定理。

设有 n 个波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, 设 E 是简并性的能量, 则

$$H\psi_1 = E\psi_1, \quad H\psi_2 = E\psi_2 \dots H\psi_n = E\psi_n \quad (6-317)$$

我们将证明 n 个简并的波函数的任何线性组合

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n \quad (6-318)$$

将是具有本征值为 E 的哈密顿算符的本征函数。为此我们必须证明 $H\psi = E\psi$ 或者

$$H[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = E[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] \quad (6-319)$$

由于哈密顿函数是一个线性算符, 上式左边

$$H[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = c_1H\psi_1 + c_2H\psi_2 + \cdots + c_nH\psi_n \quad (6-320)$$

因为

$$c_1H\psi_1 = c_1E\psi_1, \quad c_2H\psi_2 = c_2E\psi_2, \quad \cdots, \quad c_nH\psi_n = c_nE\psi_n$$

将上式代入(6-320)式右边, 就得到

$$H[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = c_1E\psi_1 + c_2E\psi_2 + \cdots + c_nE\psi_n$$

即

$$H[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = E[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n]$$

从上述定理可以看出, 任何简并性能级的本征函数的线性组合都是具有与原来相同本征值的哈密顿函数的一个本征函数。因此对于任何简并性能级, 我们组成无穷多个不同的波函数。但是我们只是对线性无关的本征函数感兴趣。设有 n 个函数 f_1, f_2, \cdots, f_n , 假使方程 $c_1f_1 + \cdots + c_nf_n = 0$, 只能在 c_1, c_2, \cdots, c_n 等于零时才满足, 则 f_1, f_2, \cdots, f_n 就称为线性无关。这就意味着在 f_1, f_2, \cdots, f_n 的系列中没有一个函数可以表示成其它函数的线性组合。例如 $f_1 = 3x, f_2 = 5x^2 - x, f_3 = x^2$, 则此三个函数并非线性无关, 因为 $f_2 = 5f_3 - \frac{1}{3}f_1$, 但若 $g_1 = 1, g_2 = x, g_3 = x^2$, 则它们为线性无关, 因为它们彼此不能写成其它函数的线性组合。

在氢原子情况中, 由于其能量并不依赖于 m , 所以 ψ_{2p1} 和 ψ_{2p-1} 属于同一简并性能级, 它们的任何线性组合仍旧是具有与原来相同的本征值的哈密顿函数的本征函数。对于 ψ_{2p1} 和 ψ_{2p-1} 有 2 种可以组合得到实函数的方法, 第一种组合是

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2p-1} + \psi_{2p1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin\theta \cos\phi \quad (6-321)$$

在(6-321)式中, 我们应用了(6-307)和(6-309)式和 $e^{\pm i\phi} = \cos\phi \pm i\sin\phi$, 其中的 $\frac{1}{2}$ 是归一化因子, 因为

$$\begin{aligned} \int |\psi_{2p_z}|^2 d\tau &= N^2 \left(\int |\psi_{2p-1}|^2 d\tau + \int |\psi_{2p1}|^2 d\tau + \int \psi_{2p-1}^* \psi_{2p1} d\tau + \int \psi_{2p1}^* \psi_{2p-1} d\tau \right) \\ &= |N|^2 2 - 1 \end{aligned} \quad (6-322)$$

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

(6-322)式中我们应用了 ψ_{2p+1} 和 ψ_{2p-1} 都是正交和归一化函数的性质, 这是由于

$$\int_0^{2\pi} (e^{-i\phi})^* e^{i\phi} d\phi = \int_0^{2\pi} e^{2i\phi} d\phi = 0 \quad (6-323)$$

(6-321)式表示成 ψ_{2p_z} 的含义是很清楚的, 因为

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \quad (6-324)$$

第二种组合是

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{2p1} - \psi_{2p-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r \sin\theta \sin\phi e^{-Zr/2a} \quad (6-325)$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y e^{-Zr/2a} \quad (6-326)$$

函数 ψ_{2p_0} 是实数, 并且常常表示成

$$\psi_{2p_0} = \psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} z e^{-Zr/2a} \quad (6-327)$$

[注意: ψ_{2p_z} 在 xy 平面上等于零, 在此平面上面是正的, 下面则是负的]。

函数 $\psi_{2p_{-1}}$ 和 ψ_{2p_1} 都是具有相同本征值 $2\hbar^2$ 的 L^2 的本征函数, 因此它们的线性组合 ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} 也仍旧是具有本征值 $2\hbar^2$ 的 M^2 的本征函数。然而 $\psi_{2p_{-1}}$ 和 ψ_{2p_1} 是具有不同本征值 $-\hbar$ 和 $+\hbar$ 的 M_z 的本征函数, 因此 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 就不是 M_z 的本征函数。

我们可将上述线性组合成实函数的方法推广到其它轨道上去。由于 m 的范围从 $-l$ 到 $+l$, 因此有一个虚数函数包含着 $e^{-i|m|\phi}$ 因子, 则一定有另一个虚数函数包含着 $e^{i|m|\phi}$ 。将这些函数相加或相减, 就可得到两个实函数: 一个具有 $\cos(|m|\phi)$ 的因子, 另一个具有 $\sin(|m|\phi)$ 的因子。例如对于 5 个 d 轨道可以采用下列组合:

表 6-3 类氢离子的波函数

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/2a_0} \\ \psi_{2s} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \\ \psi_{2p_z} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta \\ \psi_{2p_x} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi \\ \psi_{2p_y} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi \\ \psi_{3s} &= \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0} \\ \psi_{3p_z} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \cos \theta \\ \psi_{3p_x} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \phi \\ \psi_{3p_y} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \sin \phi \\ \psi_{3d_{3/2}} &= \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \psi_{3d_{3/2}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\ \psi_{3d_{3/2}} &= \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\ \psi_{3d_{5/2}} &= \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi \\ \psi_{3d_{5/2}} &= \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= d_0 \sim (3 \cos^2 \theta - 1) \sim 3z^2 - 1 \\
 d_{xz} &= \frac{d_{+1} + d_{-1}}{\sqrt{2}} \sim \sin \theta \cos \theta \cos \phi \sim xz \\
 d_{yz} &= -i \frac{d_{+1} - d_{-1}}{\sqrt{2}} \sim \sin \theta \cos \theta \sin \phi \sim yz \\
 d_{x^2-y^2} &= \frac{d_{+2} + d_{-2}}{\sqrt{2}} \sim \sin^2 \theta \cos 2\phi \sim \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \sim x^2 - y^2 \\
 d_{xy} &= -i \frac{d_{+2} - d_{-2}}{\sqrt{2}} \sim \sin^2 \theta \sin 2\phi \sim \sin^2 \theta \cos \phi \sin \phi \sim xy
 \end{aligned} \tag{6-328}$$

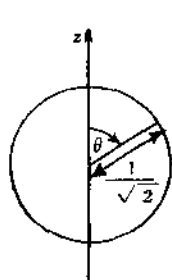
表 6-3 就是类氢离子的实数形式的完全波函数。下标的出处见 (6-324)、(6-326)、(6-327) 和 (6-328) 式, 表中我们应用了表 6-1 的 Θ 因子和表 6-2 的径向因子以及 $e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$ 的 Φ 因子。

3. 氢原子轨道的图形表示

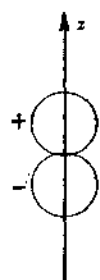
通常有以下二种基本的方法来描述原子轨道: 一种是以函数作图, 另一种是画出一定概率密度的界面, 常常容易将两种方法加以混淆, 有人将波函数的角度分布的图误认为是轨道的界面。下面我们将分别对二种方法加以讨论。

(1) 原子轨道的作图法 如果将 ψ 作为 r, θ, ϕ 三个独立变量的函数来作图, 那我们就需要有 4 维空间, 因此不能作这样的图。为此, 我们将对 ψ 中的各个因子作图。

(i) 将 $R(r)$ 对 r 作图或 $R_{n,l}^2(r)$ 对 r 作图 (见图 6-12 和图 6-13)。



(a) $\Theta_{0,0}(\theta)$



(b) $\Theta_{1,0}(\theta)$

图 6-15 氢原子波函数中 θ 因子的极坐标图

(ii) 将 $\Theta_{l,m}$ 对 θ 作图。

可将 θ 定作为与正 z 轴间的夹角。

在不同的 θ 值时, 从原点可引出不同的直线, 在各个 θ 值引出的直线上截取等于该 θ 值时的 $\Theta_{l,m}$ 值的长度, 即得该 θ 值时的 $\Theta_{l,m}$ 值的点将各个 θ 值得到的这种点联起来, 就得到 $\Theta_{l,m}$ 对 θ 的图。例如从表 6-1 得知

$$\Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \Theta_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{6} \cos \theta$$

按照上述方法就得到 $\Theta_{0,0}$ 的图为一个圆, 见图 6-15a; $\Theta_{1,0}$ 的图为两个相切的圆 (图 6-15b),

$\Theta_{1,0}$ 图中下面一个圆的负号表示对于 $\frac{1}{2}\pi < \theta \leq \pi$, $\Theta_{1,0}$ 是负值。

(iii) 将 $[\Theta_{l,m}]^2$ 对 r 作图。

作出的图形将类似 $\Theta_{l,m}$, 但比 $\Theta_{l,m}$ 的图形要“瘦”一些。图 6-17 是 $[\Theta_{0,0}]^2$, $[\Theta_{1,1}]^2$, $[\Theta_{2,2}]^2$ 和 $[\Theta_{3,3}]^2$ 的极坐标图形, 从图中看出, 当 l 增加时, 概率分布函数变得愈来愈向 xy 平面集中。

(iv) 将 $Y_{l,m}$ (即 $\Theta_{l,m}\Phi_m$) 对 θ 和 ϕ 作图——原子轨道角度分布。作图方法与上述的 $\Theta_{l,m}$ 相同。引出方向为 (θ, ϕ) 的直线, 长度取 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的值, 将所有这些直线的端点联起来在空间就形成一个曲面, 即 $Y_{l,m}$ 的球极坐标图。对于 s 态, 因为 $\Theta_{0,0}, \Phi_0$ 与角度无关, 因此我们可得到一个以 $1/(4\pi)^{1/2}$ 为半径的球。对于 p_z 态, $Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \sqrt{3/\pi} \cos \theta$, 因此得到

的图形为以 z 轴为中心, 并在原点相切的两个球(见图 6-17)。 p_x , p_y 的角度因子给出的图形

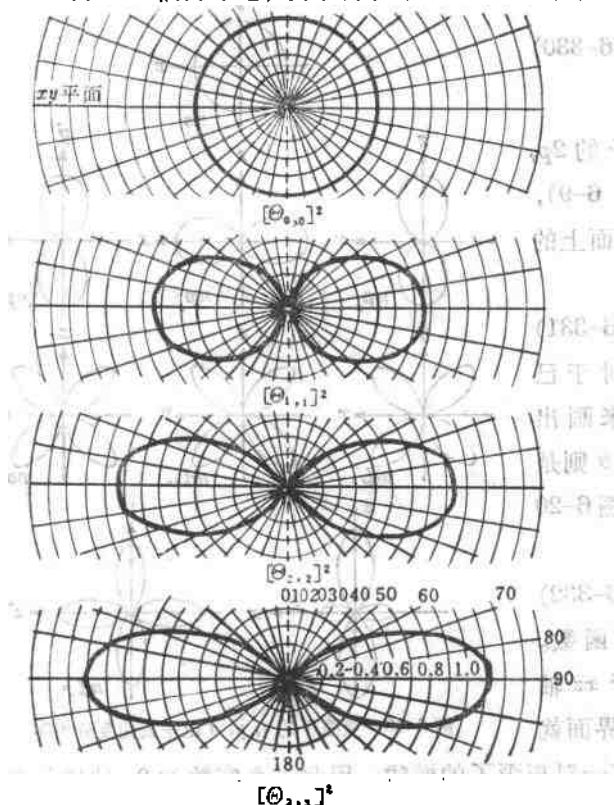


图 6-16 $m=\pm l$, 而 $l=0, 1, 2$ 和 3 时函数 $[\Theta_{l,m}]^2$ 的极坐标图

与 p_z 相似, 不过相切的两个球分别是置于 x 轴与 y 轴上。许多书上指出这样得到的图形给出了 p 轨道的形状, 这种说法是错误的。因为图 6-17 所得到的只是 p_z 轨道角度因子的图形。和 $\Theta_{l,m}$ 的图形一样, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的图形也有正、负两部分的区别, 这在讨论对称性和一些积分的计算时要应用到。

(v) $|Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2$ 对 θ 和 ϕ 作图——电子云的角度分布。因为

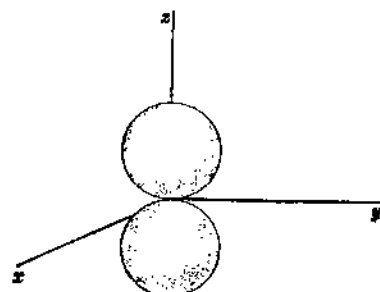


图 6-17 p_z 波函数的角度因子 $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ 的图

$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = |Y_{l,m}|^2(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = |Y_{l,m}|^2 d\Omega \quad (6-329)$$

上式中 $d\Omega$ 称为立体角(见图 6-18)。上式表示电子出现在一定方向(即 θ 和 ϕ 确定时)上单位立体角内的概率。将 $|Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2$ 对 θ, ϕ 作图就表示在同一球面上各点概率密度 $|\psi|^2$ 的相对大小。通常把这种图形称为电子云的角度分布图。但是从这些图形常常导致一些人的误解, 认为电子就是涂在象通常画的电子云的形状外部的电荷。

图 6-19 就是 $|Y_{l,m}|^2$ 电子云的角度分布图, 这些图形和 $Y_{l,m}$ 的图形不同之处在于它们没有正负之分, 并且比较瘦, 例如 p 轨道图形就不是两个相切的圆面是椭圆了。

(2) 概率密度的界面法 我们可以在空间作一个界面, 在这个界面内的 $|\psi|^2$ 即概率密度是一个常数。当然在给定的一个界面内 $|\psi|^2$ 是常数, $|\psi|$ 一定也是常数。所以界面对 $|\psi|^2$ 和 $|\psi|$ 是等同的。

对于 s 轨道波函数仅决定于 r , 因此界面就是一个具有一定 r 的界面, 也就是以原点为中心的球。为了要描述轨道的大小, 我们考虑一个其中能发现电子的概率为 90% 的界面, 因此

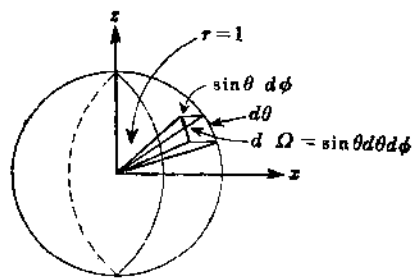


图 6-18 立体角

就要下列积分成立

$$\int_V |\psi|^2 d\tau = 0.90 \quad (6-330)$$

其中 V 是轨道界面所包含的体积。

现在我们来求在 yz 平面上类氢离子的 $2p_y$ 轨道的截面, 在这平面上 $\phi = \pi/2$ (见图 6-9), 所以 $\sin \phi = 1$ 。从表 6-3 就可得到 yz 平面上的 p_y 轨道为

$$|\psi_{2p_y}| = K^{5/2} \pi^{-1/2} r e^{-Kr} |\sin \theta| \quad (6-331)$$

其中 $K = Z/2a_0$, 为了求轨道的截面, 对于已经固定的一个 ψ 值我们用平面极坐标来画出 (6-331) 式; r 是从原点算起的距离, 而 θ 则是与 z 轴的夹角。对于一个典型的界面如图 6-20 所示。因为

$$ye^{-Kr} = y \exp[-K(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}] \quad (6-332)$$

从上式得知, ψ_{2p_y} 是 y 和 $(x^2 + z^2)$ 的函数。由此得知, 在一个以 y 轴为中心并平行于 xz 轴的圆上 ψ_{2p_y} 是常数。因此, 一个三维的界面就可以由图 6-20 的截面绕 y 轴旋转面形成一对扭歪了的椭球。因此一个实数的 $2p$ 轨道是两个

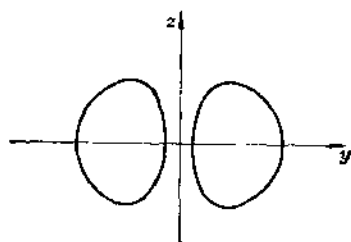


图 6-20 $2p_y$ 轨道的界面

分开的扭歪了的椭球, 而不是两个相切的球。两个相切的球是一种对真实轨道形状的粗略而简单的近似, 但是这种近似许多化学家仍旧继续应用。

现在我们来考虑复数轨道 $\psi_{2p_{\pm 1}}$ 。根据 (6-307) 和 (6-309) 式可以写成

$$\psi_{2p_{\pm 1}} = K^{5/2} \pi^{-1/2} r e^{-Kr} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (6-333)$$

$$|\psi_{2p_{\pm 1}}| = K^{5/2} \pi^{-1/2} r e^{-Kr} |\sin \theta| \quad (6-334)$$

从上式得知两个轨道具有相同的形状, 由于 (6-334) 和 (6-332) 式是等同的, 因此我们就得出 $2p_{\pm 1}$ 轨道在 yz 平面上也将有与图 6-20 一样的截面。

从笛卡儿坐标与球极坐标之间的关系就可得到

$$e^{-Kr} r |\sin \theta| = \exp[-K(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}] (x^2 + y^2)^{1/2}$$

可以看出, $|\psi_{2p_{\pm 1}}|$ 是 z 和 $(x^2 + y^2)$ 的函数。我们可以将图 6-20 绕 z 轴旋转而得到一个三维轨道的形状。由此就得到一个环形室形状的界面 (见图 6-21)。其它各个类氢离子轨道所得的界面图形都画在图 6-21 中。在这些空间界面内找到电子的概率为 90%。

4. 联属拉盖尔多项式

(1) 拉盖尔多项式和联属拉盖尔多项式 下列函数被定义为拉盖尔多项式

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \quad (6-335)$$

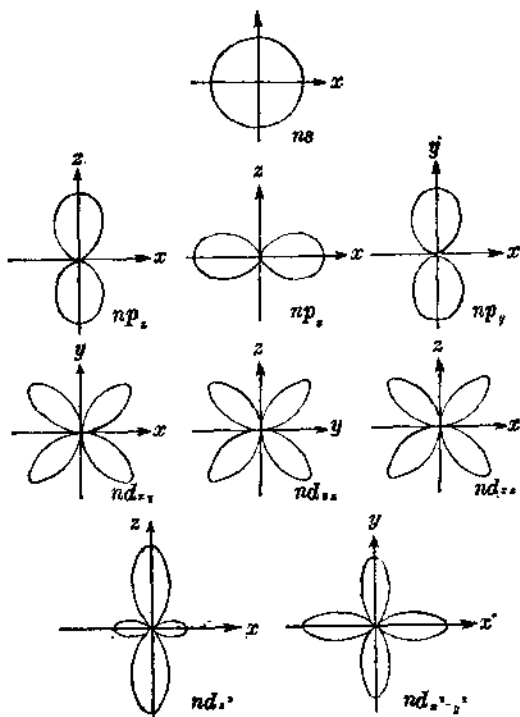


图 6-19 氢原子的 s, p, d 电子云角度分布图

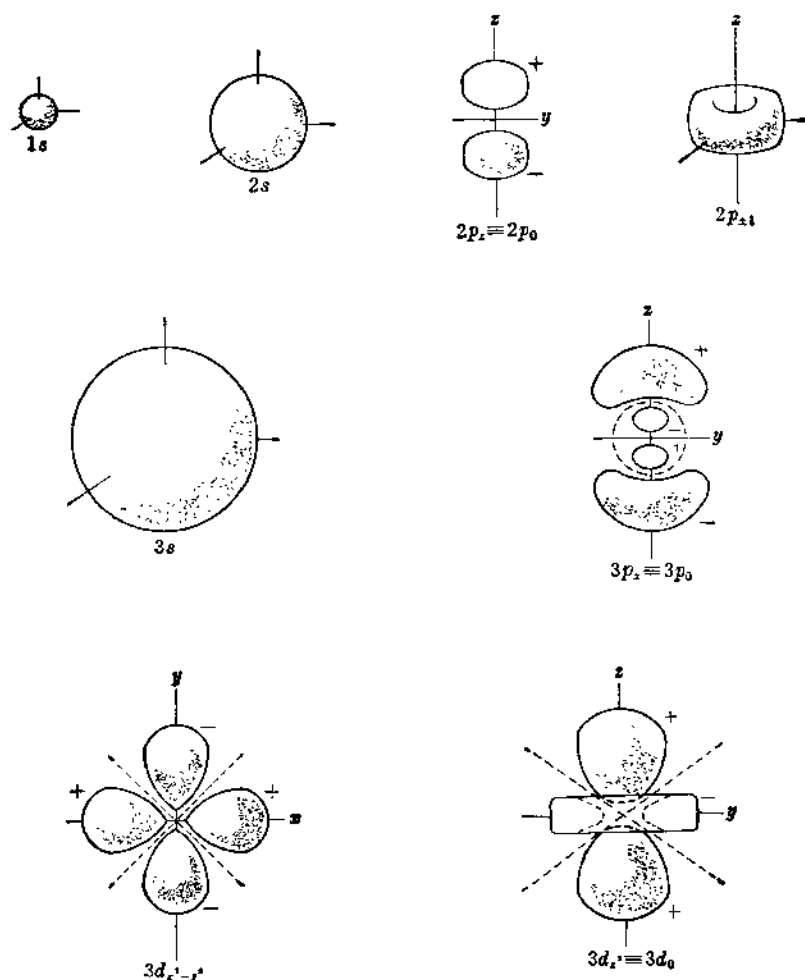


图 6-21 一些类氢离子轨道的形状

此函数的 β 次导数 $L_{\alpha}^{\beta}(x)$ 称为联属拉盖尔多项式, 即

$$L_{\alpha}^{\beta}(x) = \frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} \left[e^x \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} (x^{\alpha} e^{-x}) \right] \quad (6-336)$$

联属勒让德函数的通式也可表示为

$$L_{\alpha}^{\beta}(x) = (-1)^{\alpha} \frac{\alpha!}{(\alpha-\beta)!} \left\{ x^{\alpha-\beta} - \frac{\alpha(\alpha-\beta)}{1!} x^{\alpha-\beta-1} + \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-\beta)(\alpha-\beta-1)}{2!} x^{\alpha-\beta-2} + \dots \right\} \quad (6-337)$$

从(6-336)式来计算拉盖尔多项式最为方便, 下面列出了最初的十个多项式:

$$\begin{aligned} L_0^0(x) &= 1 \\ L_1^0(x) &= 1-x & L_1^1(x) &= -1 \\ L_2^0(x) &= 2-4x+x^2 & L_2^1(x) &= -4+2x \\ L_2^2(x) &= 2 \end{aligned}$$

$$L_3^0(x) = 6 - 18x + 9x^2 - x^3$$

$$L_3^1(x) = -18 + 18x - 3x^2$$

$$L_3^2(x) = 18 - 6x \quad L_3^3(x) = -6$$

(2) 拉盖尔微分方程 为了要得到拉盖尔多项式所满足的微分方程, 我们考虑下列微分方程

$$x \frac{dy}{dx} + (x - \alpha)y = 0 \quad (6-338)$$

显然, 上式的解为 $y = x^\alpha e^{-x}$ 。如果对 (6-338) 式求 $(\alpha+1)$ 次导数就得到

$$x \frac{d^2 z}{dx^2} + (x+1) \frac{dz}{dx} + (\alpha+1)z = 0 \quad (6-339)$$

其中

$$z = \frac{d^\alpha y}{dx^\alpha} = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} (x^\alpha e^{-x}) = e^{-x} L_\alpha(x)$$

将此 z 值代入 (6-339) 式, 就得到拉盖尔多项式所满足的微分方程为

$$x \frac{d^2 L_\alpha}{dx^2} + (1-x) \frac{dL_\alpha}{dx} + \alpha L_\alpha = 0 \quad (6-340)$$

对 (6-340) 式求 β 次导数, 就得到

$$x \frac{d^2 u}{dx^2} + (\beta+1-x) \frac{du}{dx} + (\alpha-\beta)u = 0 \quad (6-341)$$

其中 $u = \frac{d^\beta L_\alpha}{dx^\beta} = L_\alpha^\beta$, (6-341) 式就是联属拉盖尔函数所满足的微分方程。它和 (6-274) 式相似, 这也就说明为什么 (6-274) 式的解是拉盖尔多项式。

(3) 拉盖尔多项式和联属拉盖尔多项式的正交归一化性质

(i) $e^{-x/2} L_\alpha(x)$ 在区间 $(0, \infty)$ 上形成一个正交集

证明:

我们先从下列积分出发

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha(x) dx = \int_0^\infty x^\gamma \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} (x^\alpha e^{-x}) dx \quad (6-342)$$

对 (6-342) 式进行 γ 次分部积分, 就可得到

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha(x) dx = (-1)^\gamma \gamma! \int_0^\infty \frac{d^{\alpha-\gamma}}{dx^{\alpha-\gamma}} (x^\alpha e^{-x}) dx \quad (6-343)$$

对于 $\gamma < \alpha$, 就得到

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha(x) dx = (-1)^\gamma \gamma! \left[\frac{d^{\alpha-\gamma-1}}{dx^{\alpha-\gamma-1}} (x^\alpha e^{-x}) \right]_0^\infty = 0 \quad (6-344)$$

对于 $\gamma = \alpha$, 则可得到

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha(x) dx = (-1)^\alpha \alpha! \int_0^\infty x^\alpha e^{-x} dx = (-1)^\alpha (\alpha!)^2 \quad (6-345)$$

求上式的积分时利用了积分公式 (6-298) 式。

由于 L_α 是一个 γ 次的多项式, 从 (6-344) 式就可得到

$$\int_0^\infty e^{-x} L_\gamma(x) L_\alpha(x) dx = 0 \quad \gamma < \alpha \quad (6-346)$$

如果将 α 和 γ 交换一下, 也可得到同样结果

$$\int_0^\infty e^{-x} L_\gamma(x) L_\alpha(x) dx = 0 \quad \gamma \neq \alpha \quad (6-347)$$

因为在 $L_\alpha(x)$ 中 x 的最高幂是 $(-1)^\alpha x^\alpha$, 显然, 根据(6-344)式其它的项都可以不必考虑, 因此就有

$$\int_0^\infty e^{-x} [L_\alpha(x)]^2 dx = (-1)^\alpha \int_0^\infty e^{-x} x^\alpha L_\alpha(x) dx = [\alpha!]^2 \quad (6-348)$$

由此可见, $\frac{1}{\alpha!} e^{-x/2} L_\alpha(x)$ 形成了一个正交归一系。其中 $\frac{1}{\alpha!}$ 是归一化因子。

(ii) $e^{-x/2} x^{\beta/2} L_\alpha^\beta(x)$ 在区间 $(0, \infty)$ 上形成一个正交集

证明: 先从下列积分出发

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha^\beta(x) dx = \int_0^\infty e^{-x} x^\gamma \frac{d^\beta}{dx^\beta} L_\alpha dx \quad (6-349)$$

对上式进行 β 次分部积分, 就得到

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha^\beta dx = (-1)^\beta \int_0^\infty L_\alpha \frac{d^\beta}{dx^\beta} (e^{-x} x^\gamma) dx \quad (6-350)$$

(6-350)式右边的积分是等于零的。我们可以用莱布尼兹公式求出 $\frac{d^\beta}{dx^\beta} (e^{-x} x^\gamma)$, 然后逐项加以积分, 就会发现各项积分都等于零。例如, $\frac{d^\beta}{dx^\beta} (e^{-x} x^\gamma)$ 的第一项是 $(-1)^\beta e^{-x} x^\gamma$, 因此应用(6-344)式, 立刻可以得到积分等于零。所以

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\gamma L_\alpha^\beta dx = 0 \quad (6-351)$$

因为函数 $x^\beta L_\gamma^\beta$ 是一个 γ 次的多项式, 根据(6-351)式, 我们就立刻可以得到

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\beta L_\gamma^\beta L_\alpha^\beta dx = 0 \quad \gamma < \alpha \quad (6-352)$$

如果将 α 和 γ 交换一下, 则也可得到同样结果

$$\int_0^\infty e^{-x} x^\beta L_\gamma^\beta L_\alpha^\beta dx = 0 \quad \gamma \neq \alpha \quad (6-353)$$

从(6-337)式得知, 对于 $\gamma = \alpha$, 在 $x^\beta L_\alpha^\beta$ 中的第一项为 $\frac{(-1)^\alpha \alpha!}{(\alpha - \beta)!} x^\beta$, 而其它的项 x 的幂次都小于 α , 从(6-351)式得知都不需考虑, 因此只需考虑第一项。从(6-350)和(6-345)式就可得到

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-x} x^\beta L_\alpha^\beta L_\alpha^\beta dx &= \frac{(-1)^\alpha \alpha!}{(\alpha - \beta)!} \int_0^\infty e^{-x} x^\beta L_\alpha^\beta dx \\ &= \frac{(-1)^\alpha \alpha!}{(\alpha - \beta)!} \int_0^\infty e^{-x} x^\alpha L_\alpha dx = \frac{(\alpha!)^2}{(\alpha - \beta)!} \end{aligned} \quad (6-354)$$

由此可见, $\sqrt{\frac{(\alpha - \beta)!}{(\alpha!)^2}} e^{-x/2} x^{\beta/2} L_\alpha^\beta$ 形成一个正交归一集。

(4) 拉盖尔多项式在氢原子问题上的应用 在氢原子问题中需要计算下列积分

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\beta+1} L_{\alpha}^{\beta} L_{\alpha}^{\beta} dx$$

将 $x^{\beta+1} L_{\alpha}^{\beta}$ 用(6-337)式展开除 $x^{\alpha+1}$ 和 x^{α} 的项仍旧需要保留以外, 其它的较低 x 幂次的项积分时都将等于零。因此我们就可得到

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\beta+1} L_{\alpha}^{\beta} L_{\alpha}^{\beta} dx = \frac{(-1)^{\alpha} \alpha!}{(\alpha-\beta)!} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha}^{\beta} dx - \alpha(\alpha-\beta) \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} L_{\alpha}^{\beta} dx \right\} \quad (6-355)$$

应用(6-350)式, 就可将(6-355)式右边的第一项写成

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha}^{\beta} dx = (-1)^{\beta} \int_0^{\infty} L_{\alpha} \frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} (e^{-x} x^{\alpha+1}) dx \quad (6-356)$$

保留 $\frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} (e^{-x} x^{\alpha+1})$ 中的头上二项, 就有

$$(-1)^{\beta} \int_0^{\infty} L_{\alpha} \frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} (e^{-x} x^{\alpha+1}) dx = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha} dx - \beta(\alpha+1) \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} L_{\alpha} dx \quad (6-357)$$

将(6-357)式代入(6-355)式, 就可得到

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\beta+1} L_{\alpha}^{\beta} L_{\alpha}^{\beta} dx = \frac{(-1)^{\alpha} \alpha!}{(\alpha-\beta)!} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha} dx - [\beta(\alpha+1) + \alpha(\alpha-\beta)] \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} L_{\alpha} dx \right\} \quad (6-358)$$

根据(6-345)式最后一项积分为 $(-1)^{\alpha} (\alpha!)^2$, 对于上面的第一个积分我们可以写成

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha} dx = \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} (x^{\alpha} e^{-x}) dx$$

因此对上式进行 α 次分部积分就可得到

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha+1} L_{\alpha} dx = (-1)^{\alpha} (\alpha+1)! \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-x} dx = (-1)^{\alpha} [(\alpha+1)!]^2 \quad (6-359)$$

将(6-359)式代入(6-358)式, 就得到最后的结果

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\beta+1} L_{\alpha}^{\beta} L_{\alpha}^{\beta} dx &= \frac{(\alpha!)^3}{(\alpha-\beta)!} \{ (\alpha+1)^2 - [\beta(\alpha+1) + \alpha(\alpha-\beta)] \} \\ &= \frac{(2\alpha-\beta+1)(\alpha!)^3}{(\alpha-\beta)!} \end{aligned} \quad (6-360)$$

现在来求氢原子的完全波函数中径向部分的归一化因子。因为氢原子的径向波函数为

$$R(r) = c x^l e^{-\frac{x}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(x) \quad (6-361)$$

由于

$$\int_0^{\infty} [R(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (6-362)$$

将(6-361)式代入(6-362)式, 就得到

$$\int_0^{\infty} [R(r)]^2 r^2 dr = c^2 \int_0^{\infty} x^{2l} e^{-x} [L_{n+l}^{2l+1}(x)]^2 r^2 dr \quad (6-363)$$

因为 $r = \frac{na_0}{2} x$, 于是利用公式(6-360)就可得到

$$\int_0^{\infty} [R(r)]^2 r^2 dr = c^2 \left(\frac{na_0}{2} \right)^3 \int_0^{\infty} x^{2l+2} e^{-x} [L_{n+l}^{2l+1}(x)]^2 dx = c^2 \left(\frac{na_0}{2} \right)^3 \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \quad (6-364)$$

所以对于类氢离子, 归一化因子为

$$N_{n,l} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (6-365)$$

此结果即为(6-298)式。其中负号是用来保证使 $R_{n,l}$ 为正值。

习 题

1. 试证明球谐函数都是算符 $(L_x^2 + L_y^2)$ 的本征函数, 并求出此算符的本征值。
2. 试证明 $[M^2, M_+] = 0, [M^2, M_-] = 0$
3. 试证明 $[L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y$ 三个对易关系式与下列简单关系式是等同的。

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}$$

4. 试证明 $[L, p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] = 0$
5. 一维谐振子的哈密顿函数是

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + 2\pi^2 \nu^2 m x^2$$

假定定义下列升算符和降算符

$$A_+ = \frac{1}{(2m)^{1/2}} [p_x + 2\pi i \nu m x]$$

$$A_- = \frac{1}{(2m)^{1/2}} [p_x - 2\pi i \nu m x]$$

试证明

$$A_+ A_- = H - \frac{1}{2} h\nu \quad A_- A_+ = H + \frac{1}{2} h\nu$$

证明 A_+ 和 A_- 是阶梯算符, 而各个本征值的间隔是 $h\nu$ 。由于动能和势能都是非负值的, 我们可以预期能量值也是非负值的。因此就必定有一个最小能量值的状态。首先以 A_- 作用在此状态的波函数上, 然后再以 A_+ 作用上去, 就可证明最低能量值为 $\frac{1}{2} h\nu$ 。最后, 可以推断出:

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

6. 试证明勒让德多项式的定义

$$P_0(x) = 1$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l (x^2 - 1)^l}{dx^l}, \quad l = 1, 2, \dots$$

与用下列母函数 $T(t, x)$ 来对勒让德多项式定义二者完全是等同的。

$$T(t, x) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l \equiv \frac{1}{\sqrt{1+2tx+t^2}}$$

7. 证明 当 $m > l$ 时
当 $\beta > \alpha$ 时

$$P_l^{(\alpha, \beta)}(x) = 0$$

$$L_n^\alpha(x) = 0$$

8. 恩晓 (Unsold) 曾经提出一个有用的定理, 对于给定的 l 值所有 m 值的概率分布函数的和是一个常数, 即

$$\sum_{m=-l}^{+l} \Theta_{l,m}^*(\theta) \Phi^*(\phi) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi(\phi) = \text{常数}$$

试证明此恩晓定理。

9. 试根据氢原子的波函数计算:

- (1) 氢原子中电子处于 $1s$ 态时, 势能的平均值;
- (2) 氢原子中电子处于 $2p$ 态时, r 的平均值。

10. 当氢原子处于基态时, 试求

(1) 离开核的距离为波尔半径的两倍处的电子出现的概率;

(2) 电子在其中出现的概率为 90% 的一个球的半径。

11. 如果我们忽略氢原子中电子的相互作用, 试求氢原子基态的能量和波函数, 从实验得知氢原子基态的能量为 -79.0 eV , 问上述近似计算的误差百分率为多少? (假定核相对于电子的质量为无穷大)

12. 试指出下列波函数中何者是算符 H , M^2 , M_z 的本征函数

$$(a) 2p_z \quad (b) 2p_x \quad (c) 2p_1$$

13. 试证明

$$M_+ = \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

$$M_- = \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)$$

14. 若 $Af = af$, $Ag = bg$, 其中 A 为线性算符, a 和 b 为常数, 试问在什么条件下线性组合 $c_1f + c_2g$ 就是 A 的本征函数?

15. 类氢离子的势能函数为 $V = -Ze^2(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, 因此它是一个坐标的偶函数。那末 (a) ψ_{2s} 是什么宇称性? (b) ψ_{2p_x} 是什么宇称性? (c) $\psi_{2s} + \psi_{2p_x}$ 是否是 H 的本征函数? 它有否一定的宇称性?

16. 设 H 是宇称性算符, 而 $\psi_i(x)$ 是归一化的谐振子波函数, 若定义矩阵元 H_{ij} 为

$$H_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* H \psi_j dx$$

试证明当 $i \neq j$ 时, $H_{ij} = 0$, 而 $i = j$ 时, $H_{ij} = \pm 1$ 。

17. (a) 证明宇称性算符是线性算符, (b) 证明宇称性算符是厄米算符。(只需在一维空间进行证明)

18. 试从宇称性进行考虑下列积分中何者必须为零

$$(a) \int \psi_{2s}^* x \psi_{2p_x} d\tau \quad (b) \int \psi_{2s}^* x^2 \psi_{2p_x} d\tau$$

$$(c) \int \psi_{2p_y}^* x \psi_{2p_x} d\tau$$

19. 试证明拉盖尔函数用下列母函数定义

$$U(x, u) = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{L_{\alpha}(x)}{\alpha!} u^{\alpha} = \frac{e^{-xu}}{1-u}$$

和用 $L_{\alpha}(x) = e^x \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} (x^{\alpha} e^{-x})$ 是等同的。

20. 试证明

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{\{(n+l)!\}^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} x^k$$

参 考 书

1. Leonard. I. Schiff, Quantum Mechanics (Third Edition).
2. Ira N. Levine, Quantum Chemistry (Second Edition).
3. L. D. Landau & E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics (1974).
4. D. M. Brink & G. R. Satchler, Angular Momentum (1962).
5. Freenberg. E. & Pake. G. E., Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum (1953).
6. В. И. Левин, Методы Математической Физики (1956).
7. 特殊函数及其应用, И. И. 列别捷夫著, (1957)。

8. N. F. Mott & I. N. Sneddon, *Wave Mechanics and its Applications* (1963).
9. H. Eyring, L. J. Walter & G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (1944).
10. J. M. Cassels, F. R. S., *Basic Quantum mechanics* (1970).
11. 量子力学导论, 泡令威尔逊著, (陈洪生译)。
12. Richard C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*. (1950).
13. W. Kauzmann, *Quantum Chemistry* (1957).

参 考 文 献

1. A. S. Goldhaber and M. M. Nieto, *Rev, Mod, Phys* **43**. 277 (1971).
2. P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (1958) p. 156.
3. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics, Section 10.5* (1970).
4. Z. W. Salsburg. *Am. J. Phys.* **33**. 36 (1965).

第七章 近似方法

在前两章中,我们求解了一些简单体系的薛定谔方程,从而得到了体系的能量和波函数。但是在极大多数的问题中,即使象氢原子或氢分子这样最简单的多电子体系,这种直接求解都是不可能的。然而多体问题的研究对于讨论物理和化学中的各个方面的问题都是必不可少的。因此,为了对多体问题进行研究,就必须应用近似方法。在本章中我们将介绍最常用的两种近似方法——变分法和微扰理论。这些近似方法可以用来处理与时间无关的包含几个相互作用质点的体系的薛定谔方程(本章将不讨论包含时间的微扰理论)。我们将首先讨论变分法,它将使我们在不解出薛定谔方程的情况下,得到体系的近似基态能量。

在讨论近似方法以前,我们先介绍一下经常遇到的表示算符 A 矩阵元的缩写符号

$$\int \psi_m^* A \psi_n d\tau \equiv A_{mn} \equiv \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle \equiv \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle \equiv \langle m | A | n \rangle \quad (7-1)$$

在上述表示法中 $| \rangle$ 表示空间的矢量,称为右矢(简称刃)在 $|$ 和 \rangle 间可插入字母以区别不同矢量。这种表示法是由狄拉克提出来的,它还可用于下列积分,即

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau \equiv (\psi_m, \psi_n) \equiv \langle \psi_m | \psi_n \rangle \equiv \langle m | n \rangle \quad (7-2)$$

$\langle |$ 称为左矢(简称为刁)。因为

$$[\int \psi_m^* \psi_n d\tau]^* = \int \psi_n^* \psi_m d\tau \quad (7-3)$$

所以

$$\langle m | n \rangle^* = \langle n | m \rangle \quad (7-4)$$

$$\langle m | m \rangle^* = \langle m | m \rangle \quad (7-5)$$

一、变分法

1. 变分法的原理

变分法是基于下述的一条定理。

〔定理〕 设 ϕ 是一个单值连续,有限和归一化了的波函数, E_0 是厄米算符 H 的最小本征值,则

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (7-6)$$

若 ϕ 是未经归一化的函数,则(7-6)式就应该写为

$$\frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (7-7)$$

证明: 首先考虑下列积分

$$J = \int \phi^* (H - E_0) \phi d\tau \quad (7-8)$$

$$J = \int \phi^* H \phi d\tau - E_0 \int \phi^* \phi d\tau = \int \phi^* H \phi d\tau - E_0 \quad (7-9)$$

〔注意：由于 ϕ 是归一化的函数，所以 $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ 〕。如果能证明 $J \geq 0$ ，(7-6) 式就得到了证明。

现在设 ψ_i 和 E_i 是 H 的本征函数和本征值，则

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (7-10)$$

由于 H 是一个自轭算符，它的本征函数组成一个正交归一的函数集合（见 (4-127) 式）。因此我们可将 ϕ 按 ψ_k 展开（见 (4-130) 式）

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k \quad (7-11)$$

将 (7-11) 式代入 (7-8) 式，就得到

$$J = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* (H - E_0) \sum_j c_j \psi_j d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j (H - E_0) c_j \psi_j d\tau \quad (7-12)$$

将 (7-10) 式代入 (7-12) 式，就可得到

$$J = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j c_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j c_k^* c_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad (7-13)$$

应用本征函数的正交性，我们就可得到

$$J = \sum_k \sum_j c_k^* c_j (E_k - E_0) \delta_{kj} \quad (7-14)$$

我们对所有的 j 求和，由于克朗内克 δ_{kj} 表示除 $j = k$ 其它各项都等于零，因此就有

$$J = \sum_k c_k^* c_k (E_k - E_0) = \sum_k |c_k|^2 (E_k - E_0) \quad (7-15)$$

因为假定 E_0 是最小的本征值，因此 $E_k - E_0 \geq 0$ ，而且 $|c_k|^2 \geq 0$ ，所以 (7-15) 式中的右边各项的和是非负的，这样就得到 $J \geq 0$ 。

假定 ϕ 是一个未归一化的函数，我们可将 ϕ 乘上一个归一化常数 N ，就可得到归一化的波函数 $N\phi$ ，代入 (7-6) 式，则可得到

$$|N|^2 \int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (7-16)$$

其中 N 可以用下列方法求得，即

$$\int (N\phi^*) N\phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau \quad (7-17)$$

所以

$$N^2 = 1 / \int \phi^* \phi d\tau \quad (7-18)$$

将 (7-18) 式代入 (7-16) 式，就得到 (7-7) 式。

函数 ϕ 称为试探变分函数，(7-6) 式的积分称为变分积分。为了得到一个比较好的近似基态能量值，我们可以选用许多试探函数来求变分积分，并从中选择一个最低的变分积分，从 (7-6) 式我们可以得知它一定也是比较接近真实的基态能量值。

设 ψ_0 是真实的波函数，于是就有

$$H\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (7-19)$$

假定我们选到的试探变分函数恰好就等于 ψ_0 ，则用 (7-19) 式中 $E_0\psi_0$ 代入 (7-6) 式，就可使变分积分等于 E_0 。

由此可见，基态波函数给出了最小的变分积分值。因此可以预期，变分积分值愈低，试探变分函数就愈接近真实的基态波函数。然而可以证明，变分积分趋向于 E_0 快于试探变分函数趋于 ψ_0 ，因此即使应用一个较差的 ϕ 也可以得到较接近于 E_0 的能量值。

在实际工作中，我们常常使试探函数包含一些参数，然后改变这些参数以使变分积分达到最小值。因此，变分法的应用是否能取得较好的结果，决定于我们对试探函数的选择是否合适。下面我们用变分法对两个可以直接用薛定谔方程求解的问题进行讨论，以便将变分法求得的基态能量值和真实的能量值加以比较。

例 1 用变分法求长为 l 的一维势箱中质点的基态能量值。

已知在势箱外面 $\psi=0$ ，边界条件为在 $x=0$ 和 $x=l$ 处 $\psi=0$ 。因此试探函数必须满足这些边界条件。适合这些条件的一个简单的函数就是抛物线函数

$$\phi = x(l-x) \quad (7-20)$$

其中 $0 \leq x \leq l$ ，在势箱外面 $\phi=0$ 。由于 ϕ 并未归一化，因此我们将应用 (7-7) 式。由于在势箱中哈密顿函数为 $-(\hbar^2/2m)\frac{d^2}{dx^2}$ 。所以我们可以分别求出 (7-7) 式中的分子和分母为

$$\begin{aligned} \int \phi^* H \phi d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l (lx-x^2) \frac{d^2}{dx^2} (lx-x^2) dx = -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^l (x^2-lx) dx = -\frac{\hbar^2 l^3}{6m} \\ \int \phi^* \phi d\tau &= \int_0^l x^2(l-x)^2 dx = \frac{l^5}{30} \end{aligned}$$

代入 (7-7) 式，就得到

$$\frac{5\hbar^2}{4\pi^2 l^2 m} \geq E_0 \quad (7-21)$$

从前面讨论中得知，一维势箱中质点的能量为 $\hbar^2/8ml^2$ ，因此误差百分率为

$$\frac{(5/4\pi^2) - (1/8)}{1/8} \times 100\% = 1.3\%。$$

从结果看来，误差不太大，但在我们应用的试探函数中并未引进参数。下面来看一个应用参数的例子。

例 2 用变分法求一维谐振子的基态能量值。

从谐振子的物理意义可以推测，波函数在 x 趋于 $\pm\infty$ 时必须等于零，因此首先可以考虑 e^{-x^2} ，由于此函数在 $x \rightarrow +\infty$ 时趋于零，但是当 $x \rightarrow -\infty$ 时，它却趋向于 ∞ 。进一步考虑时，可以看出 e^{-x^2} 在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时都能趋于零，然而从量纲的角度来考虑，它又不符合要求，因为 e 的幂必须是没有量纲的。这可从 e^{ax^2} 的展开式中看出来。因为展开得到的各项的量纲必须相同，由于展开式的第一项等于 1，是没有量纲的，因此其它各项也都应该没有量纲。从前面的讨论中得知 $\alpha = 4\pi^2 m\nu_0/\hbar$ ，显然它的量纲是 $1/(\text{长度})^2$ ，所以 αx^2 就将是没有量纲的。因此，这就促使我们考虑用 $e^{-\alpha x^2}$ 作为试探函数的形式。值得指出的是 α 是一个常数，而不是参数。因此，我们可以尝试用 $(1+bx)e^{-\alpha x^2}$ 的形式，其中 b 为一参数。但是这个函数既非偶函数，又非奇函

数, 已知在谐振子中 $V(x)$ 是一个偶函数, 因此波函数必须是偶函数或奇函数。所以, 我们经过上述种种考虑, 就可以选用下列函数为试探函数, 即

$$\phi = (1 + c\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} \quad (7-22)$$

其中 c 是一个参数。上式中将 α 乘在 cx^2 上的目的在于使 c 变得没有量纲, 致使问题简化。谐振子的哈密顿函数可由 (5-50) 式给出。于是就可得到

$$\int \phi^* \phi dx = 2 \int_0^\infty (1 + 2c\alpha x^2 + c^2\alpha^2 x^4) e^{-2\alpha x^2} dx \quad (7-23)$$

利用下列两个积分公式

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (7-24)$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \quad (7-25)$$

就可得到

$$\int \phi^* \phi dx = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{c}{2} + \frac{3}{16} c^2\right) \quad (7-26)$$

$$\int \phi^* H \phi dx = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^\infty (1 + c\alpha x^2) e^{-\alpha x^2} x \left(-\frac{d^2}{dx^2} + \alpha^2 x^2\right) (e^{-\alpha x^2} + x^2 c\alpha e^{-\alpha x^2}) dx \quad (7-27)$$

$$\int \phi^* H \phi dx = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{43}{128} c^2 - \frac{1}{16} c + \frac{5}{8}\right) \quad (7-28)$$

所以

$$J = \frac{\int \phi^* H \phi dx}{\int \phi^* \phi dx} = \hbar\nu \frac{(43c^2 - 8c + 80)}{(24c^2 + 64c + 128)} \quad (7-29)$$

我们将改变 c 以使 J 具有最小值。而 J ((7-29) 式) 为极小值的条件为

$$\frac{\partial}{\partial c} \left[\frac{\int \phi^* H \phi dx}{\int \phi^* \phi dx} \right] = 0 \quad (7-30)$$

将 (7-29) 式对 c 求微分, 就得到

$$\frac{(24c^2 + 64c + 128)(86c - 8) - (43c^2 - 8c + 80)(48c + 64)}{(24c^2 + 64c + 128)^2} = 0$$

化简后得到

$$23c^2 + 56c - 48 = 0 \quad (7-31)$$

$$c = -3.107 \quad \text{或} \quad +0.6718 \quad (7-32)$$

将这两个根代入 (7-29) 式, 得知 $+0.6718$ 给出的 J 值比 -3.107 给出的值来得小, 因此就用该根, 即得

$$E_0 \leq 0.517 \hbar\nu_0 \quad (7-33)$$

真实的基态能量值 E_0 为 $\frac{1}{2} \hbar\nu_0$, 因此用上述变分函数所引进的误差为 3.4%。

如果我们采用 $\phi = N e^{-cx^2}$ 作为一维谐振子的试探变分函数, 其中 $N = \sqrt{\frac{4}{2c\pi}}$ 是归一化因子, c 为参数则

$$H\phi = -\frac{N\hbar^2}{2m}(4c^2x^2 - 2c)e^{-cx^2} + \frac{Nf}{2}x^2e^{-cx^2}$$

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{N^2\hbar^2}{2m}(4c^2x^2 - 2c)e^{-2cx^2} + \frac{N^2f}{2}x^2e^{-2cx^2} \right] dx$$

应用附录中的积分公式,就可得到

$$J = \frac{\hbar^2 c}{2m} + \frac{f}{8c}$$

$$\frac{dJ}{dc} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{f}{8c^2} = 0$$

即得

$$c = \frac{\pi}{\hbar} \sqrt{mf}$$

因此就得到

$$E_0 \leq \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{1}{2} \hbar \nu_0$$

由此可见这一结果和解一维谐振子薛定谔方程所得结果完全相同。

2. 变分法的扩展

上面所讨论的变分法有两个限制,首先从它只能得到关于基态能量和波函数的近似值(当然如果选用的试探变分函数恰当的话,可以与真实基态能量值十分接近,甚至完全一致)。其次它只提供了基态能量值的上限,现在我们将上述的变分法加以某些扩展。

我们将变分法扩展到可以用来求第一激发态的能量。设体系稳定态的能量依次为

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (7-34)$$

我们定义积分(见(7-8)式)

$$J_1 = \int \phi^* (H - E_1) \phi d\tau \quad (7-35)$$

其中 ϕ 是归一化的函数并满足问题中的边界条件,将 ϕ 展开为

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k \quad (7-36)$$

其中 ψ_k 是真实波函数,用了我们在(7-11)式以后所做的同样步骤,就可得到与(7-15)式相同的方程式,只是其中的 E_0 为 E_1 所取代,即

$$J_1 = \sum_k |c_k|^2 (E_k - E_1) = \underbrace{|c_0|^2 (E_0 - E_1)}_{\text{负项}} + |c_2|^2 (E_2 - E_1) + |c_3|^2 (E_3 - E_1) + \dots \quad (7-37)$$

所有在(7-37)式中的项除第一项外都是非负的。从(4-131)式得知,展开式(7-36)中的系数应为

$$c_k = \int \psi_k^* \phi(x) dx \quad (7-38)$$

如果我们将变分函数 ϕ 限制于必须与真实基态波函数 ψ_0 正交,则可将(7-38)式改写为

$$c_0 = \int \psi_0^* \phi d\tau = 0 \quad (7-39)$$

也就是说,假定我们的试探变分函数是归一化并与 ψ_0 正交的,那末在(7-37)式求和中的第一项就等于零,因此可以得出 $J_1 \geq 0$,所以

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_1 \quad \text{若} \quad \int \psi_0^* \phi d\tau = 0 \quad (7-40)$$

因此(7-40)式提供了一个求出第一激发态能量上限的方法。然而这个方法由于(7-39)式条件的限制,使它在应用中有很大的困难。因为(7-39)式实际上要求我们先知道基态波函数,而这在大多数情况下是不可能的。

在有些问题中我们虽然不知道基态波函数,但(7-39)式却也能得到满足。

例如,在一个一维空间的问题中, V 是 x 的偶函数。在此情形下,基态波函数总是偶函数,因此只要将第一激发态的波函数取作奇函数(注意:所有的波函数都有一定的宇称性,基态波函数是无节点的,由于奇函数在原点处为零,因此基态波函数必须是偶函数。第一激发态波函数有一个节点,所以第一激发态是奇函数),即将试探函数取作奇函数,就可满足(7-39)式,即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \phi dx = 0 \quad (7-41)$$

(由于偶函数 ψ_0 乘上奇函数 ϕ 就使被积函数为奇函数,这样,只要将试探函数 ϕ (奇函数)代入(7-40)式,就可求出第一激发态能量的上限。对奇函数从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 积分就等于零。)

二、行列式

在变分法中,当选用线性变分函数作为试探变分函数时,就要涉及行列式,为此我们将在讨论线性变分函数以前,将行列式的性质作一简短介绍。

1. 行列式的定义

一个行列式就是 n^2 个元素的正方排列,它的行和列的数目是相等的。而 n 就是行列式的阶数。如果用 a_{ij} 表示其中的元素(下标 i 表示不同的行, j 表示不同的列),则 n 阶行列式可以写成

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (7-42)$$

n 阶行列式的值可以由下述方法求得:首先从每一列和每一行中取出一个元素相乘,一共可得 $n!$ 个乘积。然后将每一个乘积中的元素按第一个元素的下标的自然顺序 $1, 2, 3, \dots, n$ 进行排列。这样的排列当然不会使每一个乘积中的元素的第二个下标也按自然顺序 $1, 2, \dots, n$ 排列。因此可以将各个乘积分成两类,一类是将第二个下标变成按自然顺序排列时所需将元素置换的次数是偶数,一类所需将元素置换的次数是奇数。例如对于一个3阶行列式总共就有 $3! = 6$ 个乘积。这6个乘积可分为以下二类,第一行的三个乘积是偶数类,而第二行的三个乘积则是奇数类,括弧内是置换的次数。

$$\begin{array}{ll} a_{11}a_{22}a_{33} (p=0) & a_{12}a_{21}a_{33} (p=1) \\ a_{12}a_{23}a_{31} (p=2) & a_{13}a_{22}a_{31} (p=1) \\ a_{13}a_{21}a_{32} (p=2) & a_{11}a_{23}a_{32} (p=1) \end{array}$$

对于偶数类乘积应取正号, 对于奇数类应取负号, 这些 $n!$ 的乘积项的代数和就是行列式的值, 因此我们可以写成

$$|A| = \sum (-1)^p a_{1r_1} a_{2r_2} \cdots a_{nr_n} \quad (7-43)$$

其中求和是对 r_1, r_2, \dots, r_n 的所有可能排列进行的, 而 p 则是将第二个下标按自然顺序排列所需置换的次数, 因此对于一个 3 阶行列式 $|A|$ 元的值应为

$$|A| = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} \quad (7-44)$$

2. 子行列式和余因子

行列式 $|A|$ 的某一个元素 a_{ij} 的子行列式 M_{ij} 是指在 $|A|$ 中, 把元素 a_{ij} 所在的行和列划去后所余下的行列式。

例 1 试求行列式

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$$

的元素 a_{23} 的子行列式 M_{23} 。

根据定义, 必须把 $|A|$ 的第二行和第三列划去, 因为元素 a_{23} 的位置是在第 2 行和第 3 列的交叉点上。由此得到

$$M_{23} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{14} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} \end{vmatrix} \quad (7-45)$$

元素 a_{ij} 的子行列式前附以符号 $(-1)^{i+j}$ 后叫做 a_{ij} 的余因子(或代数余因子)。

元素 a_{ij} 的余因子常用 A_{ij} 来表示, 因此 $A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$ 。对于一个 3 阶行列式它的值也可用余因子来表示, 即

$$|A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}A_{11} + a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} \quad (7-46)$$

(7-46)式与(7-44)式是等价的。由此类推, 根据(7-43)式我们就可以将一个 n 阶的行列式写成

$$|A| = \sum_{k=1}^n a_{1k} A_{1k} = \sum_{k=1}^n a_{ik} A_{ik} \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (7-47)$$

3. 行列式的性质

(1) 若行列式的某一行(或列)的每个元素都等于零, 则此行列式的值等于零。

(2) 将行列式的任意两行(或列)互相交换, 等于将行列式的值乘上一个 -1 , 但它的绝对值不变。

(3) 若行列式两行(或列)相等, 则行列式的值等于零。

(4) 把行列式的某一行(或列)的所有元素都乘上一个常数 K , 则等于将原行列式乘以 K 。(因此, 若行列式某一行(或列)所有的元素都含有一个公因子, 这个因子就可以提写在行列式记号的外边。)

(5) 若任何一行的所有元素是两个或更多的数的和(或差), 则此行列式可以写作两个或更多个具有相同阶数的行列式的和(或差)。例如, 下述的 2 阶行列式就可写成两个 2 阶行列式。

$$\begin{vmatrix} a_{11} \pm b_{11} & a_{12} \pm b_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \pm \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \quad (7-48)$$

(6) 若行列式的所有的行换成列, 或列换成行, 但不改变它原来的次序, 则此行列式的值仍旧不变。

(7) 把行列式某一行(或列)所有的元素同乘以一个数后加于另一行(或列)的对应元素, 则此行列式的值不变。

上述行列式的这些性质, 在计算高阶行列式时都要用到。

例 2 试计算下列行列式的值。

$$|A| = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 4 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{vmatrix} \quad (7-49)$$

解: 把第 1 行中的各元素乘以 -2 , 然后加到第 4 行的各相应元素上去, 这就使第 4 行变为 $0, -1, -2, -7$ 。于是再在第 1 行各个元素上乘以 -3 和 -4 , 再加到第 3 行和第 4 行相应的各个元素上去, 就可得到

$$|A| = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & -7 & -10 & -13 \\ 0 & -2 & -8 & -10 \\ 0 & -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = 1 \begin{vmatrix} -7 & -10 & -13 \\ -2 & -8 & -10 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix}$$

上式中我们应用(7-47)式将 $|A|$ 按第一列的元素展开, 就得到了上述结果。将上面右边行列式中的第二行各元素减去第三行对应的各元素乘以 2, 将第一行各元素减去第三行各元素乘以 7, 就得到

$$|A| = \begin{vmatrix} 0 & 4 & 36 \\ 0 & -4 & 4 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = (-1) \begin{vmatrix} 4 & 36 \\ -4 & 4 \end{vmatrix} = -(16 + 144) = -160$$

(7-49)行列式是一种特殊类型的行列式, 称为循环行列式。一个循环行列式只有 n 个独立元素——即第一行中所出现的四个元素。而其它的行都是由这些元素连续而轮转的重新排列而成。对于 n 阶的循环行列式 $c(a_1 a_2 a_3 \cdots a_n)$ 为

$$c(a_1, a_2, a_3, \cdots, a_n) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_n \\ a_n & a_1 & a_2 & \cdots & a_{n-1} \\ a_{n-1} & a_n & a_1 & \cdots & a_{n-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_2 & a_3 & a_4 & \cdots & a_1 \end{vmatrix} \quad (7-50)$$

可以证明

$$c(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n) = \prod_{k=1}^n (a_1 + \omega_k a_2 + \omega_k^2 a_3 + \dots + \omega_k^{n-1} a_n) \quad (7-51)$$

其中 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$ 是 1 的 n 个不同的 n 次方根, 即 $\omega_k^n = 1$, 而

$$\omega_k = e^{i2\pi k/n} \quad k=0, 1, 2, \dots, n, \quad i = \sqrt{-1} \quad (7-52)$$

现在以 (7-51) 式来计算 (7-49) 式的行列式以说明其应用。(7-49) 式是一个四阶行列式, 由于 1 的四个 4 次方根分别为 1, -1 , i , $-i$, 根据 (7-51) 式就可得到

$$\begin{aligned} c(1, 2, 3, 4) &= (1+1\cdot2+1\cdot3+1\cdot4)(1-1\cdot2+1\cdot3-1\cdot4) \\ &\quad \times (1+i\cdot2-1\cdot3-i\cdot4)(1-i\cdot2-1\cdot3+i\cdot4) = -160 \end{aligned}$$

在量子化学中当讨论到芳香族和共轭烃分子, 例如苯时, 就会用到循环行列式。

一个行列式的对角线, 即从左上角到右下角称为主对角线, 对于一个除主对角线以外其它元素都为零的行列式的值就是对角线元素的乘积, 即

$$\begin{aligned} &\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{33} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= a_{11} a_{22} \begin{vmatrix} a_{33} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{44} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & a_{nn} \end{vmatrix} = \dots = a_{11} a_{22} a_{33} \dots a_{nn} \quad (7-53) \end{aligned}$$

若一行列式, 除掉主对角线和靠近它的上下的元素以外其它的元素都为零, 则此行列式称为箭夹行列式。我们将会遇到一种特殊的箭夹行列式, 即在靠近主对角线的上面的元素都相等, 而靠近主对角线的下面的元素都相等。我们常常需要求出这种行列式的值, 已经证明 n 阶箭夹行列式的值为

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ c & a & b & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & c & a & b & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & c & a & b \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & c & a \end{vmatrix}_a = \prod_{j=1}^n \left[a - 2(bc)^{1/2} \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right) \right] \quad (7-54)$$

行列式的下标表示它的阶数。

一个行列式如果只有对角线上的元素不等于零, 我们就称这个行列式是对角线型的, 上面已经证明这个对角线型的行列式的值就是对角元素的乘积。我们现在来考虑一个只有集中在主对角线上的方框中的元素不为零的行列式。这个行列式是方框对角线型的, 如果将每一个方框看作一个行列式, 则方框对角线型行列式就等于所有方框的乘积, 例如

$$\begin{vmatrix}
 \boxed{a} & \boxed{b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \boxed{c} & \boxed{d} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \boxed{e} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \boxed{f} & \boxed{g} & \boxed{h} \\
 0 & 0 & 0 & \boxed{i} & \boxed{j} & \boxed{k} \\
 0 & 0 & 0 & \boxed{l} & \boxed{m} & \boxed{n}
 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} (e) \begin{vmatrix} f & g & h \\ i & j & k \\ l & m & n \end{vmatrix} \quad (7-55)$$

其中的虚线表示方框。上式的证明是很简单的。若按行列式的最上面一行的元素展开,就可得到

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & \cdots & 0 \\ c & d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & e & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & 0 & \vdots & \cdots & \vdots \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} c & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} \quad (7-56)$$

再将上述方程式右边的两个行列式按它们的最上面一行的元素展开,我们就得到

$$\begin{aligned}
 & ad \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - bc \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \\
 &= \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad (7-57)
 \end{aligned}$$

用同样方法将上式右边的第2个行列式展开,就可得到(7-55)式。

4. 联立线性方程

现在我们利用 n 阶行列式来求解含有任意多个未知数的线性方程组。设有一个含有 n 个未知数和 n 个线性方程的方程组:

$$\begin{aligned}
 a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\
 a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\
 \cdot & \quad \cdot \quad \cdots \quad \cdot \\
 a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n
 \end{aligned} \quad (7-58)$$

其中 $a_{11} \cdots a_{nn}$ 和 $b_1 \cdots b_n$ 都是已知常数, $x_1 \cdots x_n$ 是未知数。如果在(7-58)式中的 $b_1 \cdots b_n$ 中至少有一个不等于零,则(7-58)式就是个非齐次的线性方程组,这样的方程组就可用克莱姆(Cramer)规则来求解〔注〕。设 $|A|$ 是(7-58)式中未知数的系数 a_{ij} 所组的行列式,根据克莱姆规则,则 x_k ($k=1, 2, \cdots, n$) 就等于将 $|A|$ 中的第 k 列用 b_1, b_2, b_n 代换所得的行列式再除以 $|A|$, 即

〔注〕 证明见高等代数 П. Я. ОКУНОВ 著 杨从仁译, 57 页。

$$|A_4| = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 5 \\ 1 & 2 & -1 & -2 \\ 2 & -3 & -1 & -2 \\ 3 & 1 & 2 & 0 \end{vmatrix} = 142$$

由此得 $x_1 = \frac{|A_1|}{|A|} = 1$, $x_2 = \frac{|A_2|}{|A|} = 2$, $x_3 = \frac{|A_3|}{|A|} = 3$, $x_4 = \frac{|A_4|}{|A|} = -1$ 。将这些结果代入方程组, 验算所得结果, 得知确为方程式的解。

克莱姆规则在理论上是很重要的, 但在实际求解联立线性方程时运用连续消去法更为有效。通常可以将(7-58)式中的每个方程除以该方程的 x_1 的系数, 然后将各个方程去减第一个方程, 这样除第一个方程以外的其它方程就都消去了 x_1 , 然后再将从 2 到 n 的各个方程除以该方程的 x_2 的系数, 并将从 3 到 n 的各个方程减去第二个方程, 这样除去第一和第二两个方程以外, 其它方程也都消去了 x_2 , 照此办理, 最后第 n 个方程只包含一个未知数 x_n , 第 $n-1$ 个方程只包含 x_{n-1} 和 x_n 等等。

将 x_n 的值代入第 $n-1$ 方程, 就可得到 x_{n-1} , 从 x_{n-1} 又可求出 x_{n-2} 等, 这样就可求得全部未知数。

现在我们来考虑(7-58)式中的 $b_1 \cdots b_n$ 都等于零的情况, 也就是下列齐次线性方程组:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= 0 \\ \cdot &\quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= 0 \end{aligned} \quad (7-60)$$

(7-60)式的一个明显的解就是 $x_1 = x_2 = \cdots = x_n = 0$, 这个解称为零解或无义解。如果(7-60)式的系数组成的行列式不等于零, 即由 a_{ij} 组成的 $|A| \neq 0$, 则我们就可运用克莱姆规则。由于在(7-59)式的分子上的行列式中有一列所有的元素都等于零。因此就有 $x_1 = |A_1|/|A| = 0$, $x_2 = |A_2|/|A| = 0$, \cdots , $x_n = |A_n|/|A| = 0$, 即 $x_k = 0$ ($k=1, 2, \cdots, n$), 但这个零解对我们来讲是不感兴趣的, 因此要使含有 n 个未知数和 n 个齐次线性方程的方程组的解有非零解, 则系数 a_{ij} 组成的 $|A|$ 必须等于零可以证明这也是保证存在非零解的充分条件, 由此可得下面一条重要定理:

“对于一个含有 n 个未知数和 n 个线性方程的方程组只有当它的系数行列式等于零时才有非零解。”

现在要问, 如果 a_{ij} 组成的 $|A| = 0$ 又如何来求解方程呢? 这里我们不能应用克莱姆规则, 因为根据克莱姆规则将得到毫无意义的不定式。

设 $x_1 = d_1$, $x_2 = d_2 \cdots x_n = d_n$ 是(7-60)式的解则容易证明 $x_1 = cd_1$, $x_2 = cd_2$, \cdots , $x_n = cd_n$ 也是(7-60)式的解, 其中 c 是任意常数, 因为

$$a_{11}cd_1 + a_{12}cd_2 + \cdots + a_{1n}cd_n = c(a_{11}d_1 + a_{12}d_2 + \cdots + a_{1n}d_n) = c \cdot 0 = 0$$

因此, 齐次线性方程组的解将包含一个任意常数, 因此我们对每个未知数不能只确定一个数值。为了求解(7-60)式, 我们指定某个未知数例如 x_n 为一个任意常数, 即 $x_n = c$, 然后将(7-60)式各个方程的最后一项移到方程的右边就得到

$$\begin{aligned}
a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1,n-1}x_{n-1} &= -a_{1,n}c \\
a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2,n-1}x_{n-1} &= -a_{2,n}c \\
\vdots &\vdots \\
a_{n-1,1}x_1 + a_{n-1,2}x_2 + \cdots + a_{n-1,n-1}x_{n-1} &= -a_{n-1,n}c \\
a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= -a_{nn}c
\end{aligned} \tag{7-61}$$

我们现在有 n 个方程, 其中只有 $n-1$ 个未知数, 因此比我们所需要的方程多出一个。我们弃去(7-61)式中的最后一个方程, 这样就变成一个具有 $n-1$ 个未知数和 $n-1$ 个方程的方程组了。我们就可用克莱姆规则去求 $x_1, x_2, \cdots, x_{n-1}$ 。由于在(7-61)式中各方程的右边都含有 c , 根据行列式性质 4 就可得知此常数 c 就可作为因子提到行列式的外边来, 因此在各个解中就都含有 c , 即

$$x_1 = ce_1, x_2 = ce_2, \cdots, x_{n-1} = ce_{n-1}, x_n = c \tag{7-62}$$

其中 e_1, \cdots, e_{n-1} 都是数, 而 c 则是任意常数。

三、线性变分函数

在研究分子结构时广泛应用的一类变分函数就是线性变分函数, 线性变分函数是 n 个线性无关的函数 f_1, f_2, \cdots, f_n 的线性组合, 即

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \tag{7-63}$$

其中 ϕ 是试探变分函数, 而系数 c_j 则是由变分积分取极小值所决定的参数。函数 f 必须满足所讨论的问题的边界条件。我们将只讨论实数形式的变分函数, 因此 c_j 和 f_j 都是实数。

为了应用变分原理即(7-7)式, 我们必须写出 $\int \phi^* \phi d\tau$ 和 $\int \phi^* H \phi d\tau$ 。当应用(7-63)式时就得到

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k d\tau \tag{7-64}$$

若定义下述积分为重迭积分, 即

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k d\tau \tag{7-65}$$

因此

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \tag{7-66}$$

[注意: (7-64)式的最后一项没有 $*$ 号是因为这里我们只考虑实数形式的 ϕ]

(7-66)式中的 S_{jk} 并不等于 δ_{jk} , 因为没有理由假定 f_j 相互正交, 也不需要假定它们是何算符的本征函数。

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j H \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j H f_k d\tau \tag{7-67}$$

若令

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* H f_k d\tau \tag{7-68}$$

我们就可将(7-67)式写成

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (7-69)$$

而变分积分 W 则为

$$W = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (7-70)$$

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (7-71)$$

我们现在将使 W 尽量的小, 以使它接近 E_0 (因为 $W \geq E_0$)。因为变分积分 W 是 n 个独立参数所决定的, 因此可看作是 c_1, c_2, \dots, c_n 的函数, 即

$$W = W(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (7-72)$$

使 W 有最小值的必要条件就是 W 对每个变量的偏微分等于零, 即

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7-73)$$

我们将(7-72)式对每个 c_i 求偏微分时, 就可得到 n 个方程, 从而可设法求 W 最小时, c_1, c_2, \dots, c_n 应采取的值, 所以

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7-74)$$

我们先来求上式中的第二项

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial c_i} (c_j c_k) \right] S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk} \quad (7-75)$$

各个 c_j 都是独立变量, 因此

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_j}{\partial c_i} &= 0 \quad \text{假若 } j \neq i \\ \frac{\partial c_j}{\partial c_i} &= 1 \quad \text{假若 } j = i \end{aligned} \quad (7-76)$$

所以

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij} \quad (7-77)$$

因此就得到

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \quad (7-78)$$

其中, 在求和时我们应用了下列结论, 即

$$\sum_{j=1}^n c_k \delta_{ij} = c_k, \quad \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} = c_j \quad (7-79)$$

[注意: i, j, k 都可以取 $1, 2, \dots, n$, 当 $i = j = k$ 时就得到上述结果。]

从(7-4)式和我们选用的是实函数, 就可得到

$$S_{jk} = S_{ji}^* = S_{ij} \quad (7-80)$$

所以(7-78)式又可写作

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} - 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \quad (7-81)$$

现在再来求(7-74)式的最后一项,用与上述相同的步骤,只要将其中的 S_{jk} 换成 H_{jk} , 我们就可得到

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad (7-82)$$

上述推导中应用了下列结论

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (7-83)$$

(7-83)式的成立是由于 H 是一个厄米算符,而且我们选用的都是实函数和实哈密顿算符。

将(7-73), (7-81)和(7-82)式代入(7-74)式就得到

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad i=1, 2, \dots, n \quad (7-84)$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W) c_k] = 0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad (7-85)$$

所以我们就得到了 n 个联立的线性齐次方程,其中有 n 个未知数 c_1, c_2, \dots, c_n 。因此,对于 $n=2$, 就有

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W) c_1 + (H_{12} - S_{12}W) c_2 &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W) c_1 + (H_{22} - S_{22}W) c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7-86)$$

从上一节的关于求解线性方程组讨论所得到的定理得知,上述方程要有非零解只有 c_1 和 c_2 的系数的行列式等于零,即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad (7-87)$$

因此,在一般的情况下($n \neq 2$)下列条件必须满足,即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (7-88)$$

(7-88)式给出了一个未知数 W 的 n 次代数方程,通常称它为久期方程,这个方程可以用数值计算法来求解⁽¹⁾,方程具有 n 个根,可以证明它们都是实数。将这些根按照它们值的大小排列,就可写成

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{n-1} \quad (7-89)$$

如果我们将体系的各个态的真实能量按其大小排列,就有

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

从变分定理得知

$$E_0 \leq W_0 \quad (7-90)$$

进一步的研究得到了下列结论⁽²⁾

$$E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_{n-1} \leq W_{n-1} \quad (7-91)$$

也就是说, W_1 是 E_1 的上限, W_2 是 E_2 的上限, ..., 因此 (7-91) 式表明, 线性变分法提供了体系最低的 n 个能量值的上限。

如果我们采用一个新的比原来的函数 ϕ 多一个函数 f_{n+1} 的试探变分函数, 即

$$\phi' = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n + c_{n+1} f_{n+1} \quad (7-92)$$

这时候所得到的久期方程的根 $W'_0, W'_1, W'_2, \dots, W'_n$ 就象图 7-1 所示将被原来的 W_0, W_1, W_2, \dots 所隔开, 换句话说, 即 $W'_0 \leq W_0, W'_1 \leq W_1, \dots$ 并且有 $W_0 \leq W'_1, W_1 \leq W'_2$ 等关系。如果再在试探变分函数中增加一个函数, 则所得到的 $W''_0, W''_1, W''_2, \dots$ 又将被 W'_0, W'_1, W'_2, \dots 等所隔开 (见图 7-1)。

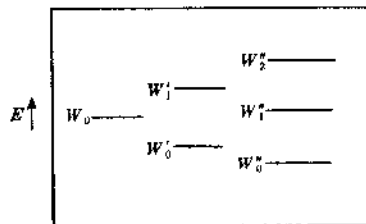


图 7-1 具有附加项的线性变分函数的能值分布图

因此, 如果我们希望所得到的能量愈接近真实的能量, 或者需要得到更多体系态的能量近似值, 我们都可以增加变分函数 ϕ 中 f 的数目, 但是主要的困难在于求解 (7-88) 式久期方程式。例如, 如果我们需要在变分函数中包括

100 项函数的话, 那末就要解一个 100 次的方程, 如果用手算是根本不能实现的。第二次世界大战以来电子计算机的出现, 特别是最近十多年它的飞速发展, 使量子化学进入了一个新的历史时期。

如果我们需要知道近似波函数, 例如基态波函数, 我们就可将 W_0 代入方程 (7-85) 从而求出 c_1, c_2, \dots, c_n 。当用 (7-88) 式的较高的根代入时, 就得到激发态波函数, 可以证明这些近似波函数也组成一个正交集。值得注意的是假如能使 (7-88) 式的行列式中的许多元素等于零, 则将使久期方程的求解方便得多 (关于久期方程的简化下面还要讨论)。如果函数 f_i 都是互相正交的, 则在非对角线上的 S_{ij} 都将等于零。一些非对角线上的 H_{ij} 当我们选择可以与 H 对易的某算符 F 的本征函数作为 f_i 时也常常可以使之等于零; 只要 f_i 和 f_j 是相应于 H 的不同本征值的本征函数, 则 H_{ij} 就等于零。最后还必须指出 (7-85) 和 (7-88) 式即使在变分函数不是实数的情况下也是成立的。

例 已知一个平面转子 (即被约束在平面内绕着其质量中心的轴转动的刚体) 在均匀电场的作用下, 它的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} (E + \mu\epsilon \cos \varphi) \psi = 0$$

其中 φ 是转动角, I 为转动惯量, μ 是转子的偶极矩, ϵ 是电场强度, 试用变分数 $\phi = A + B \cos \varphi + C \sin \varphi$, 求此平面转子在电场中的最低几个能级的上限。

从题中得知, $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\varphi^2} - \mu\epsilon \cos \varphi$, 由于 $\phi = A + B \cos \varphi + C \sin \varphi$, 所以 $f_1 = 1, f_2 = \cos \varphi, f_3 = \sin \varphi$ 。为了求解久期方程 (7-88) 式, 所以必须求出下列积分, 即

$$H_{11} = \int_0^{2\pi} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\varphi^2} - \mu\epsilon \cos \varphi \right) 1 d\varphi = 0$$

$$H_{12} = \int_0^{2\pi} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\varphi^2} - \mu\epsilon \cos \varphi \right) \cos \varphi d\varphi = -\mu\epsilon \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = -\pi\mu\epsilon$$

$$\begin{aligned}
H_{13} &= \int_0^{2\pi} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\phi^2} - \mu\epsilon \cos\phi \right) \sin\phi d\phi = 0 \\
H_{21} &= \int_0^{2\pi} \cos\phi \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2}{d\phi^2} - \mu\epsilon \cos\phi \right) d\phi = -\mu\epsilon \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi = -\pi\mu\epsilon \\
H_{22} &= \int_0^{2\pi} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \cos^2\phi - \mu\epsilon \cos^3\phi \right) d\phi = \pi \frac{h^2}{8\pi^2 I} \\
H_{23} &= -\mu\epsilon \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \sin\phi d\phi = 0 \\
H_{31} &= -\mu\epsilon \int_0^{2\pi} \sin\phi \cos\phi d\phi = 0 \\
H_{32} &= \int_0^{\pi} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \sin\phi \cos\phi - \mu\epsilon \sin\phi \cos^2\phi \right) d\phi = 0 \\
H_{33} &= \int_0^{\pi} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} \sin^2\phi - \mu\epsilon \sin^2\phi \cos\phi \right) d\phi = \pi \frac{h^2}{8\pi^2 I} \\
S_{11} &= \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \quad S_{12} = \int_0^{2\pi} (1 \times \cos\phi) d\phi = 0 \quad S_{13} = \int_0^{2\pi} (1 \times \sin\phi) d\phi = 0 \quad S_{21} = S_{12} = 0 \\
S_{22} &= \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi = \pi \quad S_{23} = \int_0^{2\pi} \cos\phi \sin\phi d\phi = 0 \\
S_{31} = S_{13} &= 0 \quad S_{32} = S_{23} = 0 \quad S_{33} = \int_0^{2\pi} \sin^2\phi d\phi = \pi
\end{aligned}$$

将上述结果代入(7-88)式,就得到

$$\begin{vmatrix}
-2\pi W & -\pi\mu\epsilon & 0 \\
-\pi\mu\epsilon & \pi \frac{h^2}{8\pi^2 I} - \pi W & 0 \\
0 & 0 & \pi \frac{h^2}{8\pi^2 I} - \pi W
\end{vmatrix} = 0$$

从上述行列式就可得到

$$-2\pi W \left(\pi \frac{h^2}{8\pi^2 I} - \pi W \right)^2 - \pi^2 \mu^2 \epsilon^2 \left(\frac{\pi h^2}{8\pi^2 I} - \pi W \right) = 0$$

即

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I} - W \right) \left[2W \left(W - \frac{h^2}{8\pi^2 I} \right) - \mu^2 \epsilon^2 \right] = 0$$

令 $\frac{h^2}{8\pi^2 I} \equiv a$, 则上列久期方程的三个根,即转子的最低三个能级的上限为

$$W_0 = a - \sqrt{a^2 + 2\mu^2 \epsilon^2} \quad W_1 = a \quad W_2 = a + \sqrt{a^2 + 2\mu^2 \epsilon^2}$$

关于平面转子的史塔克效应,也可用下面将要讨论的微扰理论加以求解,不过得到的结果是不相同的〔注〕。

四、非简并态的微扰理论

1. 引言

微扰理论是量子力学的主要近似方法之一,最早用于天体力学中以解决著名的“三体问

〔注〕 请参阅量子力学导论,泡令,威尔孙著,陈洪生译 163~164 页。

题”。众所周知, 根据牛顿万有引力定律, 被太阳吸引的两个行星, 它们彼此间也有引力作用, 所以在研究它们的运动时, 除考虑太阳对行星的引力外, 还必须考虑行星间的引力, 这样就构成了“三体问题”。要严格地解决这个问题, 在数学上是有困难的。为此必须寻求某种适当的近似方法, 这就导致逐步近似微扰理论的产生。它处理“三体问题”的步骤为: 首先由于行星间的相互作用远小于太阳对它们的作用, 所以作为一种零级近似可暂时不考虑行星间的相互作用, 只计算行星在太阳引力作用下的运动。进一步考虑时, 即所谓一级近似, 就必须考虑由于行星间的相互作用, 而使轨道产生的微小改变。

量子力学中的微扰理论与天体力学中的情形十分相似。但是在原子系统中的情形要比天体系统中更为复杂得多, 并且在原子中, 电子之间的相互作用并不比各个电子与原子核间的相互作用小。虽然如此, 在许多具体问题中, 一级近似的结果常能与实验结果较好地符合。就这一理论对量子力学的应用来说比起经典力学中处理一般问题时所必须采用的微扰理论要容易掌握得多。

在微扰理论中, 存在着两种情况: 一种是微扰与时间无关, 即体系处于定态中, 这时微扰的作用在于改变体系的运动状态(能谱或概率分布), 如恒定的外场(电场或磁场)对原子或分子的影响(史塔克效应和齐曼效应), 以及原子核的力场对高能粒子的影响(碰撞现象)。另一种情况为微扰是时间的函数, 在微扰的作用下, 体系不可能处于一定的定态中, 而将在各定态(未微扰时的)之间跃迁。例如, 在光波(交变电磁场)的作用下原子在各能级之间跃迁而产生的辐射或吸收能量。此时微扰理论的目的在于计算体系是如何随时间而变化的(例如计算跃迁概率)。在本章中将仅讨论定态的微扰理论。

假定我们有一个与时间无关的体系, 它的哈密顿函数为 H , 但是我们却不可能解出这个体系的薛定谔方程

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (7-93)$$

倘若有另一个体系的哈密顿函数 $H^{(0)}$ 只是与 H 稍有不同, 而这个体系的薛定谔方程

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (7-94)$$

是可以求解的, 则我们就可以将 H 写成

$$H = H^{(0)} + H' \quad (7-95)$$

$$H' = H - H^{(0)} \quad (7-96)$$

$H^{(0)}$ 我们称为未微扰体系的哈密顿函数, H 称为微扰体系的哈密顿函数, 而二者之差 H' 称为微扰项。(注意: H' 不表示求导)

例如, 对于一维空间的非谐振子的哈密顿函数为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} fx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (7-97)$$

(7-97)式与谐振子的哈密顿函数非常相似, 因为

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} fx^2 \quad (7-98)$$

如果(7-97)式中的常数 c 和 d 很小, 那我们就可以假定非谐振子的本征函数和本征值和

谐振子的本征函数和本征值非常相似。因此谐振子就可看作是未微扰体系而非谐振子就是微扰体系。

我们现在设法将未知的微扰体系的本征值和本征函数与已知的未微扰体系的本征值和本征函数间建立一定的关系。为此我们设想从未微扰体系到微扰体系是由微扰项的连续变化来达到的。因此我们在哈密顿函数中引进一个参数 λ , 即

$$H = H^{(0)} + \lambda H' \quad (7-99)$$

当 $\lambda=0$ 时, 就是未微扰体系。当 λ 逐渐向 1 增大时, 微扰项逐渐加大, 到 $\lambda=1$ 时, 恰好就是微扰项。所以引进 λ 使微扰和未微扰的本征函数建立一定关系将是很合适的。因为最后当我们设 $\lambda=1$ 时就可将它消去。

根据以上讨论, 微扰理论只有在以下两个条件存在下才可应用:

- (1) 哈密顿算符可以分解为两部分, 即 $H = H^{(0)} + \lambda H'$, 其中 $\lambda H'$ 要比 H 小得多。
- (2) 无微扰时的薛定谔方程 $H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$ 能够正确解出。

2. 非简并态的微扰理论

简并态和非简并态的微扰理论是不相同的。本节将先介绍非简并态的微扰理论。如果未微扰体系的能级有些是简并性能级, 有些是非简并性能级, 则本节的处理只能用于非简并性能级。

(1) 一级微扰理论 设 $\psi_n^{(0)}$ 是某非简并性能级 $E_n^{(0)}$ 的波函数, 而 ψ_n 是 $\psi_n^{(0)}$ 受到微扰时转变而成的微扰态的波函数。从 (7-93) 和 (7-99) 式可以得出微扰态的薛定谔方程为

$$(H^{(0)} + \lambda H')\psi_n = E_n\psi_n \quad (7-100)$$

由于在 (7-100) 式中的哈密顿函数依赖于 λ , 因此本征函数 ψ_n 和本征值 E_n 都依赖于 λ , 即

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n(\lambda, q) \\ E_n &= E_n(\lambda) \end{aligned} \quad (7-101)$$

其中 q 表示体系的空间坐标。我们现在将 ψ_n 和 E_n 用泰勒级数展开成 λ 的幂:

$$\psi_n = \psi_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \cdots \quad (7-102)$$

$$E_n = E_n \Big|_{\lambda=0} + \frac{dE_n}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2!} + \cdots \quad (7-103)$$

假定, 当 λ 趋于零时, ψ_n 和 E_n 趋于 $\psi_n^{(0)}$ 和 $E_n^{(0)}$:

$$\psi_n \Big|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} \quad (7-104)$$

$$E_n \Big|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (7-105)$$

再引进下列简略符号:

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \quad k=1, 2, \cdots \quad (7-106)$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \Big|_{\lambda=0} \quad k=1, 2, \cdots \quad (7-107)$$

因此 (7-102) 和 (7-103) 式就可写为

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k \psi_n^{(k)} + \cdots \quad (7-108)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)} + \cdots \quad (7-109)$$

$\psi_n^{(k)}$ 和 $E_n^{(k)}$ 称为波函数和能量的 k 级校正。

我们假定级数(7-102)和(7-103)对于 $\lambda=1$ 是收敛的, 并希望对于很小的微扰, 只要取级数的头上几项就能得到真实能量和波函数的很好近似。

将(7-108)和(7-109)式代入(7-100)式, 就得到

$$\begin{aligned} & (H^{(0)} + \lambda H') (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots) (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots) \end{aligned} \quad (7-110)$$

将 λ 的同次幂归并在一起, 就得到

$$\begin{aligned} & H^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(H'\psi_n^{(0)} + H^{(0)}\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(H^{(0)}\psi_n^{(2)} + H'\psi_n^{(1)}) + \cdots \\ &= E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}) + \cdots \end{aligned} \quad (7-111)$$

(7-111)式两边的两个级数, 对于所有的 λ 值, 它们的 λ 同次幂前面的系数必须相等。令 λ^0 前面的系数相等, 就得到

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \quad (7-112)$$

(7-112)式就是未微扰的体系的薛定谔方程, 即(7-94)式。它并没有提供什么新的情况。

再令 λ^1 项前面的系数相等, 就得到

$$H'\psi_n^{(0)} + H^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} \quad (7-113)$$

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(0)} \quad (7-114)$$

这是一个含有 $\psi_n^{(1)}$ 的方程, 它包含一些我们所不知道的情况。由于 $H^{(0)}$ 是厄米算符, 因此未微扰体系的本征函数是一个正交归一的函数系(见(4-127)式)。将 $\psi_n^{(1)}$ 用此未微扰的波函数系展开, 即

$$\psi_n^{(1)} = \sum_j a_j^{(1)} \psi_j^{(0)} \quad (7-115)$$

方程(7-114)就变成

$$\sum_j a_j^{(1)} (H^{(0)}\psi_j^{(0)} - E_n^{(0)}\psi_j^{(0)}) = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(0)} \quad (7-116)$$

$$\sum_j a_j^{(1)} (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_j^{(0)} = (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(0)} \quad (7-117)$$

其中, 我们应用了(7-94)式。现在我们将(7-117)式乘上 $\psi_m^{(0)*}$ 并且遍及整个空间来进行积分, 就得到

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^{(0)*} \sum_j a_j^{(1)} (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_j^{(0)} d\tau = \int \psi_m^{(0)*} (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(0)} d\tau \\ & \sum_j a_j^{(1)} (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_j^{(0)} d\tau = E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \\ & \sum_j a_j^{(1)} (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad (7-118)$$

由于未微扰的本征函数都是互相正交的, 因此

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle = \delta_{mj} \quad (7-119)$$

所以(7-118)式中的求和号只有 $j=m$ 的项存在, (7-118)式就可写成

$$a_m^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (7-120)$$

这里有两种可能情况: $m=n$ 或者 $m \neq n$ 。对于 $m=n$, 则 (7-120) 式左边等于零, 因此就有

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle = H'_{nn} \quad (7-121)$$

由此可见, 能量的一级修正值就等于微扰函数 H' 对体系的相应未微扰态 ($\psi_n^{(0)}$) 的平均值。(7-121) 式是一个非常重要的公式。

在 (7-109) 式中设 $\lambda=1$ 时, 我们就得到

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (7-122)$$

现在再来求波函数的一级修正。当 $m \neq n$ 时, 方程 (7-120) 式就变成

$$a_m^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \quad m \neq n \quad (7-123)$$

因为假定能级 $E_n^{(0)}$ 是非简并的, 因此, 对于 $m \neq n$ 时就有 $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$, 所以我们可以将上式两边各除以 $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ 就得到

$$a_m^{(1)} = \frac{\int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (7-124)$$

由上式即可确定在 $\psi_n^{(1)}$ 的展开式除 $a_n^{(1)}$ 以外的所有的系数 $a_m^{(1)}$ 。但当 $m=n$ 时, (7-124) 式的分母变成零, 因此 $a_n^{(1)}$ 不能由 (7-124) 式确定, 但它可根据 ψ_n 的归一化条件, $\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1$ 来确定。令一级近似波函数 $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}$, 则

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau + \lambda \int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)}) d\tau + \lambda^2 \int \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(1)} d\tau = 1 \quad (7-125)$$

因为 $\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(0)} d\tau = 1$, 略去二级无穷小量 (与 λ^2 有关的项), 即得

$$\int (\psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)}) d\tau = 0 \quad (7-126)$$

将 (7-115) 式代入 (7-126) 式, 并利用函数组 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$ 的正交归一性, 即得

$$a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0 \quad (7-127)$$

(7-127) 式只能确定它的实数部分为零, 它的虚数部分尚不能确定, 但是虚数部分的选择只影响波函数的相, 根据波函数的统计解释, 相的选择对概率无影响, 因此令此虚数部分为零并不影响结论的普遍性, 所以我们就得到

$$a_n^{(1)} = 0$$

于是将 (7-115) 式写成 $\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m^{(1)} \psi_m^{(0)}$ 的形式, 并将 (7-124) 式中的 a_m 代入, 即得

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (7-128)$$

设 (7-108) 式中的 $\lambda=1$, 并且只应用一级修正, 则我们就可以得到一级近似的波函数为

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (7-129)$$

(7-129) 式中的 $\sum_{m \neq n}$ 表示求和遍及除态 n 以外的所有的未微扰态。

(2) 二级微扰理论 令(7-111)式二边 λ^2 项的系数相等, 就得到

$$(H^0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H')\psi_n^{(1)} \quad (7-130)$$

将波函数的二级修正项 $\psi_n^{(2)}$ 用未微扰的波函数展开, 即

$$\psi_n^{(2)} = \sum_j b_j \psi_j^{(0)} \quad (7-131)$$

将(7-131)式代入(7-130)式, 再应用(7-94)式, 就得到

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \psi_j^{(0)} = E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - H') \psi_n^{(1)} \quad (7-132)$$

上式两边各乘以 $\psi_m^{(0)*}$ 并积分, 我们就得到

$$\sum_j b_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{mj} = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(1)} d\tau$$

在上式中, 我们应用了(7-119)式, 上式左边的求和号只有 $j=m$ 的项存在, 即

$$b_m (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(2)} \delta_{mn} + E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (7-133)$$

我们现在来求能量的二级修正值。当 $m=n$ 时, (7-133)式就变成

$$0 = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (7-134)$$

从(7-134)式可以看出, 如果要求能量的二级修正值只有在一级修正波函数 $\psi_n^{(1)}$ 已经求得的情况下才能求得。事实上, 知道了 $\psi_n^{(1)}$ 以后, 还可以求得能量的三级修正值 $E_n^{(3)}$, 可以证明如果我们知道了波函数的 k 级修正项以后, 就能求得能量的 $2k+1$ 级的修正值⁽³⁾。

现在再来看(7-134)式。从(7-128)式得知

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \quad (7-135)$$

因此在(7-134)式中的第一个积分就可写成

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_{k \neq n} \int \psi_n^{(0)*} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} d\tau \quad (7-136)$$

其中

$$H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)} H' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (7-137)$$

由于 H'_{kn} 的值是由一些定积分所决定, 所以 H'_{kn} 是常数。因此就得到

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \delta_{nk}$$

因为上式中的求和不包括 $k=n$, 因此克朗内克 δ_{nk} 就使得所有的项都等于零。因此

$$\int \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau = 0 \quad (7-138)$$

(7-134)式就可写成

$$E_n^{(2)} = \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (7-139)$$

将(7-135)式代入(7-139)式, 就得到

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \int \psi_n^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} d\tau = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

由于 H 是厄米算符, 所以有 $H'_{nk} = (H'_{kn})^*$, 上式就可写成

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (7-140)$$

这就是能量二级修正值的公式。现在来求波函数的二级修正项。当 $m \neq n$ 时, (7-133) 式就变为

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) - E_n^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_n^{(1)} d\tau - \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(1)} d\tau \quad (7-141)$$

应用(7-115)式将 $\psi_n^{(1)}$ 用未微扰的波函数展开, 上式即化为

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) - E_n^{(1)} \sum_k a_k^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau - \sum_k a_k^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} d\tau \quad (7-142)$$

即

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} a_m^{(1)} \delta_{mk} - \sum_k a_k^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_k^{(0)} d\tau$$

应用(7-124)式, 上式就可化作

$$b_m(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \frac{E_n^{(1)} H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \sum_k \frac{H'_{kn} H'_{mk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (7-143)$$

所以

$$b_m = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{mk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{nn} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \quad (7-144)$$

由上式即可算出除 b_n 以外的所有的系数 b_m , 但 b_n 不能由此式决定, 仍须由归一化条件来求得, 利用与求 $a_n^{(1)}$ 相似的方法可得到

$$b_n = -\frac{1}{2} \sum_m |a_m^{(1)}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \quad (7-145)$$

所以, 将(7-144)式代入(7-131)式, (注意: b_m 应换成 b_j , 而(7-144)式中指标为 m 处都应换成 j) 并在后面加上一项 $b_n \psi_n^{(0)}$, 因此就可将波函数的二级修正项写成

$$\begin{aligned} \psi_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{jk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} - \frac{H'_{nn} H'_{jn}}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \right] \psi_j^{(0)} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \frac{|H'_{jn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \end{aligned} \quad (7-146)$$

如果我们设 $\lambda=1$, 则考虑到二级微扰并应用了(7-121)、(7-140)、(7-135)和(7-146)式以后能量和波函数就可表示为

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (7-147)$$

$$\begin{aligned} \psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq n} \left\{ \left[\sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn} H'_{jk}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{H'_{nn} H'_{jn}}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \right] \psi_j^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{|H'_{jn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_j^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \right\} \end{aligned} \quad (7-148)$$

对于能量和波函数的三级以及三级以上的修正项将更为复杂, 一般很少用到。

对于上述非简并态的微扰的理论, 还必须指出以下几点:

(i) 从(7-121)式得知, 一级修正能量值的计算比较方便, 只需要计算积分 $\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle$, 在一般情况下容易实现。因此, 它经常被应用来求能量的一级修正值。

(ii) 对二级修正能量值进行计算时, 必须计算在 n 态和所有其它态 k 之间的 H' 的矩阵元, 并完成(7-140)式中的求和。为此, 在许多情况下是不可能确切地求出能量的二级修正值的。至于三级以上的能量修正值处理时就更为困难。⁽⁴⁾

(iii) 从(7-129)式可以看出, 波函数的一级修正项与所有的其它态($m \neq n$)都有关, 因为其中有 $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ 项的存在。因此在(7-129)式右边第二项中对微扰态波函数作出最重要贡献的是那些最靠近 n 态的态。

(iv) 波函数的二级修正项通常很少应用。

(v) 由于在(7-129)和(7-140)式我们需要对所有的态求和(因为我们是将微扰态的波函数用完整的未微扰态的波函数系展开的), 而不是对不同的能量值求和。因此当有些能量是简并的情况下, 我们的求和就必须包括每一个相应于简并能级的线性无关的波函数。

(vi) 如果未微扰的问题包含有连续波函数(例如氢原子)由于我们需要有一个完整的函数系, 因此在求积分时必须遍及连续函数。

如果以 $\psi_E^{(0)}$ 表示能量 $E^{(0)}$ 的一个未微扰的连续波函数, 则(7-135)和(7-140)式将可写成

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} + \int \frac{H'_{E,n}}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} \psi_E^{(0)} dE^{(0)} \quad (7-149)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \int \frac{|H'_{E,n}|^2}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} dE^{(0)} \quad (7-150)$$

其中

$$H'_{E,n} = \int \psi_E^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau \quad (7-151)$$

(7-149)和(7-150)式的积分必须遍及连续态能量的区域对于氢原子来说, 就是从零到无穷大。由于在未微扰问题中存在着连续态, 因此使得能量的二级修正值的计算带来了更多的困难。

(vii) 在利用(7-135)或(7-140)式进行计算时, 都必须应用归一化的未微扰波函数。

3. 用一级微扰理论处理氦原子的基态

氦原子是由两个电子和一个电荷为 $+2e$ 的核所组成。我们将把核看作静止, 并将坐标的原点设在核上, 电子 1 和电子 2 的坐标分别为 x_1, y_1, z_1 和 x_2, y_2, z_2 , 如果考虑的是类氢离子为 H^- , Li^+ , Be^{++} 等, 则核电荷将为 $+Ze$ (见图 7-2)

则势能为

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (7-152)$$

其中 r_1 和 r_2 分别为电子 1 和电子 2 离原子核的距离, 而 r_{12} 为两个电子之间的距离。因此类氢离子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (7-153)$$

其中 m 为电子的质量, 第一、第二两项是电子的动能部分。第三、第四项是电子和原子核的吸引势能, 第五项是电子间的相互排斥势能。因此, 类氢离子的薛定谔方程就可写成

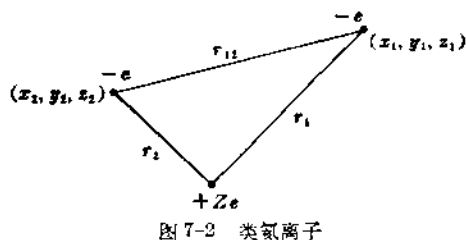


图 7-2 类氢离子

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) + \left(-\frac{Ze^2}{r}-\frac{Ze^2}{r}+\frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi=E\psi \quad (7-154)$$

(7-154)式包括 6 个变量, 如果化为球极坐标, 则

$$\psi=\psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (7-155)$$

写出 ∇_1^2 和 ∇_2^2 的球极坐标表示式时, 只要将 (4-3) 式中的 r, θ, ϕ 换成 r_1, θ_1, ϕ_1 和 r_2, θ_2, ϕ_2 即可。而 r_{12} 在笛卡儿坐标系中为

$$r_{12}=[(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2]^{1/2} \quad (7-156)$$

利用笛卡儿坐标和球极坐标间的关系可以得出用 $r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$ 米表示的 r_{12} , 这将在下面进行讨论。在 (7-154) 式中, 由于存在着 $1/r_{12}$ 这一项, 所以不管在什么坐标系中都无法加以变数分离, 而必须应用近似方法。

现在我们用微扰法加以处理。因为当略去 e^2/r_{12} 这一项以后乘下的薛定谔方程, 就是两个类氢离子的哈密顿函数, 而它们都是可以严格求解的。因此, 我们可以把 e^2/r_{12} 选作微扰项, 即

$$H^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{r_1}-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{r_2} \quad (7-157)$$

$$H'=\frac{e^2}{r_{12}} \quad (7-158)$$

由于 $H^{(0)}$ 是两个类氢离子哈密顿函数的和, 因此 (7-157) 式又可写作

$$H^{(0)}=H_1^{(0)}+H_2^{(0)} \quad (7-159)$$

其中

$$H_1^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{Ze^2}{r_1}, \quad H_2^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{Ze^2}{r_2} \quad (7-160)$$

(7-159) 式是氢原子的未微扰体系, 它是由相互无作用的两个电子所组成, 这从物理意义上来讲是不符合氢原子真实情况的, 但是这并不妨碍我们在对此体系进行微扰理论的数学处理时作为基础, 以便得到氢原子真实能量的一种近似。

由于 (7-157) 式是两个独立的质点的哈密顿函数的和, 根据 (6-229) 式, (7-157) 式的解可以写为

$$\psi^{(0)}(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)=G_1(r_1, \theta_1, \phi_1)G_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (7-161)$$

而未微扰的能量为

$$E^{(0)}=E_1^{(0)}+E_2^{(0)} \quad (7-162)$$

$$H_1^{(0)}G_1=E_1^{(0)}G_1, \quad H_2^{(0)}G_2=E_2^{(0)}G_2 \quad (7-163)$$

因为 $H_1^{(0)}$ 和 $H_2^{(0)}$ 都是类氢离子的哈密顿算符, 所以 (7-163) 式的解就是类氢离子的本征函数和本征值。从 (6-287) 式得知 $E_1^{(0)}$ 和 $E_2^{(0)}$ 应分别为

$$E_1^{(0)}=-\frac{Z^2e^2}{n_1^2a_0}, \quad E_2^{(0)}=-\frac{Z^2e^2}{n_2^2a_0} \quad (7-164)$$

$$E^{(0)}=-Z^2\left(\frac{1}{n_1^2}+\frac{1}{n_2^2}\right)\frac{e^2}{2a_0} \quad \begin{matrix} n_1=1, 2, 3\cdots \\ n_2=1, 2, 3\cdots \end{matrix} \quad (7-165)$$

(7-165)式只表示两个电子束缚于原子核的各个态的零级近似能量(不考虑微扰项);当然还有连续态。

最低的能级为 $n_1=1, n_2=1$, 而零级近似波函数为

$$\psi^{(0)} = \psi_{(1)}^{(0)} \psi_{(2)}^{(0)} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1/a_0 + r_2/a_0)} \quad (7-166)$$

其中

$$\psi_{(1)}^{(0)} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0}$$

$$\psi_{(2)}^{(0)} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}$$

[注意: 将原子的波函数看作是原子轨道(单电子波函数)的乘积实际上是一种近似]未微扰的基态能量应为

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -Z^2 2 \frac{e^2}{2a_0} = -Z^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (7-167)$$

$-\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}$ 为氢原子的基态, 其数值等于 -13.606 eV (这里应用了以电子质量代替折合质量计算的结果)对于氦原子 $Z=2$, 所以

$$E^{(0)} = -108.8 \text{ eV} \quad (7-168)$$

根据实验得知, He 原子基态能量为 -79.0 eV 。因此零级近似能量的误差为 38%。这个误差值如此之大是完全在意料之中的, 因为微扰项 e^2/r_{12} 并非很小。

现在我们来计算能量的一级修正值, 由于基态是非简并的, 根据 (7-121) 式就有

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)*} H' \psi^{(0)} d\tau \quad (7-169)$$

$$E^{(1)} = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 \\ \times r_2^2 \sin \theta_2 d\tau_1 d\tau_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \quad (7-170)$$

对于此两电子体系问题的体积元应为两个电子的体积元的乘积, 即 $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$ 。在计算上述积分时必须首先将 $1/r_{12}$ 用球极坐标展开(详细推导见本节 4), 即得

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l [Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \phi_2) & \text{如果 } r_1 \geq r_2 \\ \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^l [Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \phi_2) & \text{如果 } r_2 \geq r_1 \end{cases} \quad (7-171)$$

虽然 (7-171) 式看上去很繁, 但计算积分时却相当简单。

应用 $Y_{0,0} = 1/(4\pi)^{1/2}$ 并将 (7-171) 式代入 (7-170) 式, (因为类氢离子的基态波函数中 l 和 m 都等于零) 即得

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{r_1^2}{r_{12}^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1)]^* Y_{0,0}(\theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \\ \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_{0,0}(\theta_2, \phi_2)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \phi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (7-172)$$

其中 $r_<$ 是指在 r_1 和 r_2 中较小的一个, $r_>$ 是指在 r_1 和 r_2 中较大的一个。由于球谐函数的正交性, (7-172) 式就变成

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (\dots) dr_1 dr_2 \delta_{l,0} \delta_{m,0} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

上式中的克朗内克 δ_{il} 使除 $m=0, l=0$ 以外其他的项都等于零, 因此

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_<} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

假定我们先对 r_1 积分, 在 $0 \leq r_1 \leq r_2$ 的范围, 则 $r_< = r_2$; 如果在 $r_2 \leq r_1 < \infty$ 的范围, 则 $r_< = r_1$, 因此就得到

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left[\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right] dr_2 \\ E^{(1)} &= \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 dr_1 \right) dr_2 \\ &\quad + \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} r_1 dr_1 \right) dr_2 \end{aligned} \quad (7-173)$$

将 (7-173) 式中的第一第二项积分分别以 I_1 和 I_2 表示, 则

$$E^{(1)} = I_1 + I_2 \quad (7-174)$$

应用积分公式

$$\int x^2 e^{bx} dx = e^{bx} \left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right) \quad (7-175)$$

就可求出 I_1 中的括弧中的积分

$$\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 dr_1 = e^{-2Zr_2/a_0} \left(-\frac{r_2^2 a_0}{2Z} - \frac{r_2 a_0^2}{2Z^2} - \frac{a_0^3}{4Z^3} \right) + \frac{a_0^3}{4Z^3}$$

因此

$$\begin{aligned} I_1 &= -\frac{8Z^5 e^2}{a_0^5} \int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0} r_2^3 dr_2 - \frac{8Z^4 e^2}{a_0^4} \int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 \\ &\quad - \frac{4Z^3 e^2}{a_0^3} \int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0} r_2 dr_2 + \frac{4Z^2 e^2}{a_0^2} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2 dr_2 \end{aligned}$$

应用积分公式 (6-298) 式即得

$$I_1 = -\frac{3Z}{16} \frac{e^2}{a_0} - \frac{4Z}{16} \frac{e^2}{a_0} - \frac{4Z}{16} \frac{e^2}{a_0} + \frac{Ze^2}{a_0} = \frac{5Z}{16} \frac{e^2}{a_0} \quad (7-176)$$

应用积分公式

$$\int x e^{bx} dx = \frac{e^{bx}}{b^2} (bx - 1) \quad (7-177)$$

就可求出 I_2 的括弧中的积分

$$\int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} r_1 dr_1 = \frac{a_0}{2Z} r_2 e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{a_0^2}{4Z^2} e^{-2Zr_2/a_0}$$

因此

$$I_2 = \frac{8Z^5 e^2}{a_0^5} \int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0} r_2^3 dr_2 + \frac{4Z^4 e^2}{a_0^4} \int_0^{\infty} e^{-4Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2$$

应用积分公式 (6-298) 式

$$I_2 = \frac{3Z}{16} \frac{e^2}{a_0} + \frac{Z}{8} \frac{e^2}{a_0} = \frac{5Z}{16} \frac{e^2}{a_0}$$

所以

$$E^{(1)} = I_1 + I_2 = \frac{5Z}{16} \frac{e^2}{a_0} + \frac{5Z}{16} \frac{e^2}{a_0} = \frac{5Z}{8} \frac{e^2}{a_0} \quad (7-178)$$

由于 $\frac{1}{2} e^2/a_0 = 13.606 \text{ eV}$, 在氢原子中 $Z=2$, 因此氢原子基态能量的一级微扰修正值为

$$E^{(1)} = \frac{10}{4} (13.606) = 34.0 \text{ eV} \quad (7-179)$$

这样就得到考虑一级微扰后氢原子的近似基态能量

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

将(7-180)式所得结果与实验值 -79.0 eV 相比较, 误差为 5.3% 。如果要计算波函数的一级修正项和能量的高级修正项, 就需要计算在基态和所有激发态(包括连续态)之间 $1/r_{12}$ 的矩阵元, 并对它们进行求和与加以积分。因此迄今还未曾解决氢原子 $E^{(2)}$ 的直接计算问题, 但是可以用变分法和微扰法结合起来一种非直接的方法来求得 $E^{(2)}$ 。这种方法是由赫里拉斯(Hylleraas)发展和应用到氢原子上的。下面我们将简单加以介绍。

先考虑下列积分

$$\int [\phi^{(1)*} (H^{(0)} - E^{(0)}) \phi^{(1)} + \phi^{(1)*} (H' - E^{(1)}) \psi^{(0)} + \psi^{(0)*} (H' - E^{(1)}) \phi^{(1)}] d\tau \quad (7-180)$$

其中 $\phi^{(1)}$ 是任何满足合适的边界条件的具有良好性质的函数, 其它符号的意义都与前述相同。如果我们能较好的选择一个函数 $\phi^{(1)}$ 使它能作为波函数的一级修正项, 即 $\phi^{(1)} = \psi^{(1)}$, 代入(7-180)式, 并应用(7-114)式则(7-180)式就可写成

$$\int \psi^{(0)*} [H' - E^{(1)}] \psi^{(1)} d\tau \quad (7-181)$$

上式就等于(7-134)式中的 $E^{(2)}$ 。可以证明⁽⁵⁾满足边界条件的任何函数 $\phi^{(1)}$ 总是使积分(7-180)等于或大于基态能量的二级修正值。因此我们可以根据变分法的步骤来得到基态的 $E^{(2)}$ 的上限。我们可以取一个包含若干参数的试探函数, 然后改变参数使积分(7-180)有极小值, 于是这一积分就是 $E^{(2)}$ 的近似值, 而 $\phi^{(1)}$ 就是近似于 $\psi^{(1)}$ 。我们也可以用此法去求 $E^{(3)}$ 。对于能量和波函数的高级修正项的近似都可以用此法求得。

希耳(Scherr)和那尔脱(Knight)⁽⁶⁾曾经扩展了赫里拉斯在氢原子问题上应用的变分——微扰法, 他们应用了100项的试探函数, 得到了非常正确的波函数的六级修正项和能量的13级修正值的近似: 其中二级修正值 $E^{(2)}$ 为 -4.3 eV , 而 $E^{(3)}$ 是 $+0.1 \text{ eV}$ 。如果将三级修正值考虑在内, 我们就可得到氢原子的基态能量为

$$E \approx -108.8 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} - 4.3 \text{ eV} + 0.1 \text{ eV} = -79.0 \text{ eV}$$

这与实验值 -79.0 eV 是符合的(误差在 0.1 eV 之内)。如果把13级修正值包括在内, 希耳和那尔脱得到的氢原子基态能量为 $-2.90372433 \left(\frac{e^2}{a_0} \right)$, 这与下一节将介绍的纯粹用变分法计算求得的 $-2.90372438 \left(\frac{e^2}{a_0} \right)$ 非常相似。

4. $\frac{1}{r_{ij}}$ 的展开式

$\frac{1}{r_{ij}}$ 的展开式(又称“单中心”或牛曼(Neumann)展开式),在量子化学中经常要用到,可推导如下:

设两个质点 i 和 j , 它们到原点的距离分别为 r_i 和 r_j , 而此两矢量之间的夹角为 γ , 两质点间的距离为 r_{ij} (见图 7-3), 因此

$$r_{ij} = \sqrt{r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \gamma} \quad (7-182)$$

令 $r_>$ 是 r_i 和 r_j 中较大的, $r_<$ 是两者中较小的, 则

$$r_{ij} = r_> \sqrt{1 + x^2 - 2x \cos \gamma} \quad (7-183)$$

其中 $x = \frac{r_<}{r_>}$. 现在我们来看 $\frac{1}{r_{ij}}$ 的展开式, 根据 (7-183) 式, 就有

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_>} \frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x \cos \gamma}} \quad (7-184)$$

上式右边除去 $1/r_>$ 这部分以外, 实际上是一个勒让德多项式 $P_l(\cos \gamma)$ 的母函数(见第六章

习题 6), 因此 (7-184) 式可以展开成一个勒让德多项式, 即

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_>} \frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x \cos \gamma}} = \frac{1}{r_>} \sum_l a_l P_l(\cos \gamma) \quad (7-185)$$

将 (7-185) 式两边平方各乘以 $\sin \gamma d\gamma$, 并从 $\gamma=0$ 到 $\gamma=\pi$ 对 γ 加以积分, 即

$$\int_0^\pi \frac{\sin \gamma d\gamma}{1 + x^2 - 2x \cos \gamma} = \sum_l a_l^2 \int_0^\pi P_l^2(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma \quad (7-186)$$

将上式进行积分换元, 令 $\cos \gamma = u$, 并且应用 (6-171) 式对 (7-186) 式右边进行积分, 即得

$$\frac{1}{x} \log \frac{(1+x)}{(1-x)} = \sum_l \frac{2}{2l+1} a_l^2 \quad (7-187)$$

已知

$$\log \left(\frac{1+x}{1-x} \right) = 2 \left[x + \frac{1}{3} x^3 + \frac{1}{5} x^5 + \frac{1}{7} x^7 + \dots \right]$$

所以

$$\frac{1}{x} \log \left(\frac{1+x}{1-x} \right) = \sum_l \frac{2}{2l+1} x^{2l} \quad (7-188)$$

因此, 对比 (7-188) 和 (7-187) 式就得到 $a_l = x^l$, 所以 $\frac{1}{r_{ij}}$ 用 $P_l(\cos \gamma)$ 来展开的式子就可写为

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_>} \sum_l x^l P_l(\cos \gamma) \quad (7-189)$$

现在我们将 $P_l(\cos \gamma)$ 表示成两个质点的 θ 和 ϕ 的函数, 若将它看作是 θ_i 和 ϕ_i 的函数, 我们就可以用正交函数 $P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{im\phi_i}$ 将 $P_l(\cos \gamma)$ 展开. 因为在任何旋转的情况下, 下列方程都将保持不变, 因此方程

$$\frac{1}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left(\sin \theta_i \frac{\partial P_l}{\partial \theta_i} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2 P_l}{\partial \phi_i^2} + l(l+1) P_l = 0 \quad (7-190)$$

的解就是 $P_l(\cos \gamma)$ 。上述方程的普遍解是函数 $P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{im\phi_i}$ 的线性组合, 所以我们就可将 $P_l(\cos \gamma)$ 表示为

$$P_l(\cos \gamma) = \sum_{m=-l}^{m=+l} A_{lm} P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{im\phi_i} \quad (7-191)$$

将 (7-191) 式两边各乘以 $P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i}$ 并加以积分在应用 (6-171) 式以后就得到

$$A_{lm} = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int P_l(\cos \gamma) P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i} d\tau \quad (7-192)$$

我们也可用 $P_l^{(k)}(\cos \gamma) e^{ik\phi}$ 来将 $P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i}$ 展开, 即

$$P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i} = \sum_{k=-l}^{k=+l} B_{lk} P_l^{(k)}(\cos \gamma) e^{ik\phi} \quad (7-193)$$

将 (7-193) 式两边乘以 $P_l^{(k)}(\cos \gamma) e^{-ik\phi}$, 并加以积分, 在应用 (6-171) 式以后就可得到

$$B_{lk} = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|k|)!}{(l+|k|)!} \int P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i} P_l^{(k)}(\cos \gamma) e^{-ik\phi} d\tau \quad (7-194)$$

对于 $\theta_i = \theta_j$, $\phi_i = \phi_j$, 即 $\gamma = 0$ 的情况, (7-193) 式必须满足, 因此

$$P_l^{(m)}(\cos \theta_j) e^{-im\phi_j} = \sum_{k=-l}^{k=+l} B_{lk} P_l^{(k)}(1) e^{ik\phi} = B_{l0} P_l^0(1) \quad (7-195)$$

因为当 $k \neq 0$ 时, $P_l^k(1) = 0$, 而 $P_l^0(1) = 1$, 而从 (7-194) 式得知当 $k = 0$ 时,

$$B_{l0} = \frac{2l+1}{4\pi} \int P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i} P_l(\cos \gamma) d\tau \quad (7-196)$$

所以

$$P_l^{(m)}(\cos \theta_j) e^{-im\phi_j} = \frac{2l+1}{4\pi} \int P_l^{(m)}(\cos \theta_i) e^{-im\phi_i} P_l(\cos \gamma) d\tau \quad (7-197)$$

将 (7-197) 式代入 (7-192) 式, 就得到

$$A_{lm} = \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{(m)}(\cos \theta_j) e^{-im\phi_j} \quad (7-198)$$

将 (7-198) 式代入 (7-191) 式, 再将得到的结果代入 (7-189) 式, 就得到

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l^{(m)}(\cos \theta_i) P_l^{(m)}(\cos \theta_j) e^{im(\phi_i - \phi_j)} \quad (7-199)$$

(7-199) 式也可写成如下的形式

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{2}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \Theta_{l,m}(\theta_i) \Theta_{l,m}(\theta_j) e^{im(\phi_i - \phi_j)} \quad (7-200)$$

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{l,m}(\theta_i, \phi_i) Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (7-201)$$

五、简并态的微扰理论

1. 简并态不能应用非简并态微扰理论的原因

如果未微扰体系的能级存在着简并的情况, 显然 (7-128)、(7-140) 和 (7-146) 式中将出现分母为零的项, 因此这些公式都不能成立, 为什么会如此呢? 因为在前一节我们曾假定有微扰时的波函数 ψ_k 与未微扰时的波函数 $\psi_k^{(0)}$ 相差很小, 因而可把 ψ_k 展开如下:

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots \quad (7-202)$$

上式中 $\psi_k^{(0)}$ 是零级哈密顿算符 $H^{(0)}$ 的本征函数, 它与 $E_k^{(0)}$ 相应, 即

$$H^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \quad (7-203)$$

由于在非简并态的情况中, 对于每个本征值 $E_k^{(0)}$ 只有一个确定的波函数 $\psi_k^{(0)}$ 与之相当, 因此在 (7-202) 式中的第一项是完全确定的。但当存在简并时, 则相当于一个本征值 $E_k^{(0)}$ 就不止有一个波函数, 如果是 n 重简并, 则就有 n 个波函数与 $E_k^{(0)}$ 相当, 它们都能满足 (7-203) 式, 因此当存在简并时, 展开式 (7-202) 式中的第一项就变得不确定了。因为我们很难确定 n 个波函数中何者可以作为所要求的零级近似波函数。因此在简并的微扰理论中, 必须确定合乎我们要求的零级近似波函数, 为此先来研究当微扰存在时, 能量 E_k 具有怎样的性质。当存在微扰时, 一般地说, 能级发生分裂, 使简并可能全部或部分地消除, 即

$$E_k^{(0)} \longrightarrow \begin{cases} E_{k_1} \\ E_{k_2} \\ \vdots \\ E_{k_n} \end{cases}$$

当所有的 $E_{k_j} (j=1, 2, \dots, n)$ 都不相等时, 简并就全部消除了。当其中有若干个相等时, 简并只是部分地消除, 设和 $E_{k_i} (i=1, 2, \dots, n)$ 相当的波函数是 $\psi_{k_i} (j=1, 2, \dots, n)$, 现在要问当微扰消失时, $E_k^{(0)}$ 与怎样的波函数相当。此时, 我们当然不能说 $\psi_{k_j} \rightarrow \psi_{k_j}^{(0)}$, 因为和零级本征值 $E_k^{(0)}$ 相当的本征函数是很多的。根据态的迭加原理, $\psi_{k_j}^{(0)} (j=1, 2, \dots, n)$ 的任意线性组合也应是 $E_k^{(0)}$ 相当的波函数, 所以我们可以从这些可能的零级近似波函数中求得合乎要求的正确的零级波函数。

所以在处理简并体系时, 首先就是要决定微扰消失时微扰波函数所要化成的未微扰波函数集合。这样就需要计算出使原来选择的波函数化为正确的零级近似波函数中的线性变换中的系数, 即

$$\varphi_{k_j}^{(0)} = \sum_{k_i}^n c_{ji} \psi_{k_i}^{(0)} \quad 1 \leq j \leq n \quad (7-204)$$

式中的 c_{ji} 就是系数。显然 c_{ji} 确定后, $\psi_{k_j}^{(0)}$ 自然就可确定。

2. 简并态的微扰理论

为了避免引起混淆, 我们经常将 (7-204) 式中的下标 k 省略掉, 同时将 c_{ji} 写成 c_i , 但必须记住我们所考虑的是第 k 个简并能级。这样, (7-204) 式就可写成

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_i^n c_i \psi_i^{(0)} \quad 1 \leq j \leq n \quad (7-205)$$

对于 n 重简并能级的微扰理论的处理和前面讲过的非简并态处理相似, 根据 (7-108) 和 (7-109) 式就有

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots \quad j=1, 2, \dots, n \quad (7-206)$$

$$E_j = E_j^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots \quad j=1, 2, \dots, n \quad (7-207)$$

根据上面所讲的未微扰波函数 $\psi_j^{(0)}$ 应该换成 $\varphi_j^{(0)}$, 同时由于是简并态的情况, 未微扰的各个简并态的能级都应当相等, 即

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = E_3^{(0)} = \dots = E_n^{(0)} \quad (7-208)$$

因此(7-206)和(7-207)式可写成

$$\psi_j = \varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots \quad j=1, 2, \dots, n \quad (7-209)$$

$$E_j = E_n^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots \quad j=1, 2, \dots, n \quad (7-210)$$

将上述(7-209)和(7-210)式代入(7-100)式, 就得到

$$\begin{aligned} & (H^{(0)} + \lambda H') (\varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots) \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_j^{(1)} + \lambda^2 E_j^{(2)} + \dots) (\varphi_j^{(0)} + \lambda \psi_j^{(1)} + \lambda^2 \psi_j^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (7-211)$$

使(7-211)式两边 λ^0 的系数相等, 就可得到

$$H^{(0)} \varphi_j^{(0)} = E_n^{(0)} \varphi_j^{(0)}$$

即

$$H^{(0)} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)} = E_n^{(0)} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)} \quad (7-212)$$

由(7-202)和(7-208)式来看, (7-212)式并没有提供任何新的情况, 令(7-211)式两边的 λ^1 的系数相等, 就可得到

$$\begin{aligned} & H' \varphi_j^{(0)} + H^{(0)} \psi_j^{(1)} = E_n^{(0)} \psi_j^{(1)} + E_j^{(1)} \varphi_j^{(0)} \\ & (E_n^{(0)} - H^{(0)}) \psi_j^{(1)} = \sum_{i=1}^n c_i (H' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (7-213)$$

和前面非简并态时的情况一样, 我们将上式中的 $\psi_j^{(1)}$ 用未微扰的波函数系展开并代入(7-213)式, 即

$$\psi_j^{(1)} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \quad (7-214)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - H^{(0)}) \psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i (H' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \quad (7-215)$$

上式左边是对所有的未微扰态求和, 右边是对我们所处理的对应于 n 重简并性能级的 n 个未微扰态求和应用(7-203)式就可得到

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \psi_k^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i (H' - E_j^{(1)}) \psi_i^{(0)} \quad (7-216)$$

在上式两边乘上 $\psi_m^{(0)*}$ 并积分, 则上式就可写成

$$\sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau = \sum_{i=1}^n c_i \left(\int \psi_m^{(0)*} H' \psi_i^{(0)} d\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \right) \quad (7-217)$$

(7-217)式中的 m 对应于 n 重简并性能级中的一个态, 即 $1 \leq m \leq n$ 。将左边的求和拆成如下的两个求和号

$$\sum_{k=1}^n a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau + \sum_{k=n+1}^{\infty} a_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d\tau \quad (7-218)$$

对于 $1 \leq k \leq n$, 则 $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$, 所以第一项的求和等于零。再来看第二项, 其中的 $k > n$, $1 \leq m \leq n$, 但 $\psi_k^{(0)}$ 和 $\psi_m^{(0)}$ 都是对应于一个厄米算符(未微扰哈密顿函数)的不同本征值的本征函数。当然这些波函数是正交的, 因此第二项也等于零。(7-217)式就可写成

$$\sum_{i=1}^n \left[\int \psi_m^{(0)*} H' \psi_i^{(0)} d\tau - E_j^{(1)} \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \right] c_i = 0 \quad m=1, 2, \dots, n \quad (7-219)$$

若引进符号

$$\begin{aligned} H'_{mi} &\equiv \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_i^{(0)} d\tau \\ S_{mi} &\equiv \int \psi_m^{(0)*} \psi_i^{(0)} d\tau \end{aligned} \quad (7-220)$$

对于重迭积分 S_{mi} , 其中的 $1 \leq m \leq n$, $1 \leq i \leq n$ 。我们总是可以通过适当的选择(通常称为希密脱(Shmidt)正交化方法, 见本节最后的附注), 使相应于一个本征值的本征函数(简并态)互相正交, 因此

$$S_{mi} = \delta_{mi} \quad (7-221)$$

于是(7-219)式可写成

$$\sum_{i=1}^n [H'_{mi} - E_j^{(1)} \delta_{mi}] c_i = 0 \quad m=1, 2, \dots, n \quad (7-222)$$

这是一个具有 n 个未知数 $c_1 c_2 \dots c_n$ 的齐次线性联立方程。从行列式一节讨论中得知, 上述联立方程只有在它的系数行列式等于零时才有非零解, 即

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} & H'_{13} & \dots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} & H'_{23} & \dots & H'_{2n} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} - E_j^{(1)} & \dots & H'_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & H'_{n3} & \dots & H'_{nn} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-223)$$

这就是久期方程。(7-223)式有时也用下列表示法

$$\det | H'_{mi} - \delta_{mi} E_j^{(1)} | = 0 \quad (7-224)$$

如果令 $n=1$, 则(7-224)式就化为(7-121)式, 即非简并态的能量的一级修正值公式。(7-224)式是一个 $E_j^{(1)}$ 的 n 次的代数方程, 它有 $E_1^{(1)} E_2^{(1)} \dots E_n^{(1)}$ 等 n 个根。它们都是 n 重简并的未微扰的能量的一级修正值, 所以要求出简并态能量的一级修正值只要解久期方程(7-223)式。当 H' 是厄米算符时, 可以证明它的 n 个根都是实根。根据(7-224)式解是否有重根, 可以有下列两种情况:

(i) 当 n 个根各不相等时, 则所有的 $E_j^{(1)}$ ($j=1, 2, \dots, n$) 都不相等, 所以共有 n 个值, 因此在微扰作用下, 原来的一个未微扰能级 $E_k^{(0)}$ 就分裂为 n 个非简并的能级, 即变成了 $E_k^{(0)} + E_j^{(1)}$ ($j=1, 2, \dots, n$), 这时简并就全部取消。

(ii) 当 n 个根中有重根时, 在微扰作用下, 简并就没有被完全取消。

当确定了 n 个一级能量修正值以后, 我们再从(7-219)式来确定正确的零级波函数的未知系数 c_i 。由于(7-221)式的成立, (7-219)式可以写成

$$\begin{aligned} (H'_{11} - E_j^{(1)}) c_1 + H'_{12} c_2 + \dots + H'_{1n} c_n &= 0 \\ H'_{21} c_1 + (H'_{22} - E_j^{(1)}) c_2 + \dots + H'_{2n} c_n &= 0 \\ \dots\dots\dots &= 0 \\ H'_{n1} c_1 + H'_{n2} c_2 + \dots + (H'_{nn} - E_j^{(1)}) c_n &= 0 \end{aligned} \quad (7-225)$$

把前面得到的 $E_j^{(1)}$ 的值代入上式, 然后再加上归一化条件, 即

即

就可求出 c_1, c_2, \dots, c_n 。从而可以确定正确的零级波函数。对于每个根 $E_j^{(1)} (j=1, 2, \dots, n)$ ，我们都可得到一组不同的系数 c_1, c_2, \dots, c_n 。

应用与前面非简并态微扰理论同样的步骤, 我们就可得到正确的零级波函数的一级修正项和能量的二级修正值, 而一级修正波函数前面的系数为

除掉在积分中必须应用正确的零级波函数这一点以外,上式和前面非简并态的(7-124)式完全相同,求出 $a_k^{(1)}$ 后就可根据(7-214)式得到波函数的一级校正项 $\psi_k^{(1)}$ 。这里我们略去了 $k \leq n$ 的 a_k 公式⁽⁷⁾。能量的二级修正值为

除掉在积分中应用的是正确的零级波函数以外, 上式和非简并态能量的二级修正值公式即 (7-140) 式完全相同。

从前面的讨论中可以看出, 对于一个具有高简并度的未微扰能级, 如果用简并态的微扰理论来研究时得到的久期方程 (7-223) 式就将变得非常难于求解。但是如果所有的久期行列式中的非对角元素都等于零, 则问题就可简化。即

从(7-229)式就可得到

现在我们来求这种情况下的正确的零级波函数。假定 (7-223) 式中的各个根都是不相等的, 当将 $E_1^{(1)} = H'_{11}$ 代入 (7-225) 式时, 就可得到

• 177 •

因为我们假定各个根都是不相等的。因此上式中的 $(H'_{22} - H'_{11}) \cdots (H'_{nn} - H'_{11})$ 都不等于零, 从 (7-231) 式就有

$$c_2 = 0, c_3 = 0, c_4 = 0, \cdots, c_n = 0 \quad (7-232)$$

由 (7-226) 式可以得到 $c_1 = 1$, 所以相应于一级微的能量修正值 H'_{11} 的正确零级波函数 (见 (7-205) 式) 为

$$\varphi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)} \quad (7-233)$$

用同样的方法就可得到

$$\varphi_2^{(0)} = \psi_2^{(0)}, \varphi_3^{(0)} = \psi_3^{(0)}, \varphi_4^{(0)} = \psi_4^{(0)}, \cdots, \varphi_n^{(0)} = \psi_n^{(0)} \quad (7-234)$$

因此只要久期行列式是对角线型的, 那末原先对于一定的微扰项 H' 所选择的波函数 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \cdots, \psi_n^{(0)}$ 就是正确的零级波函数。反之亦然, 即只要原先选择的函数是正确的零级波函数, 则久期行列式就是对角线型的。这个结论也是显而易见的, 因为从 $\varphi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)}$ 就可得出在

$$\varphi_1^{(0)} = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i^{(0)} \quad (7-205)$$

中 $c_1 = 1, c_2 = c_3 = \cdots = c_n = 0$, 因此对于 $j=1$ 联立方程 (7-225) 式就变成

$$\begin{aligned} H'_{11} - E_1^{(1)} &= 0 \\ H'_{21} &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ H'_{n1} &= 0 \end{aligned} \quad (7-235)$$

由此得知, 除 $H'_{11} = E_1^{(1)}$ 以外, $H'_{21} \cdots H'_{n1}$ 都等于零。再从其它的 $\varphi_j^{(0)}$ 出发, 用同样的方法可以证明, 对于 $i \neq m, H'_{im} = 0$ 。因此应用正确的零级波函数, 就可使久期行列式成为对角线型同时从 $H'_{11} = E_1^{(1)} \cdots H'_{nn} = E_n^{(1)}$ 得知只要我们选择的波函数就是正确的零级波函数, 那末简并态的能量一级修正值就和非简并态的一级修正值 (7-121) 式有同样的形式即

$$E_j^{(1)} = \int \varphi_j^{(0)*} H' \varphi_j^{(0)} d\tau \quad (7-236)$$

我们经常还会遇到一些不是对角线型但却是方框对角线型的久期行列式, 例如

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{33} - E_j^{(1)} & H'_{34} \\ 0 & 0 & H'_{43} & H'_{44} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-237)$$

久期方程 (7-237) 式又可写成

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H'_{33} - E_j^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{43} & H'_{44} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-238)$$

此方程的根可以从下列二个行列式求得, 即

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_j^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-239)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{33} - E_j^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{43} & H'_{44} - E_j^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-240)$$

设(7-239)式的根为 $E_1^{(1)}$ 和 $E_2^{(1)}$, (7-240)式的根为 $E_3^{(1)}$ 和 $E_4^{(1)}$ 。将 $E_1^{(1)}$ 代入(7-225)式, 就得到

$$\left. \begin{aligned} (H'_{11} - E_1^{(1)})c_1 + H'_{12}c_2 &= 0 \\ H'_{21}c_1 + (H'_{22} - E_1^{(1)})c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7-241)$$

$$\left. \begin{aligned} (H'_{33} - E_1^{(1)})c_3 + H'_{34}c_4 &= 0 \\ H'_{43}c_3 + (H'_{44} - E_1^{(1)})c_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7-242)$$

因为 $E_1^{(1)}$ 是(7-239)式的根, 所以(7-241)式方程组的系数所组成的行列式就等于零, 而 c_1 和 c_2 就有非零解。

由于假定久期行列式的根都不相同, 因此 $E_1^{(1)}$ 就不是(7-240)式的根, 而(7-242)式只有零解, 即 $c_3 = c_4 = 0$ 。这样正确的零级波函数 $\varphi_1^{(0)}$ 就可写成

$$\varphi_1^{(0)} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}$$

用同样的方法可以证明, $\varphi_2^{(0)}$ 也是 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 的线性组合, 而 $\varphi_3^{(0)}$ 和 $\varphi_4^{(0)}$ 每个都是 $\psi_3^{(0)}$ 和 $\psi_4^{(0)}$ 的线性组合。

从以上讨论得知, 当久期方程是方框对角线型时, 它就可拆成二个或更多个小的久期方程, 而联立方程组(7-225)式也可拆成二个或更多个较小的联立方程组。

如果情况恰好和上述的相反, 即对于一个四重简并的未微扰能级, 我们已经知道 $\varphi_1^{(0)}$ 和 $\varphi_2^{(0)}$ 每个都只是 $\psi_1^{(0)}$ 和 $\psi_2^{(0)}$ 的线性组合, $\varphi_3^{(0)}$ 和 $\varphi_4^{(0)}$ 每个都只是 $\psi_3^{(0)}$ 和 $\psi_4^{(0)}$ 的线性组合, 则我们将得到二个 2×2 的久期行列式, 而不是一个 4×4 的久期行列式。这一推论也是很容易证明的, 因为从(7-205)式就可得到

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=1}^2 c_i \psi_i^{(0)} \quad j=1, 2$$

$$\varphi_j^{(0)} = \sum_{i=3}^4 c_i \psi_i^{(0)} \quad j=3, 4$$

显然, 由此而得到的将是二个 2×2 的久期行列式。

那末怎样进行正确的零级波函数的选择来使久期方程化简呢?

假定有一个算符 F 它与 H^0 和 H' 都能对易, 于是我们就可选择 F 的本征函数作为未微扰函数。由于 F 与 H' 可以对易, 因此它们就有公共的本征函数, 若 ψ_i 和 ψ_j 分别属于 F 的不同本征值, 则这样的选择就将使 H'_{ij} 等于零。关于这一点是基于下面一条有关矩阵元的定理。

设 F 是厄米算符, ψ_i 是它的本征函数, λ_i 是它的本征值, 即

$$F\psi_i = \lambda_i\psi_i \quad (7-243)$$

若 G 与 F 是可对易的, 则

$$G_{ij} = \int \psi_i^* G \psi_j d\tau = 0 \quad \text{对于 } \lambda_i \neq \lambda_j \quad (7-244)$$

证明:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* G \psi_j d\tau &= \frac{1}{\lambda_j} \int \psi_i^* G \lambda_j \psi_j d\tau \\ G_{ij} &= \frac{1}{\lambda_j} \int \psi_i^* G F \psi_j d\tau = \frac{1}{\lambda_j} \int \psi_i^* F G \psi_j d\tau \end{aligned}$$

$$\lambda_j G_{ij} = \langle \psi_i | F | G \psi_j \rangle$$

应用厄米算符 F 的性质就可得到

$$\lambda_j G_{ij} = \langle G \psi_j | F | \psi_i \rangle^*$$

应用(7-243)式并根据 F 的本征值都为实数, 就可得到

$$\lambda_j G_{ij} = \lambda_i \langle G \psi_j | \psi_i \rangle^*$$

$$\lambda_j G_{ij} = \lambda_i \langle \psi_i | G \psi_j \rangle = \lambda_i G_{ij}$$

$$G_{ij}(\lambda_j - \lambda_i) = 0 \quad G_{ii} = 0$$

因此, 假定我们选择 F 的本征函数 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_n^{(0)}$ 作为未微扰函数, 而 F 对于这些本征函数都有着不同的本征值(非简并态的情况), 则将得到对角线型的久期行列式。如果 F 的某些本征值是相同的, 我们将得到方框对角线型而不是对角线型行列式。通常正确的零级波函数将是这些对应于相同 F 的本征值的未微扰函数的线性组合。

4. 氢原子的史塔克效应

现在我们用简并态的微扰理论来研究氢原子光谱线在电场中分裂的现象——史塔克效应。

当外场不存在时, 氢原子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (7-245)$$

在外电场作用下, 氢原子中的电子获得了附加的势能。假定电场是强度为 ε 的沿 z 轴方向的均匀电场, 因为一般的外加电场的强度约为 $10^4 \sim 10^5$ 伏/厘米, 这个强度远小于原子核在原子范围内所产生的电场强度 $\varepsilon_{\text{H}} (\varepsilon_{\text{H}} \approx \frac{e}{a_0^2} \approx 10^8 \text{ 伏/厘米})$ 。因此可将外加电场的影响看作为微扰, 若将无外场时电子的位置取作 z 坐标的原点, 则微扰项就可写为

$$H' = -e\varepsilon z \quad (7-246)$$

由于氢原子的基态($n=1$)是非简并的, 应用非简并态的微扰理论可以计算它在电场存在时能量的修正值, 但是它不会因为电场存在而发生分裂, 因此这种单纯的能级位移而并不分裂的现象, 对我们所要研究的光谱线的分裂现象来说, 不发生什么作用。我们现在来研究 $n=2$ 的情况, 从(6-289)式得知, 当类氢离子或氢原子的主量子数为 n 时, 它能量的简并度为 n^2 , 即相应于 $E_2^{(0)} = \frac{-2\pi^2 me^4}{4\hbar^2} = -\frac{Rhc}{4}$ 时共有 4 个波函数。现在要问是否就可以将这 4 个波函数选择作为未微扰的函数呢? 从前面讨论中得知, 如果能选择一个与 H^0 和 H' 都可对易的算符的本征函数作为未微扰函数, 就可使久期方程简化。因为 $L_z = xp_y - yp_x$, 显然它是与 H' 对易的, 而氢原子的 $2s$, $2p_0$, $2p_1$ 和 $2p_{-1}$ 轨道也是 L_z 的本征函数。我们就可以选 $2s$, $2p_0$, $2p_1$ 和 $2p_{-1}$ 作为未微扰函数, 这四个波函数的角量子数 l 和磁量子数 m 分别为 $(0, 0)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$ 和 $(1, -1)$, 如果以 $\psi_1^{(0)}$, $\psi_2^{(0)}$, $\psi_3^{(0)}$, $\psi_4^{(0)}$ 来表示, 根据(7-244)式就有 $H_{ij} = 0$, 若 $\psi_i \neq \psi_j$, 也就是说, 不同 m 的波函数与 H' 所组成的矩阵元 H_{ij} 都将等于零。因此只有 H_{12} , H_{21} , H_{11} , H_{22} , H_{33} , H_{44} 这些矩阵元存在, 其它都等于零。

但是上述这些矩阵元有些也是等于零的, 我们可以从宇称性的角度来考虑, 因为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^{(0)} &= \psi_{200}(r, \theta, \phi) = R_{2,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \phi) \\ \psi_2^{(0)} &= \psi_{210}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \phi) \\ \psi_3^{(0)} &= \psi_{211}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1,1}(\theta, \phi) \\ \psi_4^{(0)} &= \psi_{21-1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1-1}(\theta, \phi) \end{aligned} \right\} \quad (7-247)$$

它们的宇称性就是由其中的球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的宇称性所决定, 而 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的宇称性只决定于 l , 因此 l 是奇数, ψ 就是奇宇称, l 是偶数, ψ 就是偶宇称。由于微扰项 H' 是奇函数, 所以只有那些具有相反宇称性的未微扰函数与 H' 所组成的矩阵元才不等于零, 否则, 当两个具有宇称性相同的函数相乘时总是得到偶函数, 而偶函数与微扰项的奇函数相乘就得到了奇函数。由于被积函数是奇函数, 矩阵元将等于零(见(6-210)式)。所以在 H_{12} , H_{21} , H_{11} , H_{22} , H_{33} , H_{44} 六个矩阵元中, 只有头两个矩阵元需要考虑, 即 H_{12} 和 H_{21} , 其它将都等于零。

现在我们来计算积分 H_{12} 和 H_{21} , 在计算中必须将 z 换成 $r \cos \theta$, 从表 6-3 得知

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^{(0)} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/a_0} \\ \psi_2^{(0)} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-r/a_0} \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (7-248)$$

$$\text{所以 } H_{12} = H_{21} = \int \psi_1^{(0)} H' \psi_2^{(0)} d\tau = \frac{e\mathcal{E}}{32\pi a_0^4} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/a_0} r^4 \cos^2 \theta \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\text{因为 } \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{4}{3} \pi$$

$$\int_0^\infty e^{-r/a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^4 dr = 2(4!) a_0^5 - \frac{1}{a_0} (5!) a_0^6 = -3(4!) a_0^5$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{e\mathcal{E}}{32\pi a_0^4} \times (-3(4!) a_0^5) \times \frac{4}{3} \pi = -3e\mathcal{E}a_0$$

将 H_{12} 和 H_{21} 以及其它 H_{ij} 的值(都等于零)代入(7-223)式就得到

$$\begin{vmatrix} -E & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & -E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (7-249)$$

$$\text{即 } E^2(E - 3e\mathcal{E}a_0)(E + 3e\mathcal{E}a_0) = 0$$

显然上式的根为

$$E_1 = -3e\mathcal{E}a_0$$

$$E_2 = 3e\mathcal{E}a_0$$

$$E_3 = E_4 = 0$$

现在来求零级近似波函数, 首先要求出 $\varphi^{(0)} = \sum_{i=1}^4 c_i \psi_i^{(0)}$ 中的 c_i , 为此可以如此进行:

(1) 将 $E_1 = -3e\mathcal{E}a_0$ 代入(7-222)式

就得到

$$c_1 = c_2 \quad c_3 = c_4 = 0$$

所以零级近似波函数

$$\varphi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} + \psi_{210})$$

其中的 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 是归一化因子。

(2) 将 $E_2 = 3e\epsilon a_0$ 代入 (7-222) 式

就得到

$$c_1 = -c_2 \quad c_3 = c_4 = 0$$

所以零级近似波函数

$$\varphi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{200} - \psi_{210})$$

(3) 将 $E_3 = 0$ 代入 (7-222) 式

就得到

$$c_1 = c_2 = 0 \quad c_3 \neq 0 \quad c_4 = 0$$

所以零级近似波函数

$$\varphi_3^{(0)} = \psi_{211}$$

(4) 将 $E_4 = 0$ 代入 (7-222) 式

就得到

$$c_1 = c_2 = c_3 = 0 \quad c_4 \neq 0$$

所以零级近似波函数

$$\varphi_4^{(0)} = \psi_{21-1}$$

最后这两个重根和双重简并相应。由以上讨论得知, 在外加电场存在时, 简并只是部分消除。因此考虑了一级修正后的能量将是

$$\left. \begin{aligned} E_I &= E_2^{(0)} + E_1 = -\frac{Rhc}{4} - 3a_0e\epsilon \\ E_{II} &= E_2^{(0)} + E_2 = -\frac{Rhc}{4} + 3a_0e\epsilon \\ E_{III} &= E_{IV} = E_2^0 = -\frac{Rhc}{4} \quad (\text{双重简并}) \end{aligned} \right\} \quad (7-250)$$

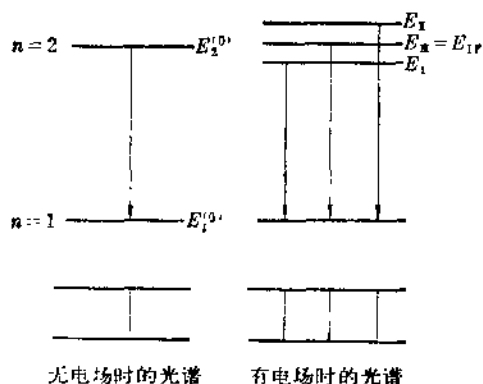


图 7-4

图 7-4 说明了氢原子光谱在电场中分裂的原因, 因为无电场时 $n=2$ 的能级 $E_2^{(0)}$ 是四重简并的, 因此只有一条光谱线, 当外加电场时, $E_2^{(0)}$ 能级被电场分裂为三个能级, 因此就出现了三条谱线。

5. 氦原子的第一激发态

氦原子的最低(第一)激发态在未微扰时的能量应当是以 $n_1=1, n_2=2$ 或 $n_1=2, n_2=1$ 代入 (7-165) 式而求得, 即

$$E^{(0)} = -\frac{5Z^2}{8} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) \quad (7-251)$$

根据 (7-161) 式氦原子的未微扰波函数将是两个电子波函数的乘积, 当氦原子处于第一激发态时, 一个电子在 $n=1$ 的态, 另一个电子则在 $n=2$ 的态, 由于 $n=2$ 的能级是四重简并的,

即相应于一个 $2s$ 和三个 $2p$ 态 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$), 因此氦原子的第一激发态的未微扰能级是八重简并的, 它的八个未微扰的波函数为

$$\begin{aligned}\psi_1^{(0)} &= 1s(1)2s(2) & \psi_5^{(0)} &= 1s(1)2p_y(2) \\ \psi_2^{(0)} &= 2s(1)1s(2) & \psi_6^{(0)} &= 2p_y(1)1s(2) \\ \psi_3^{(0)} &= 1s(1)2p_x(2) & \psi_7^{(0)} &= 1s(1)2p_z(2) \\ \psi_4^{(0)} &= 2p_x(1)1s(2) & \psi_8^{(0)} &= 2p_z(1)1s(2)\end{aligned}\quad (7-252)$$

(7-252) 式中, $1s(1)2s(2)$ 表示第一个电子的类氢离子的 $1s$ 波函数与第二个电子的类氢离子的 $2s$ 波函数的乘积, 其它各项的意义可以此类推。如果类氢离子波函数都用实数形式表示, 我们就可将它们写成

$$\left. \begin{aligned}\psi_1^{(0)} &= \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \cdot \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0} \right) e^{-Zr_2/2a_0} \\ &\dots\dots\dots \\ \psi_8^{(0)} &= \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r_1 e^{-Zr_1/2a_0} \cos \theta_1 \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}\end{aligned} \right\} \quad (7-253)$$

由于这是一个简并态的问题, 因此必须处理久期方程。为此, $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_8^{(0)}$ 必须是正交归一的, 这一点只要应用类氢离子轨道的正交归一性质就不难证明, 例如:

$$\begin{aligned}\int \psi_1^{(0)*} \psi_1^{(0)} d\tau &= \iint 1s(1)^* 2s(2)^* 1s(1) 2s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int |1s(1)|^2 d\tau_1 \int |2s(2)|^2 d\tau_2 = 1 \cdot 1 = 1\end{aligned}\quad (7-254)$$

$$\int \psi_1^{(0)*} \psi_3^{(0)} d\tau = \int |1s(1)|^2 d\tau_1 \int 2p_x(2)^* 2p_x(2) d\tau_2 = 1 \cdot 0 = 0 \quad (7-255)$$

久期行列式是八阶的行列式, 包含着 $8^2=64$ 个元素。 H' 是厄米算符, 所以 $H'_{ij} = (H'_{ji})^*$, 由于 H' 和 $\psi_1^{(0)} \dots \psi_8^{(0)}$ 都是实数, 因此就有 $(H'_{ji})^* = H'_{ji}$, 所以 $H'_{ij} = H'_{ji}$ 。因为久期行列式对于主对角线是对称的, 因此只需要计算将近一半的 H'_{ij} 积分。

现在我们应用宇称性就可证明大部分积分 H'_{ij} 都将等于零。先来考虑 H'_{13}

$$H'_{13} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1) 2p_x(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (7-256)$$

现在我们来上述积分中的被积函数是偶函数还是奇函数。对于一个 s 轨道来说, 因为它只是由 $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ 所决定, 因此它是偶函数, 而 $2p_x(2)$ 却是一个 x_2 的奇函数, 由于 $r_{12} = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2]^{1/2}$, 所以当六个坐标全部变换时, $(x_1 \rightarrow -x_1, x_2 \rightarrow -x_2, \dots) r_{12}$ 将不变, 因此 r_{12} 是一个偶函数, 所以 H'_{13} 中的整个被积函数是个奇函数, 根据 (6-211) 式即得 $H'_{13} = 0$ 。用同样理由可以证明

$$H'_{14} = H'_{15} = H'_{16} = H'_{17} = H'_{18} = 0 \quad \text{和} \quad H'_{23} = H'_{24} = H'_{25} = H'_{26} = H'_{27} = H'_{28} = 0$$

现在再来考虑 H'_{35}

$$H'_{35} = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1) 2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1) 2p_y(2) dx_1 \dots dz_2 \quad (7-257)$$

当 $x_1 \rightarrow -x_1$, $x_2 \rightarrow -x_2$ 时, r_{12} 仍旧不变, $1s(1)$ 和 $2p_y(2)$ 也将不变, 只有 $2p_x(2)$ 将变成负的 $2p_x(2)$ 。因此根据 (6-213) 式, $H'_{35} = 0$ 。用同样方法可证明

$$H'_{36} = H'_{37} = H'_{38} = 0 \quad \text{和} \quad H'_{45} = H'_{46} = H'_{47} = H'_{48} = 0,$$

当考虑进行变换 $y_1 \rightarrow -y_1$, $y_2 \rightarrow -y_2$ 时, 就可证明 $H'_{57} = H'_{58} = H'_{67} = H'_{68} = 0$ 。因此久期方程可写成

$$\begin{vmatrix} b_{11} & H'_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H'_{12} & b_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} & H'_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{34} & b_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{55} & H'_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{56} & b_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{77} & H'_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{78} & b_{88} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-258)$$

其中 $b_{ii} = H'_{ii} - E^{(1)}$ $i = 1, 2, \dots, 8$

(7-258) 式是一个方框式的行列式, 并且可以拆成四个二阶行列式。从这些二阶行列式求得的根我们就可以得到正确的零级波函数为

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(0)} &= c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)} & \varphi_2^{(0)} &= c'_1 \psi_1^{(0)} + c'_2 \psi_2^{(0)} \\ \varphi_3^{(0)} &= c_3 \psi_3^{(0)} + c_4 \psi_4^{(0)} & \varphi_4^{(0)} &= c'_3 \psi_3^{(0)} + c'_4 \psi_4^{(0)} \\ \varphi_5^{(0)} &= c_5 \psi_5^{(0)} + c_6 \psi_6^{(0)} & \varphi_6^{(0)} &= c'_5 \psi_5^{(0)} + c'_6 \psi_6^{(0)} \\ \varphi_7^{(0)} &= c_7 \psi_7^{(0)} + c_8 \psi_8^{(0)} & \varphi_8^{(0)} &= c'_7 \psi_7^{(0)} + c'_8 \psi_8^{(0)} \end{aligned} \quad (7-259)$$

其中 c_1, c_2, \dots, c_8 相应于每个二阶行列式的一个根, 而 c'_1, c'_2, \dots, c'_8 则相应于每个行列式的第二个根。第一个二阶行列式为

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{12} & H'_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-260)$$

现在来求 H'_{11} 和 H'_{22}

$$\begin{aligned} H'_{11} &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1) 2s(2) dx_1 \dots dz_2 \\ H'_{11} &= \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

必须指出 $H'_{11} = H'_{22}$, 因为

$$H'_{22} = \iint [1s(2)]^2 [2s(1)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

由于积分的变量都是人为指定的, 因此我们可以给以任何符号来表示。假如我们重新指定 H'_{22} 中的积分变量, 令 x_1 和 x_2 交换, y_1 和 y_2 交换, z_1 和 z_2 交换, 这样交换的结果, r_{12} 将不变, 而 H'_{22} 就可写成

$$H'_{22} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = H'_{11} \quad (7-261)$$

同样理由可以证明

$$H'_{33} = H'_{44}, \quad H'_{55} = H'_{66}, \quad H'_{77} = H'_{88}$$

H'_{11} 等于一个具有概率密度函数 $[1s]^2$ 的电子与一个具有概率密度函数 $[2s]^2$ 的电子之间相斥的静电能, 因此通常称为库仑积分, 常用符号 J_{1s2s} 来表示, 即

$$H'_{11} = J_{1s2s} = \iint [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-262)$$

积分 H'_{12} 可用符号 K_{1s2s} 来表示:

$$H'_{12} = K_{1s2s} = \iint 1s(1) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2s(1) 1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-263)$$

由于在 e^2/r_{12} 两边函数的不同之处仅在于把电子 1 和电子 2 交换一下, 所以 K_{1s2s} 称为交换积分。

当用 J_{1s2s} 和 K_{1s2s} 等表示 (7-260) 式时, 就得到

$$\begin{vmatrix} J_{1s2s} - E^{(1)} & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & J_{1s2s} - E^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-264)$$

$$[J_{1s2s} - E^{(1)}]^2 = [K_{1s2s}]^2$$

$$E_1^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s} \quad E_2^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s} \quad (7-265)$$

现在来求相应于久期方程这两个根的正确零级波函数的系数。

将 (7-265) 式中的 $E^{(1)}$ 以及 (7-262) 和 (7-263) 式代入 (7-225) 式, 就得到

$$-K_{1s2s}c_1 + K_{1s2s}c_2 = 0$$

$$K_{1s2s}c_1 - K_{1s2s}c_2 = 0$$

因此 $c_1 = c_2$, 应用归一化的方法, 即

$$\int |\varphi_j^{(0)}|^2 d\tau = \int [c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}]^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (7-266)$$

因此相应于 $E_1^{(1)}$ 的零级波函数为

$$\varphi_1^{(0)} = 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)}) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \quad (7-267)$$

用同样方法我们可以求得相应于 $E_2^{(1)}$ 的零级波函数

$$\varphi_2^{(0)} = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \quad (7-268)$$

从 (7-258) 式可以看出, 还有三个二阶行列式要处理, 它们是:

$$\begin{vmatrix} H'_{33} - E^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{34} & H'_{33} - E^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-269)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{55} - E^{(1)} & H'_{56} \\ H'_{56} & H'_{55} - E^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-270)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{77} - E^{(1)} & H'_{78} \\ H'_{78} & H'_{77} - E^{(2)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-271)$$

先来看 H'_{33} 、 H'_{55} 和 H'_{77} 这些积分:

$$\begin{aligned}
H'_{33} &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_x(2) dx_1 \cdots dz_2 \\
H'_{55} &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_y(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_y(2) dx_1 \cdots dz_2 \\
H'_{77} &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_z(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2p_z(2) dx_1 \cdots dz_2
\end{aligned} \quad (7-272)$$

如果我们将 H'_{33} 中的积分变量重新指定, 将 $x_2 \rightarrow y_2$, $y_2 \rightarrow x_2$, $x_1 \rightarrow y_1$, $y_1 \rightarrow x_1$, 则 r_{12} 将不受影响, 但 H'_{33} 就变换成 H'_{55} 。用同样方法可以证明 H'_{77} 与这两个积分相等, 如果用 J_{1s2p} 来表示这些库仑积分, 即

$$H'_{33} = H'_{55} = H'_{77} = J_{1s2p} \quad (7-273)$$

用同样的方法可以证明包含 $2p$ 轨道的交换积分都是相等的, 即

$$H'_{34} = H'_{56} = H'_{78} = K_{1s2p} = \iint 1s(1)2p_x(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2p_x(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-274)$$

因此, (7-269) ~ (7-271) 式的三个行列式是等同的, 都具有以下的形式:

$$\begin{vmatrix} J_{1s2p} - E^{(1)} & K_{1s2p} \\ K_{1s2p} & J_{1s2p} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-275)$$

上述行列式与 (7-264) 式相似, 因此我们就得到类似于 (7-265) 的解, 以及类似于 (7-267) 和 (7-268) 式的零级波函数。

$$E_3^{(1)} = E_5^{(1)} = E_7^{(1)} = J_{1s2p} + K_{1s2p} \quad (7-276)$$

$$E_4^{(1)} = E_6^{(1)} = E_8^{(1)} = J_{1s2p} - K_{1s2p} \quad (7-277)$$

$$\begin{aligned}
\varphi_3^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)] \\
\varphi_4^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)] \\
\varphi_5^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)] \\
\varphi_6^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_y(2) - 1s(2)2p_y(1)] \\
\varphi_7^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)] \\
\varphi_8^{(0)} &= 2^{-1/2} [1s(1)2p_z(2) - 1s(2)2p_z(1)]
\end{aligned} \quad (7-278)$$

从上面的讨论中得知, 由于在电子间存在 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 的静电斥力而部分的改变了简并度。假想的八重简并的未微扰能级被分裂成两个具有 $1s2s$ 结构的非简并能级和两个具有 $1s2p$ 结构的三重简并能级。

我们现在来计算 (7-265) 和 (7-276) 式中的积分, 在计算中需要用 $1/r_{12}$ 的展开式, 计算结果就可得到

$$\begin{aligned}
J_{1s2s} &= \frac{17}{81} \frac{Ze^2}{a_0} & J_{1s2p} &= \frac{59}{243} \frac{Ze^2}{a_0} \\
K_{1s2s} &= \frac{16}{729} \frac{Ze^2}{a_0} & K_{1s2p} &= \frac{112}{6561} \frac{Ze^2}{a_0}
\end{aligned} \quad (7-279)$$

关于库仑积分和交换积分的计算以及有关表格, 可以在一些专门著作中查到⁽⁶⁾。我们将在第九章中再进一步的讨论。

图 7-5 是氦原子第一激发能级相关图。因为对于氦原子 $Z=2$, 所以我们就可得到

$$E^{(0)} = -\frac{20}{8} \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -68.0 \text{ eV} \quad (7-280)$$

$$J_{1s2s} = 11.4 \text{ eV}, \quad K_{1s2s} = 1.2 \text{ eV} \quad (7-281)$$

$$J_{1s2p} = 13.2 \text{ eV}, \quad K_{1s2p} = 0.9 \text{ eV} \quad (7-282)$$

从上述的一级能量校正的结果和图 7-5 中可以看出, 两个 $1s2p$ 组态能级中较低的一个, 其能量比 $1s2s$ 组态能级中较高的一个能量来得低。从氦光谱的研究中得知, 实际情况并非如此。这是因为忽略了高级微扰能量校正值的缘故。

拉尔脱和希耳曾计算了上述四个能级的二级和三级能量校正⁽⁹⁾, 图 7-6 列出了它们的结果。他们应用的是在上一节中提到过的变分微扰法, 与实验结果相比较, 它们之间的相差仅为 0.01 到 0.09 eV。还有人做了 17 级修正⁽¹⁰⁾, 从图 7-6 得知图 7-5 是很不正确的, 这是由于微扰项 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 并非很小, 因此当我们仅用能量的一级修正来处理时, 当然就得不到很正确的结果。

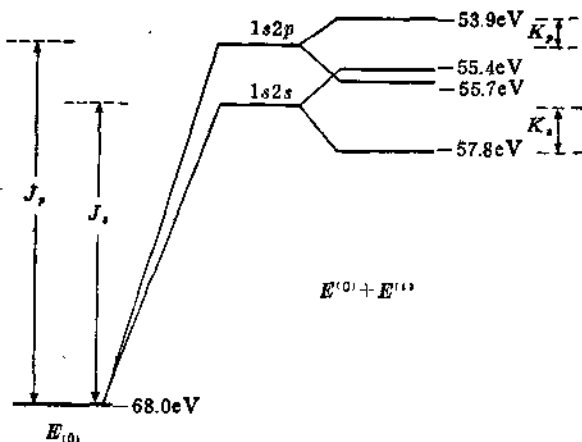


图 7-5 氦原子第一激发能级相关图

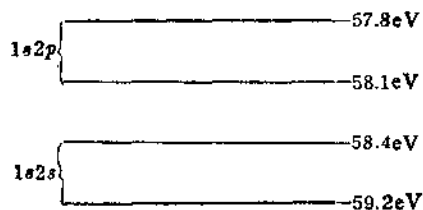


图 7-6 氦原子的第一激发能级的
 $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$

必须指出, 波函数的一级修正 $\psi^{(1)}$ 将包含其它各种组态的贡献(组态相互作用)。

用微扰理论对氦原子第一激发态的处理告诉了我们一些很重要的结果。由 (7-252) 式所给出的八个简并的未微扰函数原来存在着三种类型的简并。一种是具有相同的 n 但 l 不同的类氢离子波函数。例如, $2s$ 和 $2p$, 它们具有相同的能量, 因此 $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ 和 $\psi_3^{(0)} = 1s(1)2p_z(2)$ 以及 $\psi_5^{(0)}$ 、 $\psi_7^{(0)}$ 等都是相应于同一能级的简并态。另一种就是具有相同的 n 和 l 但 m 不同的类氢离子波函数 $2p_1$, $2p_0$ 和 $2p_{-1}$, 它们的能量也是相同的(我们应用的是实数形式的 $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), 因此 $\psi_3^{(0)}$, $\psi_5^{(0)}$ 和 $\psi_7^{(0)}$ 等也都是相应于同一能级的简并态。最后还有一种简并情况就存在于那些仅由于轨道中的两个电子交换一下而引起了不同的未微扰函数之中, 例如 $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ 和 $\psi_2^{(0)} = 1s(2)2s(1)$, 这种简并我们称为交换简并。当电子间斥力 e^2/r_{12} 作为微扰项引入时, 上述简并情况就发生了变化。第一种和第三种简并都消除了, 只有具有不同 m 的简并态依旧存在。为什么这两种简并会消除呢?

从上面的讨论得知, 第一种简并的消除是由于 $1s2s$ 和 $1s2p$ 组态的能量不同, 而使得库仑积分 J_{1s2s} 小于 J_{1s2p} , 因此, 这个由库仑积分 J_{1s2s} 和 J_{1s2p} 的差别所引起的一部分分裂可以用内层 $1s$ 电子与不同的外层电子 ($2s$ 电子和 $2p$ 电子) 间的相互作用的不同来解释。 $2s$ 电子并

没有由于受到 $1s$ 电子的屏蔽使它不能贯穿到比 $1s$ 电子更靠近核的地方去。从图 6-13 和 6-14 中可以明显看出, 在离开原子核较远处, $2s$ 电子的概率大于 $2p$ 电子的概率, 因此 $2s$ 电子的能量是低于 $2p$ 电子的。库仑积分 J_{1s2s} 和 J_{1s2p} 表示着 $1s$ 和 $2s$ 以及 $1s$ 和 $2p$ 的电荷分布间的静电斥力。当 $2s$ 电子贯穿到 $1s$ 电荷分布中去时, 它受到的斥力仅来源于它所没有贯穿的那部分 $1s$ 电荷分布, 由于 $2s$ 电子的贯穿能力大于 $2p$ 电子, 因此 $1s-2s$ 间的静电斥力就比 $1s-2p$ 间的斥力来得小, 而 $1s2s$ 能级就低于 $1s2p$ 能级。所以在多电子原子中, 由于电子的斥力消除了 n 相同而 l 不同所引起的简并。由此可见, 凡 n 值相同的轨道, 其能量将随轨道 l 值的增大而增大。

那末交换简并又是怎样消除的呢? 从 (7-252) 式可以看出, 在开始进行微扰法处理时, 我们是把每个电子都用一个一定的轨道来表示的, 例如函数 $\psi^{(0)} = 1s(1)2s(2)$, 它的含义就是第一个电子在 $1s$ 轨道, 第 2 个电子在 $2s$ 轨道, 对其它的轨道也都是如此明确指定的。但是由于久期行列式并非对角线型, 因此, 原来的未微扰函数就不是正确的零级波函数。而正确的零级波函数却并非将每个电子都指定于一定的轨道, 例如

$$\varphi_1^{(0)} = 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)] \quad (7-283)$$

$$\varphi_2^{(0)} = 2^{-1/2} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \quad (7-284)$$

因此, 对 $\varphi_1^{(0)}$ 和 $\varphi_2^{(0)}$ 就不能明确指定电子 1 或电子 2 在什么轨道了。这是由于在多体问题中 (多于一个电子的体系), 体系的波函数将是由许多全同而不可区分的粒子所决定 (下一章要专门讨论) 的缘故。因为 (7-283) 和 (7-284) 式所相应的能量是不同的, 所以在应用它们作为正确的零级波函数时, 交换简并就消除了。

所谓“交换现象”是指如果在一个给定的瞬间电子 1 是在 $1s$ 轨道, 而电子 2 是在 $2s$ 轨道的话, 那么过了一段时间后 (可以证明这个间隔为 $\hbar/4K_{1s2s}$) 两个电子的状态就交换了一下, 即电子 1 在 $2s$ 轨道而电子 2 在 $1s$ 轨道。再经过这样一段时间, 电子 1 和电子 2 又都回到了它们原来的轨道。

值得指出的是, 这种“交换现象”并不能看作是真实物理过程的反映, 因为在一给定的瞬间可以知道电子在什么轨道的假定本身就是违背全同粒子不可区分性原理的。

附注: 一种用线性组合构成正交归一的本征函数集合的方法, 称为希密脱正交归一化方法。

若 $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ 是同属于一个本征值 E_k 的 k 个线性无关的本征函数, 它们既不是归一化的, 也不互相正交, 则它们可用下列方法构成一个由 ψ_1, \dots, ψ_k 个本征函数组成的正交归一集合。

令

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= a_1 \chi_1 \\ \psi_2 &= a_2 \chi_2 + b_2 \chi_1 \\ \psi_3 &= a_3 \chi_3 + b_3 \chi_2 + c_3 \chi_1 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (7-285)$$

其中的系数 a_1, a_2, \dots, a_k 等则可由下列条件决定:

$$\left. \begin{aligned} \int |\psi_1|^2 d\tau &= 1 \\ \int |\psi_2|^2 d\tau &= 1 \quad \int \psi_2^* \psi_1 d\tau = 0 \\ \int |\psi_3|^2 d\tau &= 1 \quad \int \psi_3^* \psi_1 d\tau = 0 \quad \int \psi_3^* \psi_2 d\tau = 0 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (7-286)$$

由(7-286)式可得到 a_1 的一个方程, a_2 和 b_2 的两个方程, a_3 和 b_3 的三个方程等。从其中求出 a_1, a_2, b_2, \dots 等就可得到正交归一集合 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 。

六、变分法和微扰法的比较

为了比较两种方法,我们再来看一下变分法对氢原子基态的处理,这样就可以与前面用微扰法处理氢原子基态的结果进行比较。

1. 变分法对氢原子基态的处理

(1) 变分函数的选择 为了能得到较好的结果,我们将引进了一个变分参数后的(7-166)式的函数作为试探变分函数,此函数为

$$\varphi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^3 e^{-\xi r_1/a_0} e^{-\xi r_2/a_0} \quad (7-287)$$

上述试探变分函数只是将(7-166)式中的 Z 换成变分参数 ξ 。关于 ξ 可以作这样简单的物理解释: 因为每个电子都要对其它电子与核的作用产生一定的屏蔽,因此每个电子将是与少于整个核电荷 Z 的一个有效核电荷发生作用。如果一个电子完全将核屏蔽了,那末另一个电子就只能和 $Z-1$ 个有效核电荷发生作用,因为在氢原子中两个电子是全同的,因此它们只是相互部分地屏蔽,因此 ξ 将在 $Z-1$ 和 Z 之间。

(2) 变分积分的计算 将氢原子的哈密顿算符改写成

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_1} + (\xi - Z) \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (7-288)$$

上式只是加上并减去二个含有 ξ 的项。显然,在括号内的部分是两个具有核电荷为 ξ 的类氢离子的哈密顿函数的和,而试探函数(7-287)式就是具有核电荷为 ξ 的两个类氢 $1s$ 函数的乘积,因此当哈密顿算符作用到 φ 上去所得到的本征值将是两个具有核电荷为 ξ 的类氢离子的 $1s$ 能量的和,即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\xi e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\xi e^2}{r_2} \right] \varphi = -\xi^2 (2) \frac{e^2}{2a_0} \varphi \quad (7-289)$$

应用(7-288)和(7-289)式,就可得到

$$\begin{aligned} \int \varphi^* H \varphi d\tau &= -\xi^2 \frac{e^2}{a_0} \int \varphi^* \varphi d\tau + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau \\ &\quad + (\xi - Z) e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} d\tau + e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} d\tau \end{aligned} \quad (7-290)$$

令 f_1 是电子 1 所占有的具有核电荷为 ξ 的归一化的 $1s$ 类氢离子轨道, f_2 则是电子 2 所占有的同样的轨道,因此就有

$$f_1 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_1/a_0} \quad (7-291)$$

$$f_2 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi r_2/a_0} \quad (7-292)$$

而 $\varphi = f_1 f_2$, 所以将此代入(7-290)式中的各个积分, 就得到

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \iint f_1^* f_2^* f_1 f_2 d\tau_1 d\tau_2 = \int f_1^* f_1 d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = 1 \quad (7-293)$$

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 \quad (7-294)$$

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} d\tau = \frac{1}{\pi} \frac{\xi^3}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2\xi r_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \int_0^\pi \sin \theta d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 = \frac{\xi}{a_0} \quad (7-295)$$

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} d\tau = \int \frac{f_2^* f_2}{r_2} d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} d\tau_1 = \frac{\xi}{a_0} \quad (7-296)$$

$$e^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} d\tau = \frac{5\xi}{8} \frac{e^2}{a_0} \quad (7-297)$$

(7-297)式的左边与在微扰法中遇到的(7-170)式的形式完全一样, 只是将原来的 Z 换成了 ξ , 所以(7-178)式的结果就可加以引用, 只要将其中的 Z 换成 ξ 。这样就得到了(7-297)式。

因此, 变分积分(7-290)式就可写为

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \left(\xi^2 - 2Z\xi + \frac{5}{8} \xi \right) \frac{e^2}{a_0} \quad (7-298)$$

如果令 $\xi = Z$, 则(7-298)式立刻就变成(7-167)式加上(7-178)式所得到的结果, 也就是一级微扰理论的结果。

现在我们来变化 ξ 以使变分积分有最小值, 即

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \int \varphi^* H \varphi d\tau &= \left(2\xi - 2Z + \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a_0} = 0 \\ \xi &= Z - \frac{5}{16} \end{aligned} \quad (7-299)$$

从(7-299)式得知, ξ 的值正如预料的那样在 Z 和 $Z-1$ 之间。将(7-299)式代入(7-298)式, 就得到

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \left(-Z^2 + \frac{5}{8} Z - \frac{25}{256} \right) \frac{e^2}{a_0} = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (7-300)$$

将 $Z=2$ 代入(7-300)式, 就可得到氢原子的基态能量为

$$-(27/16)^2 e^2/a_0 = -(729/256) 27.21 \text{ eV} = -77.5 \text{ eV} \quad (7-301)$$

将(7-301)式得到的结果与实验值 -79.0 eV 相比较, 就可以看出它的误差为 1.9% 。

(3) 变分法对氢原子基态处理的改进 现在我们来研究一下怎样使变分法的处理能得到更好的结果。如果我们将(7-287)式写成

$$\varphi = g(1)g(2) \quad (7-302)$$

其中的 g 并非简单的指数函数, 而是另一个可变函数。这样的变分函数将导致变分积分的值为 -77.9 eV , 其误差仍为 1.4% 。为什么不管我们应用何种形式的 g 都不能使变分积分趋近

于真实的基态能量呢？这是由于将变分函数写成各个电子的可分离的函数乘积（即 (7-287) 式）本身就已经包含了一种近似。因为在氮原子的哈密顿函数中存在着 e^2/r_{12} 这一项，所以氮的薛定谔方程是无法分离的。因此真实的波函数是不能写成 (7-287) 式的形式的。为了求得真实的基态能量，必须考虑另外的函数形式。

赫里拉斯在 1928~1930 年曾进行了氮原子基态的大量计算，它应用了明显地包含着电子间距离 r_{12} 的变分函数，下面是它所应用的变分函数中的一个：

$$\phi = A \{ e^{-\xi(r_1/a_0 + r_2/a_0)} (1 + b r_{12}) \} \quad (7-303)$$

其中 A 是归一化因子， ξ 和 b 是变分参数，当 $\xi = 1.849$ ， $b = 0.364$ 时，变分积分有极小值，由此而得到的基态能量为 -78.7 eV 。这一结果与真实的能量仅差 0.337 eV ，后来赫里拉斯又应用了更为复杂的变分函数：

$$\phi = e^{-\xi(r_1/a_0 + r_2/a_0)} \sum_{ijk} c_{ijk} (r_1 + r_2)^i (r_1 - r_2)^j r_{12}^k \quad (7-304)$$

其中求和遍及非负的整数 ij 和 k 。如果取多项式中的 6 项作为变分函数，则得到的氮原子基态能量仅比实验值高出 0.0115 eV ，若采用同样的函数形式但多项式取 14 项，则得到的结果与实验值的误差仅在 0.002 eV 以内⁽¹⁴⁾。

2. 变分法和微扰法对氮原子基态处理的比较

在前面讨论微扰理论中曾经讨论过，如果对一个体系的基态能量进行微扰法处理时，则此体系的哈密顿算符必须可以分解为两部分，即 $H = H^0 + H'$ ，并且未微扰时体系的薛定谔方程 $H^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$ 要能够正确解出。对于基态来说就是下列方程要能够解出，即

$$H^{(0)}\psi_g^{(0)} = E_g^{(0)}\psi_g^{(0)} \quad (7-305)$$

其中 $\psi_g^{(0)}$ 表示基态波函数。如果只考虑能量的一级修正值，则体系的基态能量为

$$E_g \approx E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)*} H \psi_g^{(0)} d\tau \quad (7-306)$$

再来看变分法求基态能量的公式

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_g \quad (7-307)$$

假如我们选用的变分函数就是上述微扰法处理基态时用的零级基态波函数，即 $\phi = \psi_g^{(0)}$ ，则变分积分

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \int \psi_g^{(0)*} (H^0 + H') \psi_g^{(0)} d\tau = \int \psi_g^{(0)*} (E_g^{(0)} + H') \psi_g^{(0)} d\tau$$

所以

$$\int \phi^* H \phi d\tau = E_g^{(0)} + \int \psi_g^{(0)*} H' \psi_g^{(0)} d\tau \quad (7-308)$$

(7-308) 和 (7-306) 式完全相同，这说明尽管考虑问题的出发点不同，但若变分函数就选用零级未微扰函数，那末变分法所得的结果和一级微扰理论的结果是一样的。因此在氮原子基态的处理中若选用 (7-166) 式为变分函数，则变分法所得结果将和一级微扰得到的结果一样误差为 5.3% 。但是当选用 (7-287) 式的变分函数时，误差就从 5.3% 减少到 1.9% 。如果改进

变分函数,甚至可以使计算值与实验值几乎完全一致。有人也许要问“为什么不能对能量进行二级微扰甚至更高级的微扰的修正呢?”这是因为在进行能量的二级或更高级的微扰修正的计算中,必须计算遍及无穷个不连续态的求和以及遍及所有连续态的积分,而这些计算是非常困难甚至是不能进行的。这也就是为什么变分法通常比微扰法应用得更为广泛的原因。必须指出的是,一级微扰理论当微扰项 H' 与未微扰体系的哈密顿函数 H 相比确实是很小时,那末一级微扰的结果将会得出使人满意的结果。同时还需要指出,即使在类氦离子中一级微扰理论处理得到的结果也不一样。例如, Li^+ 得到的结果与实验值相比,误差就比氦来得小,这是因为在 Li^+ 中由于其核电荷比氦大,所以电子和核的作用比电子间的相互作用,相对来说变得更为重要,也就是作为微扰项的电子间的相互作用相对地变小了。

3. 变分法和微扰法的比较

综上所述,可以将两种方法的应用范围概述如下:

(1) 微扰法原则上可以应用于原子或分子的所有态的处理,但变分法只能应用于基态或者起始的几个激发态。但是由于微扰法(能量的一级修正值除外)计算上的困难,促使变分法用得比微扰法广泛得多。特别是对于化学家感兴趣的基态能量,几乎都用变分法计算。

(2) 当将两种近似方法所得结果与真实的能量和波函数相比较时,不论微扰法还是变分法,能量的计算结果,都要比求得的相应的波函数更为正确。所以我们常常能够求得较好的能量值,但却不能得到较为正确的波函数,因此这也影响计算除能量以外的其它性质。

(3) 近年来提出一种约束变分法⁽¹²⁾,它所采用的试探变分函数受已知的某些性质(例如分子的偶极矩)的实验值的约束。由这种约束变分函数所求得的除去能量以外的分子的性质将比其它变分函数来得正确。

(4) 虽然大多数分子波函数的计算是应用变分法,但是从六十年代以来,微扰法对这些问题的研究也极为活跃⁽¹³⁾。

(5) 最近十年以来,还提出了一种从微扰法发展而来量子化学计算方法,称为微扰组态相互作用定域轨道(PCILO)法^(14~18)。它可应用于周期表中从 H 到 Cl(除稀有气体 He 和 Ne 原子以外)的所有元素组成的分子但不适用于包含 $3d$ 轨道的原子。目前这种方法的应用正日益广泛。读者可参阅有关专著⁽¹⁹⁾。

习 题

1. 用变分法求氢原子基态(1s)的波函数和能量。

提示: 设 $\phi = Ae^{-\alpha r/a_0}$ 其中 α 为参数, A 为归一化常数。

2. 在赫里拉斯开始对氢原子进行计算时,他并不知道氢化物中的 H^- 能单独地存在。试用(7-287)式的变分函数来计算 H^- 的基态能量,并将结果与氢原子的基态能量 -13.60 eV 加以比较来说明 H^- 是不稳定的,即它会电离成氢原子和电子。(事实上,以上结论是错误的,当用更复杂的变分函数来计算时,就可得到 H^- 的基态能量为 -14.35 eV)。

3. 试用变分函数 $\phi = e^{-bax^2}$ 求一维谐振子的能量。其中 b 为参数, $a = 4\pi^2 m\nu_0/h$ 。

4. 一质点处于长度为 l 的一维势箱中,若微扰的能量的形式为

$$H'(x) = \begin{cases} -b & 0 \leq x \leq \frac{a}{2} \\ +b & \frac{a}{2} \leq x \leq a \end{cases}$$

求此质点能量的一级修正值。

5. 用变分法求氢原子的 $2s$ 态的波函数和能量。

提示: $2s$ 态的波函数必须与 $1s$ 态波函数正交, 为此可以选用 $\phi = B \left(1 - \gamma \frac{r}{a_0} \right) e^{-\beta r/a_0}$ 其中 γ 和 β 为参数, B 为归一化常数。

6. 若一维非谐振子的势能函数 $V(x) = \lambda x^4$, 试用变分法计算它的基态和第一激发态的能量。

提示: 可选用 $\psi_0 = \alpha^{1/2} \pi^{-1/4} e^{-1/2 \alpha^2 x^2}$, $\psi_1 = \alpha^{1/2} \beta^{2/8} \pi^{-1/4} x e^{-1/2 \beta^2 x^2}$ 作为变分函数, α, β 都是参数。

7. 试证明一个主对角线下面的元素全部为零的行列式值为对角元素的乘积。

8. 试计算下列行列式的值:

$$\begin{vmatrix} 2 & 5 & 1 & 3 \\ 8 & 0 & 4 & -1 \\ 6 & 6 & 6 & 1 \\ 5 & -2 & -2 & 2 \end{vmatrix}$$

9. 如果我们选用归一化的试探变分函数

$$\phi = \left(\frac{3}{l^3} \right)^{1/2} x \quad 0 \leq x \leq l$$

来求一维势箱中质点的能量将得到变分积分的值为零, 为什么会得到比一维势箱的基态能量来得低的值?

10. 解出下列二个联立方程组:

$$(a) \begin{cases} x+2y+3z=0 \\ 3x+y+2z=0 \\ 2x+3y+z=0 \end{cases} \quad (b) \begin{cases} x+2y+3z=0 \\ x-y+z=0 \\ 7x-y+11z=0 \end{cases}$$

11. 试求处于基态的氢离子, 在场强为 ϵ 的均匀电场(沿 z 轴)的能量 E , 并求出极化率的值。

提示: 设变分函数 $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$, 其中 c_1, c_2 是参数而 $f_1 = \psi_{1s}$, $f_2 = \left(\frac{Z}{a_0} \right) \psi_{1s}$ 。

12. 有一个微扰作用在一个一维谐振子上, 此微扰的算符具有以下形式:

$$H'(x) = \begin{cases} 0 & \text{当 } |x| > x_0 \\ b & \text{当 } |x| < x_0 \end{cases}$$

此处 x_0 为坐标起点的邻区, 并且当 $x_0 \rightarrow 0$ 时, $b \rightarrow \infty$, 亦即下列条件得到满足:

$$x_0 b \rightarrow a$$

此处 a 为常量, 求此一维谐振子基态及第一激发态能量的一级修正值。

13. 试证明(7-282)式中 J_{1s2p} 的值。

14. 对于一个哈密顿算符 H 可以有多于一种的分解成 H^0 和 H' 的方法。我们也可以用下列的 H^0 和 H' 来代替对氦原子哈密顿函数分解而成的(7-157)和(7-158)式:

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \left(Z - \frac{5}{16} \right) \frac{e^2}{r_1} - \left(Z - \frac{5}{16} \right) \frac{e^2}{r_2}$$

$$H' = -\frac{5}{16} \frac{e^2}{r_1} - \frac{5}{16} \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

试求这种分解哈密顿函数时未微扰的波函数, 并计算氦原子基态的 $E^{(0)}$ 和 $E^{(1)}$ 。

15. 对于氦原子能量的一级微扰修正值就是 e^2/r_{12} 在正确的未微扰波函数中的平均值(通常用 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 来表示)。试证明当用不正确的零级函数 $1s(1)2s(2)$ 或 $1s(2)2s(1)$ 来计算 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 时, 我们将在两种情况中都

得到 J_{122} , 而当我们应用正确的波函数(7-267)和(7-268)式来求计算 $\langle e^2/r_{12} \rangle$ 时, 将得到 $J_{122} \pm K_{122}$ (与从久期方程得到的结果一样)。造成不同结果的原因是什么?

参 考 书

1. David Park, Introduction to The Quantum Theory(1964).
2. Hans A. Bethe, Intermediate Quantum Mechanics(1964).
3. Ira N. Levine, Quantum Chemistry (1975).
4. Alfred Lande, Quantum Mechanics (1951).
5. 量子力学导论, 泡令、威耳孙著(陈洪生译)。
6. Eyring, Walter & Kimball, Quantum Chemistry (1944).
7. D. R. Bates, Quantum Theory I. Elements (1961).
8. Edwin C. Kemble, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics with Elementary Applications (1958).

参 考 文 献

1. H. M. James and Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
2. J. K. L. Mac Donald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933); R. H. Young, *Int. J. Quantum Chem.*, **6**, 596 (1972).
3. D. R. Bates, Quantum Theory. Vol. I, p. 184.
4. K. F. Niessen, *Phys. Rev.* **34**, 263 (1929).
5. Hameka, H. F., Introduction to Quantum Theory, Harper and Row, New York, 1967, p. 223.
6. C. W. Scherr and R. E. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 436 (1963).
7. D. R. Bates, Quantum Theory Vol. I, p. 197~198.
8. Douglas R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure p. 43~47. (1957) E. U. Condon and G. H. Shortly, Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press p. 178, (1935).
9. R. E. Knight and C. W. Scherr, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 431 (1963).
10. F. C. Sanders and C. W. Scherr, *Phys. Rev.* **181**, 84(1969).
11. 量子力学导论, 泡令、威耳孙著, 陈洪生译, 208 页, 表 21.1。
12. A. Mukherji and M. J. Karplus, *J. Chem. Phys.* **38**, 44 (1963).
13. J. O. Hirschfelder, W. Byers Brown and S. T. Epstein, Advances in Quantum Chemistry Vol. 1, p. 255, (1964).
14. S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie and F. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 319 (1968).
15. S. Diner, J. P. Malrieu and P. Claverie, *Theor. Chim. Acta* **13**, 1(1969).
16. J. P. Malrieu, P. Claverie and S. Diner, *Theor. Chim. Acta* **13**, 18 (1969).
17. S. Diner J., P. Malrieu, F. Jordan and M. Gilbert, *Theor. Chim. Acta* **15**, 100 (1969).
18. F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu and U. Pincelli, *Theor. Chim. Acta* **15**, 311(1969).
19. Jean-Paul Malrieu, The PCILO Method, Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Part A: Techniques, Chap. 3, (1977).

第八章 电子自旋和保里原理

到目前为止,我们只是考虑了电子(或其它微粒)的重心运动,即电子相对子其它质点的运动(也就是它的空间坐标发生了变化),通常我们称这类运动叫轨道运动。但是许多实验事实,以及理论上的进一步探讨证明,仅考虑轨道运动是不全面的。事实上每个电子(以及其它微粒)除了进行轨道运动以外,还在作不是相对子其它质点的本征运动(在此运动过程中,它的空间坐标不变)。我们称这种运动叫做自旋。现已证明,自旋是基本粒子最基本的属性之一,在本章中我们将要对电子的自旋加以研究。

一、电子自旋

1. 电子自旋的实验根据

光谱学家很早就发现原子光谱具有很复杂的结构(通常称为精细结构)。例如,大家所熟知的钠原子的主线系的主要谱线(黄色 D 线)为双重线,就是由距离为 6Å 的两条线(波长为 5889.953Å 和 5895.930Å)所组成。一切碱金属的主线系的一切谱线都是这样的双重线;且双重线的两条线间的距离迅速地随着原子序数的增大而增加,在铯的双重线中距离达 422Å 。

按照原子光谱的理论,钠原子中的双重线相当于 $2p \rightarrow 1s$ 的一种跃迁(图 8-1a),但现在观察到的是两条很近的光谱线,因此肯定是由于 $2p$ 分为

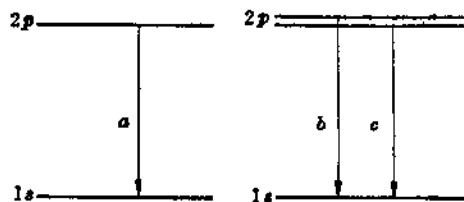


图 8-1 $2p$ 能级的多重结构跃迁(b)和(c)形成二相邻的双重线

邻近的二个能级所引起的(图 8-1, b 和 c)。但是电子在有心力场中运动的研究表明 $2p(n=2, l=1)$ 是由三个合在一起的能级($m=0, \pm 1$)所组成的,并不是由二个相靠近的二个能级所组成的,而且分解成三个能级只能在外场(见上一章,五,3.)存在时得到,可是双重线(b, c)在外场不存在时也能观察到。这个实验事实又怎样解释呢?

如果认为电子具有固有的角动量和磁矩,则这一问题就可迎刃而解了。因为除了 s 态, ($l=0, m=0$) 以外,其余的态都由电子的轨道运动而具有磁矩,假定电子固有的磁矩有二种可能数值,则由子这二种固有磁矩与电子轨道磁矩相互作用而使原子具有不同的能量,因此即使是在无外场作用的情况下, p, d 轨道的每一个能级也可分解为二个能级,因而就有双重线出现。

史登-盖拉赫实验⁽¹⁾是直接证明电子自旋存在的一个重要根据,我们先来考虑怎样才能直接证明电子自旋及其磁矩的确实存在。(关于运动着的电子的磁矩下面要专门讨论)。首先必须使电子受外磁场作用。但是根据测不准关系式的考虑,自由电子磁性的直接测定一般是不可能进行的。因此实验就不应当用自由电子来做而应当用原子中的电子来做。最适合此目

的是氢原子和周期表中的第一族元素的原子。它们的基态是属于 s 态型的, 因此未激发态原子的角动量和磁矩都应该等于零, 因此如果实验能测得这些原子仍旧有角动量和磁矩, 那末这就是价电子本身所固有的角动量和磁矩。

史登-盖拉赫实验是这样进行的: 从理论的研究得知, 原子在不均匀磁场中所受到的力将与原子磁矩在 z 方向的分量和磁场的均匀性成正比, 因为磁矩在 z 方向的分量与角动量在 z 方向的分量是成正比的, 而后者只能采取几个一定的数值, 因此原子束线通过不均匀的磁场时, 将按照 L_z 所可能采取的数值而分裂为几束, 当将银, 锂, 氢等原子束来进行实验时, 原子束都分裂为两条线。其中一条束线的偏转相当于把其中每个原子都看作为取向为磁场方向、大小为 $\frac{eh}{4\pi mc}$ 的磁矩所受到的力而引起的, 而另一条线的偏转则相当于把其中的每个原子看作是一个大小与上述相同但取向与之相反的磁矩所受到的力而引起的。正如我们在上面所分析的那样, 实验所观察到的磁矩只是由于价电子产生的, 因此史登-盖拉赫实验也是对电子固有磁矩的直接测量。

对于上述实验事实是无法用经典力学来进行解释的。然而我们假定电子具有自旋, 其自旋角动量服从角动量的量子力学规律, 并假定 $l = \frac{1}{2}$, 于是我们就可将分裂的两条束线各相应于 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$, 则上述实验结果就可得到圆满解释。

除掉从光谱的精细结构, 史登-盖拉赫实验来说明电子自旋的存在以外, 还有许多实验都可作为电子(以及其它基本粒子)具有自旋的实验根据。例如, 爱因斯坦-德哈斯实验(磁性机械效应), 原子和分子的激发态的简并度, 反常齐曼效应, 电子自旋共振谱(顺磁共振)和核磁共振谱等。

2. 电子自旋的假说

乌伦倍克和高特斯米在 1925 年根据实验结果指出, 除轨道运动以外, 电子还绕着某一轴线自旋, 因此它具有自旋角动量。也就是说, 电子好象一个陀螺, 同时由于它的自旋又产生了一定的磁矩, 这使电子又象个磁针。当然我们很难用宏观世界的经验所获得的模型来确切地理解微粒的这个特性。

1928 年狄拉克发展了一个电子的相对论量子力学, 自旋及其所有特性的存在都可以很自然地由狄拉克所创立的适合相对论要求的量子力学方程得出。狄拉克的理论表明, 除电子外还存在着正电子。1932 年安德生发现了正电子, 证实了狄拉克的理论。

但是在非相对论量子力学中, 电子自旋还必须作为假说提出来。为了讨论方便起见, 我们将电子自旋的假说分为以下三点来讨论。

假定 I 电子自旋角动量算符的对易和组合情况和轨道角动量相同。

若定义 S_x , S_y 和 S_z 是单个电子在 x , y 和 z 方向的自旋分量的算符, 而自旋角动量平方的算符为

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (8-1)$$

犹如轨道角动量一样, S_x , S_y 和 S_z 之间也是不可以对易的, 即

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S_y, S_z] = i\hbar S_x, [S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (8-2)$$

然而它们又都可以与 S^2 进行对易,

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0 \quad (8-3)$$

假定 II 设单个电子的 S_z 只有二个本征函数。如果以 α 表示相应于本征值为 $+\frac{1}{2}\hbar$ (假定量子数 $m_s = \frac{1}{2}$) 的自旋本征函数, 以 β 表示相应于本征值为 $-\frac{1}{2}\hbar$ (自旋量子数 $m_s = -\frac{1}{2}$) 的自旋本征函数, 由于 S_x 与 S^2 可以对易, 因此就可得到

$$S_z\alpha = (1/2)\hbar\alpha \quad S_z\beta = -(1/2)\hbar\beta \quad (8-4)$$

$$S^2\alpha = (1/2)[(1/2)+1]\hbar^2\alpha \quad S^2\beta = (1/2)[(1/2)+1]\hbar^2\beta \quad (8-5)$$

(8-4) 和 (8-5) 式可以用阶梯算符的方法推得。因为 (8-1)、(8-2) 式和 (6-7)、(6-14) ~ (6-16) 式的形式完全一样, 而有了 (6-7) 式以及 (6-14) ~ (6-16) 式就可以只从对易关系而并不需要知道算符的具体形式 (阶梯算符法) 来推得 M^2 和 M_z 的本征值。现在既然有了 (8-1) 和 (8-2) 式, 则所得结果的形式当然应该与轨道角动量所得的结果相同。根据 (6-130) 式就可得到 S^2 的本征值为

$$s(s+1)\hbar^2 \quad s=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (8-6)$$

根据 (6-129) 式就可得到 S_z 的本征值为

$$m_s\hbar \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s \quad (8-7)$$

其中 s 称为电子的自旋量子数。从实验证明, 电子的 $s = \frac{1}{2}$ (质子和中子的自旋量子数也是 $\frac{1}{2}$, 但 π 介子的 $s=0$), 因此, m_s 则分别为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。将 s 和 m_s 的值代入 (8-6) 和 (8-7) 式, 就可得到 (8-4) 和 (8-5) 式。通常所说的“自旋向上”和“自旋向下”就是分别指 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ (图 8-2)。

因为 S_x 不能与 S_z 或者 S_y 对易, 所以 α 和 β 就不是这些算符的本征函数。

过去我们所处理的波函数都只是点的空间坐标的函数即 $\psi = \psi(x, y, z)$, 现在有了电子自旋以后, 自旋本征函数 α 和 β 又怎样作为变量引入波函数中去呢? 通常我们将自旋量子数 m_s (实际上是与自旋角动量在 z 方向分量有关的自旋量子数) 作为决定自旋本征函数的变量, 设

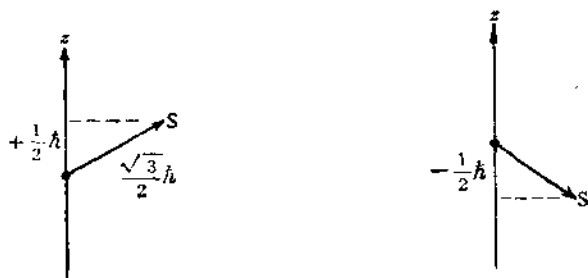


图 8-2 电子自旋矢量沿 z 轴方向分量的两种可能取向

$$\alpha = \alpha(m_s) \quad \beta = \beta(m_s) \quad (8-8)$$

电子自旋本征函数的变量 m_s 只能取两个不连续的值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 因此一个质点的自旋本征函数的归一化条件为

$$\sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1 \quad \sum_{m_s=-1/2}^{+1/2} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad (8-9)$$

由于本征函数 α 和 β 相应于厄米算符 S_z 的不同的本征值, 因此它们互相是正交的, 即

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \quad (8-10)$$

为了满足 (8-9) 和 (8-10) 式, 我们必须有

$$\begin{aligned} \alpha(m_s) &= 1 && \text{对于 } m_s = +\frac{1}{2} \\ \alpha(m_s) &= 0 && \text{对于 } m_s = -\frac{1}{2} \\ \beta(m_s) &= 1 && \text{对于 } m_s = -\frac{1}{2} \\ \beta(m_s) &= 0 && \text{对于 } m_s = +\frac{1}{2} \end{aligned}$$

上式可以用更简洁的克朗内克 δ_{ij} 符号来表示

$$\alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2} \quad \beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2} \quad (8-11)$$

过去我们在考虑一个质点的三个变量的空间坐标的波函数时, 它的归一化条件为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (8-12)$$

现在引入电子自旋概念以后, 我们就需要考虑包括空间变量和自旋变量在内的电子完全波函数, 因此归一化条件为

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z, m_s)|^2 dx dy dz = 1 \quad (8-13)$$

下列记号

$$\int |\psi(x, y, z, m_s)|^2 d\tau$$

常用作表示象 (8-13) 式那样对所有的自旋变量求和以及对所有空间变量积分。

假定 III 自旋着的电子产生的作用犹如小的磁铁, 它所具有的磁矩为

$$|\mu_s| = -g_e \mu_0 / \hbar S \quad (8-14)$$

其中 g_e 为朗德 g 因子等于 2.0023, μ_0 称为波尔磁子, 而负号则表示磁矩矢量的方向是和自旋轴反平行的。

为了弄清楚角动量和磁矩之间的关系, 我们先来看一下一个具有质量为 m , 带有电荷为 e 的质点, 当它在一具有半径为 r 的圆形轨道上以速度为 v 在运动时, 其作用相当于一个电流在通过轨道, 而此电流的大小等于电荷除以流经一圈所需的时间, 即

$$I = \frac{e}{2\pi r / v} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (8-15)$$

根据电磁学的理论, 一个环绕面积为 A 的闭合电流相当于一个大小为 $\frac{IA}{c}$ 的磁矩, 因此, 带电质点运动时所产生的磁矩为

$$\mu = \frac{IA}{c} = \frac{ev}{2\pi r} \frac{\pi r^2}{c} = \frac{e}{2c} r v = \frac{e r p}{2mc} \quad (8-16)$$

其中 p 是线动量, 由于半径 r 垂直于 p , 因此就得到

$$\mu_M = -\frac{e\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{2mc} = -\frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (8-17)$$

上式中应用了 \mathbf{L} 的定义 (6-1) 式。磁矩和角动量的比值 $\frac{e}{2mc}$ 称为回磁比。对于一个电子来说, 因为带的是负电荷, 因此由轨道运动产生的磁矩为

$$\mu_M = -\frac{e}{2mc} \mathbf{L} \quad (8-18)$$

将 \mathbf{L} 用 (6-71) 式来表示, 则上式就可写成

$$|\mu_M| = \frac{e\hbar}{2mc} [l(l+1)]^{1/2} = \mu_0 [l(l+1)]^{1/2} \quad (8-19)$$

其中 μ_0 就是波尔磁子,

$$\mu_0 \equiv \frac{e\hbar}{2mc} = 9.27 \times 10^{-21} \text{ 尔格/高斯} \quad (8-20)$$

现在再来考虑由于电子自旋而产生的磁矩, 根据 (8-18) 式来考虑 μ_s 似乎应该等于 $-\frac{e}{2mc}$ 乘 \mathbf{S} 。然而自旋是一个具有相对论性的现象, 我们不能将 μ_s 与 \mathbf{S} 的关系以及 μ_M 与 \mathbf{M} 的关系看作完全等同。事实上从狄拉克对电子的相对论性的处理就可得到

$$\mu_s = -g_e \frac{e}{2mc} \mathbf{S} = -\frac{e}{mc} \mathbf{S} \quad (8-21)$$

其中, 狄拉克找到了 g 因子等于 2。因此电子的自旋磁矩的值为

$$|\mu_s| = g_e \frac{e}{2mc} |\mathbf{S}| = \sqrt{3} \frac{e\hbar}{2mc} \quad (8-22)$$

但是在狄拉克处理以后的理论和实验工作^[注]证明 g_e 是稍大于 2 的, 即

$$g_e = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right) = 2.0023 \quad (8-23)$$

其中 $\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c}$, 称为精细结构常数。

二、保里 (Pauli) 原理

1. 全同粒子

所谓全同粒子就是指在质量、电荷、自旋等固有性质方面完全相同, 而无法用物理测量的方法加以区别的微观粒子。例如, 所有的电子是全同粒子, 所有的质子也是全同粒子。全同粒子的特点是在同样的条件下 (例如同样的外场) 它们的行为完全相同。因而可以用一个全同粒子去代换另一个粒子而不会引起物理状态的改变。

在经典力学中, 即使两个粒子的固有性质完全相同, 我们还是可以加以区别的。因为它们运动过程中的任何时刻, 都有确定的位置和速度, 所以粒子都有确定的运动途径。因此就可以将它们加以区别。

在量子力学中, 如果微粒都具有不同的质量、电荷或自旋, 那末这些性质中的任何一个都可以用来区别微粒。但是, 如果是全同粒子, 由于测不准原理的缘故, 那种在经典力学中出

[注] 这方面的评论可以参阅 P. Kusch., *Physics Today*, Feb. 1966, p. 23.

现的粒子的轨道是不可能存在的。因此将微粒加以区分也是不可能的。例如,当我们考虑两个相互间没有作用的在一维势箱内运动的质点体系时,它的哈密顿函数为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2(1) + \nabla^2(2)] \quad (8-24)$$

从上式可以看出哈密顿函数的两部分是对称的,也就是当我们将电子1和2的标记交换一下,(8-24)式不变。在这个哈密顿函数的本征值方程中,电子(1)和(2)是可以分离的,它们的解为

$$\psi_1 = A \sin \frac{n_1 \pi x}{a} \quad (8-25)$$

$$\psi_2 = A \sin \frac{n_2 \pi x}{a} \quad (8-26)$$

因此,对于在一维势箱中的两个质点的薛定谔方程的解可以写成

$$\psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \quad (8-27)$$

其中,下标的1和2表示量子数 n_1 和 n_2 。但是这样的波函数从物理上来看是不能被接受的,因为它意味着我们可以固定质点(1)和(2)也就是确定电子(1)在 ψ_1 态而电子(2)在 ψ_2 态,这种推断是不可能用实验证实的。我们从实验只能证明一个质点在 ψ_1 态,和一个质点在 ψ_2 态。那末又该如何来表示全同粒子的波函数呢?

2. 对称函数和反对称函数

我们现在来导出在量子力学中,由于全同粒子的不可区分性而对波函数所需附加的限制。

我们先来考虑两个全同粒子的体系,若第一个粒子的坐标和自旋为 (x_1, y_1, z_1, m_{s_1}) ,我们用 q_1 来表示整个四个变量。用 q_2 来表示第二个粒子的四个变量,则我们将证明对于一切非简并态波函数必须是

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad (8-28)$$

或者

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

(8-28)式中的第一个式子,相当于电子1和电子2交换一下,波函数不变,这种类型的波函数称为对称函数,(8-28)式中的第二个式子,相当于两个粒子交换一下,波函数改变符号,这种类型的波函数称为反对称波函数。

(8-28)式的证明是很简单的,设 $\psi(q_1, q_2)$ 满足下列薛定谔方程

$$\{H(p_1, q_1, p_2, q_2) - E\} \psi(q_1, q_2) = 0 \quad (8-29)$$

现在我们定义一个交换算符 P_{12} ,当把此算符作用在波函数上时,相当于把粒子1和粒子2的所有的坐标交换一下,因此

$$P_{12} \psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad (8-30)$$

因为(8-29)式中的 H 一定是对称的,因此 $\psi(q_2, q_1)$ 也是(8-29)式的解。但是在非简并态的情况下,(8-29)式只存在一个解,如果有其它解存在,则一定是某个常数乘上 $\psi(q_1, q_2)$,因此

$$P_{12} \psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) = A \psi(q_1, q_2) \quad (8-31)$$

其中 A 是个常数,再将 P_{12} 作用在上式两边

$$P_{12}P_{12}\psi(q_1, q_2) = AP_{12}\psi(q_1, q_2) = A^2\psi(q_1, q_2) \quad (8-32)$$

但是当将二个粒子的变量交换后再把这些变量交换一下, 就回复到原来的波函数, 所以

$$P_{12}P_{12}\psi(q_1, q_2) = \psi(q_1, q_2) \quad (8-33)$$

将(8-33)式代入(8-32)式, 就得到

$$\psi(q_1, q_2) = A^2\psi(q_1, q_2) \quad (8-34)$$

所以 $A^2=1$, $A=\pm 1$, 将此结果代入(8-31)式, 即得

$$P_{12}\psi(q_1, q_2) = \pm\psi(q_1, q_2) \quad (8-35)$$

这样, (8-28)式就得到了证明。将上述讨论推广到 n 个粒子的体系中去时, 只要将波函数写成 $\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, 将交换算符写成 P_{ij} , 应用同样的方法就可得到下述的结论

$$P_{ij}\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = \pm\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \quad (8-36)$$

其中 P_{ij} 表示将第 i 个粒子与第 j 个粒子交换的算符。由此可知, n 个全同粒子的波函数, 对于其中的任意二个粒子的各种可能的互相交换必须是对称的或者是反对称的。

关于全同粒子所组成体系的状态只能用对称或反对称波函数来描述的结论, 也可由以下讨论得出: 因为粒子是不可区分的, 因此我们只能决定各个粒子分别处在体积元 $d\tau_1, d\tau_2, \dots$ 的概率, 而不能决定其中哪一个处在 $d\tau_1$, 哪一个处在 $d\tau_2, \dots$ 的概率, 也就是说当交换其中任何二个粒子时, 概率密度应该不变, 所以概率密度是对称的。设 ψ_s 为对称函数, ψ_A 为反对称函数, 若全同粒子体系的波函数由 ψ_s 和 ψ_A 线性组合而成, 即

$$\psi = c_1\psi_s + c_2\psi_A \quad (8-37)$$

其中 c_1 和 c_2 是组合的常数, 从上式就可得到

$$\psi^*\psi = c_1^*c_1\psi_s^*\psi_s + c_2^*c_2\psi_A^*\psi_A + c_1^*c_2\psi_s^*\psi_A + c_1c_2^*\psi_A^*\psi_s \quad (8-38)$$

(8-38)式右边的前两项是对称的, 后两项是反对称的(注意: 对称函数乘对称函数, 反对称函数乘反对称函数, 其结果都是对称函数, 对称函数乘反对称函数, 其结果为反对称函数, 但不要把这里的由于粒子交换而得来的波函数的对称和反对称性质与前面的偶函数和奇函数加以混淆。例如函数 (x_1+x_2) 对于交换 1 和 2 是对称的, 却是 x_1 和 x_2 的奇函数。函数 $(x_1^2+x_2^2)$ 对于交换 1 和 2 是对称的, 却是 x_1 和 x_2 的偶函数)。因为 $\psi^*\psi$ 应该是对称的, 因此(8-38)式右边最后两项应该等于零。要这两项等于零, 只有(8-37)式中的 c_1 和 c_2 有一个等于零时才有可能。因此 ψ 只能包含 ψ_s 和 ψ_A 中的任意一个, 也就是说, 全同粒子的波函数只能是对称的或反对称的。

3. 从非对称函数构成对称和反对称函数

(8-28)式和(8-36)式都是在非简并态的情况下推导得来的。如果是简并态的情况又怎样呢? 在简并态的情况下, $P_{ij}\psi$ 虽然仍然是方程 $H\psi=E\psi$ 的解(其中 $\psi=\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$), 但却不一定是 ψ 乘上一个常数。这样 ψ 就既不是对称的, 又不是反对称的非对称波函数。由此可见, 全同粒子的波函数不一定就是由它的薛定谔方程直接得到的解。为此我们必须设法由薛定谔方程直接得到的解来构成合乎一定对称性的解。

在简并态微扰理论的一节中, 我们曾经讨论过可以由本征函数的迭加(即线性组合)来构成有简并时的波函数。事实上在全同粒子体系的情形中, 由于存在着交换简并, 在一个 n 个粒

111

子体系中的 $n!$ 种不同的粒子排列方法所得到的波函数，都是薛定谔方程属于同一本征值的解，因此我们可以取这 $n!$ 个波函数的线性组合作为全同粒子体系的波函数。

以两个全同粒子组成的体系 ($n! = 2! = 2$) 为例，设 $\varphi(q_1, q_2)$ 是此体系薛定谔方程的解，则 $\varphi(q_2, q_1)$ 也是解，从而我们可以认为粒子体系的波函数为

$$\psi = c\varphi(q_1, q_2) + c'\varphi(q_2, q_1) \quad (8-39)$$

将交换算符 P_{12} 作用在上式，就得到

$$P_{12}\psi = c\varphi(q_2, q_1) + c'\varphi(q_1, q_2) \quad (8-40)$$

但是全同粒子的波函数应该是对称和反对称的 (对称时取 + 号，反对称时取 - 号)，所以

$$P_{12}\psi = \pm\psi = \pm c\varphi(q_1, q_2) \pm c'\varphi(q_2, q_1) \quad (8-41)$$

比较 (8-40) 和 (8-41) 式并注意到对于任意函数系如果要上列等式成立，则两式的系数必须分别相等，即

$$c' = \pm c$$

将此代入 (8-37) 式，就得到

$$\psi = c[\varphi(q_1, q_2) \pm \varphi(q_2, q_1)] \quad (8-42)$$

用同样的方法可以得到当 $n=3$ 时，全同粒子的波函数可以用下列方法构成：

$$\begin{aligned} \psi = c\{ & [\varphi(q_1, q_2, q_3) + \varphi(q_2, q_3, q_1) + \varphi(q_3, q_1, q_2)] \\ & \pm [\varphi(q_2, q_1, q_3) + \varphi(q_1, q_3, q_2) + \varphi(q_3, q_2, q_1)] \} \end{aligned} \quad (8-43)$$

4. 保里原理

从上面讨论中得知，对于全同粒子体系的波函数只有对称和反对称两种可能情况。保里⁽²⁾从光谱学研究结果对原子中电子的波函数提出了以下假定：“一个多电子体系的波函数对于交换其中的任何两个电子，必须是反对称的。”（注意：保里在量子力学建立前 (1925 年) 就提出了他的假定，当时是这样表述的：“在一个多电子体系中，不可能有两个或两个以上的电子，有相同的四个量子数。”量子力学建立后，就改变成现在这样的表述。我们通常称它为保里原理的一般化表述，以区别于它的原始表述。）这一重要假定称为保里原理，它为元素周期表的事实所证明。

从相对论的量子场论的进一步研究，可以证明凡具有自旋为半整数 ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) 的粒子的波函数必须是反对称的，例如电子、质子、中子、 μ 介子以及各种超子（它们的 s 都等于 $\frac{1}{2}$ ），这些粒子称为费米子。凡自旋为整数 ($s = 0, 1$ 等) 的粒子的波函数必须是对称的，例如光子， π 介子和 K 介子，这些粒子称为玻色子。

由此可见，根据波函数的对称性可以把微粒分成两类：一类粒子的波函数是反对称的，它们不可能有多于一个粒子处于相同的量子态中，这种粒子遵从统计物理中的费米-狄拉克统计法，因此称为费米子，另一类粒子的波函数是对称的，它们所处的量子态不受保里原理的限制，也就是说，可以有不止一个粒子处于同一量子态。这种粒子遵从玻色-爱因斯坦统计法，因此称为玻色子。

事实上，保里原理的原始表述是包含在一般化表述中的。对于一个遵从保里原理的全同

费米子(例如, 电子)体系来说, 它的波函数应该是反对称的, 即

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (8-44)$$

如果电子 1 和 2 的四个量子数完全相同, 即它们就有同样的坐标, 即

$$x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2, m_{s1} = m_{s2}$$

将(8-44)式中的 q_2 换作 q_1 , 就得到

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

$$2\psi = 0$$

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = 0 \quad (8-45)$$

因此, 两个电子处于相同量子态时的 $\psi = 0$, 即在三维空间中的同一点上找到两个具有相同自旋电子的概率为零(这里的“相同自旋”是指 m_s 有相同值)。由于 ψ 是一个连续函数, (8-45)是表明找到两个具有相同自旋的电子在空间相互靠拢的概率是非常小的。所以, 电子的波函数必须是反对称就迫使具有相同自旋的电子相互分开, 因此保里原理又称为保里不相容原理。但是“不相容”并不是一个真实的物理力, 它只是反映了电子的波函数在电子交换时必须是反对称的事实。

三、氮原子

1. 氮原子基态的完全波函数

任何多电子原子都是由核和不同数目的电子所组成, 因此多电子原子就是一个全同粒子(电子)的体系, 所以在研究原子结构时必须考虑到电子的自旋和保里原理。现在我们再重新来考虑一下氮原子的结构。

在上一章微扰理论中曾讨论过对于氮原子的基态的零级波函数为 $1s(1)1s(2)$ 因为粒子的自旋与轨道的相互作用一般来说是很小的。当考虑到自旋时, 我们可以将此空间函数乘上一个自旋函数。我们用记号 $\alpha(1)\beta(2)$ 来表示第一个电子的自旋向上, 第二个电子的自旋向下 ($\alpha(1)$ 就是 $\alpha(m_{s1})$, $\beta(2)$ 就是 $\beta(m_{s2})$)。对于象氮原子这样两个电子的体系的自旋函数可以有以下四种可能(注):

$$\alpha(1)\beta(2) \quad \beta(1)\alpha(2) \quad \alpha(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2)$$

起始两个自旋函数和全同粒子的不可区分性是相违背的, 因为它们将电子 1 和 2 的自旋分别规定得很清楚。但是电子 1 和 2 实际上是无法区分的。再进一步观察时, 就会发现后面两个波函数当电子 1 和 2 交换时它们是对称的, 而前面两个波函数既非对称又非反对称。我们在以前讨论氮原子激发态中曾讨论过, 未微扰函数 $1s(1)2s(2)$ 和 $2s(1)1s(2)$ 并不是一个正确的零级波函数, 只有将它们线性组合起来(见(7-267)和(7-268)式)才是正确的零级波函数。从这一点启示我们如果将 $\alpha(1)\beta(2)$ 和 $\beta(1)\alpha(2)$ 线性组合起来也可以作为好的自旋函数, 因此我们可以采用下列自旋函数

$$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)] \quad (8-46)$$

容易证明上述两个自旋函数是归一化的。这样我们就有以下四个归一化了的自旋函数可

(注) 关于两个自旋角动量的耦合将在下一章中讨论。

以采用:

对称的:

$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (8-47) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \beta(1)\beta(2) & (8-48) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] / \sqrt{2} & (8-49) \end{cases}$$

反对称的:

$$[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] / \sqrt{2} \quad (8-50)$$

这些自旋函数都是归一化的, 并且是互相正交的。现在我们来考虑包含电子自旋在内的零级基态波函数: 因为 $1s(1)1s(2)$ 对于电子 1 和 2 交换是对称的, 但是根据保里原理告诉我们, 包含电子自旋在内的完全波函数必须是反对称的, 所以必须乘以一个反对称的自旋函数, 才能使完全波函数为反对称。在上面的四个自旋函数中, 只有 (8-50) 式是反对称的, 因此对于氦原子的包括自旋在内的完全波函数应该是

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2) \cdot 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (8-51)$$

显然, 上式中的 $\psi^{(0)}$ 当电子 1 和 2 交换时它是反对称的。

由于哈密顿函数并不包含自旋项, 因此可以认为能量将不会因基态波函数将自旋函数包含在内而受到影响(这可以看作是一种很好的近似)。而且氦原子的基态波函数当考虑了自旋以后, 仍旧是非简并的。

我们用下面的试探函数对氦原子基态进行变分法的计算来证明自旋函数并不影响能量值

$$\phi = f(r_1, r_2, r_{12}) 2^{-1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (8-52)$$

其中 f 对于交换电子 1 和 2 是反对称的, 并且还是一个归一化了的函数。所以变分积分为

$$\begin{aligned} \int \phi^* H \phi d\tau &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \iint f^*(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &\times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* H f(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ &\times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

由于 H 对自旋函数没有作用, 因此变分积分就可写成

$$\iint f^* H f d\tau_1 d\tau_2 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)|^2$$

因为自旋函数 $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}$ 是归一化的, 所以

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \iint f^* H f d\tau_1 d\tau_2$$

上述变分积分和没有引入自旋函数的结果完全一样。必须指出, 由于氦原子基态的完全波函数是由对称的空间函数乘上反对称的自旋函数, 所以当我们应用 (7-304) 式变分函数来求氦原子基态能量时, 其中的 $(r_1 - r_2)^j$ 对于电子 1 和 2 交换必须是对称的, 因此就要求 j 只能取偶数, 这就是由于考虑了自旋而对变分函数所作的必要限制。

2. 氦原子激发态的完全波函数

在上一章讨论氦原子激发态中, 我们曾从八个未微扰的波函数来考虑的, 但当我们引入

了电子的自旋再来研究氦原子的微扰问题时,我们就必须将(8-47), (8-48), (8-49)和(8-50)式中的四个自旋函数分别乘上8个轨道函数,这样我们将要处理的就是以下的32个完全波函数

$$\begin{aligned}
 &1s(1)2s(2)\alpha(1)\alpha(2) \\
 &2s(1)1s(2)\alpha(1)\alpha(2) \\
 &1s(1)2p_z(2)\alpha(1)\alpha(2) \\
 &\dots\dots\dots \\
 &1s(1)2s(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}$$

应用简并态的微扰理论,我们就可得到下列形式的久期方程:

$$\left| \begin{array}{cccc}
 \boxed{} & & & \\
 & \boxed{} & & \\
 & & \boxed{} & \\
 & & & \boxed{}
 \end{array} \right| = 0 \quad (8-53)$$

这与(7-258)式形式相同。只是其中的每一小方框代表着一个8行8列的行列式。由于自旋函数的正交性以及微扰函数 $\frac{e^2}{r_{12}}$ 中不含有自旋坐标,所以在这些方框外面的矩阵元都等于零。(8-53)式的根和(7-258)式是一样的。但因有四个自旋函数,所以每个根将出现四次。相应于这些根的正确零级波函数只要用四个自旋函数乘上(7-267), (7-268)和(7-278)式中的正确零级波函数,对于1s2s组态(即(7-267)和(7-268)式中的 ϕ_1^0 和 ϕ_2^0 乘上四个自旋函数)的正确零级波函数为

$$\left. \begin{aligned}
 &\frac{1}{\sqrt{2}}\{1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\}\alpha(1)\alpha(2) \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}}\{1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\} \\
 &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}}\{1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\}\beta(1)\beta(2) \\
 &\frac{1}{\sqrt{2}}\{1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\} \\
 &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}
 \end{aligned} \right\} \quad (8-54)$$

$$\begin{array}{l}
\text{三重态} \\
\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\} \\ \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\} \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \\
\\
\text{独态} \\
\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\} \\ \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \end{array} \right\}
\end{array} \quad (8-55)$$

其中的三重态表示二个电子具有平行的自旋,独态表示二个电子具有自旋反平行(至于为什么称为三重态和独态,我们将在下一章详细讨论)。上述的8个完全波函数中,前面四个函数当

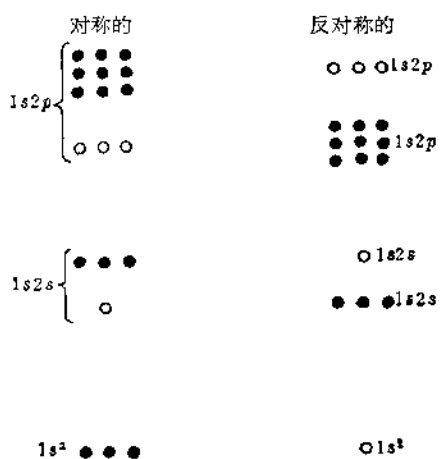


图 8-3 氦原子的组态为 $1s^2$, $1s2s$ 和 $1s2p$ 的能级, 其中 \bullet 表示对称的自旋函数, \circ 表示反对称的自旋函数

交换电子 1 和 2 的坐标时是对称的, 因此它们不符合保里原理的要求, 所以它们不能作为正确的零级波函数。后面的四个完全波函数对于交换电子 1 和 2 的坐标时是反对称的, 其中有的是轨道函数是反对称的, 自旋函数却是对称的, 有的轨道函数是对称的, 但自旋函数却是反对称的。总之, 只有轨道函数和自旋函数中一个是对称的, 另一个是反对称的, 当它们相乘时才会得到反对称的完全波函数。

对于组态 $1s2p$ 用与上述相同的方法, 可以得到对称的和反对称的完全波函数各 12 个, 在 12 个对称波函数中, 有 9 个的自旋函数和轨道函数都是对称的, 只有 3 个自旋函数和轨道函数都是反对称的。

在 12 个反对称的波函数中, 9 个波函数中的自旋函数

是对称的而轨道函数却是反对称的, 其余 3 个波函数中的自旋函数是反对称的而轨道函数却是对称的。图 8-3 表示了氦原子的各个组态的能级, 左边表示的是对称的完全波函数, 右边表示的则是反对称的完全波函数, 它们都是由轨道函数乘自旋函数而得来。当然只有右边的完全波函数才符合保里原理的要求。

四、斯莱脱行列式

从前面讨论中得知, 氦原子基态的完全波函数应该是

$$1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

显然它就等于下列行列式:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

对于 $1s2s$ 组态的四个完全波函数((8-55)式)也可分别表示为

$$D_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 + D_3), D_4, \frac{1}{\sqrt{2}}(D_2 - D_3), \text{ 其中}$$

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

现在我们要问其它的多电子原子的完全波函数是否可以用行列式的形式来描述呢?

当我们忽略掉电子间的相互作用时,一个具有 N 个电子的多电子原子的薛定谔方程的零级近似解就等于单个电子的薛定谔方程解的乘积即

$$\psi_1^{(0)} = (a\alpha)_1 (b\alpha)_2 (c\beta)_3 (d\beta)_4 \cdots (n\alpha)_N \quad (8-56)$$

而此多电子原子的能量 $E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N$ (见(5-46)式)。(8-56)式中 a, b, c, \dots, n 表示 N 个原子轨道,它们是由量子数 n, l, m 所决定的。由于存在着两种可能的自旋本征函数,即 α 和 β , 所以当我们忽略自旋与轨道的相互作用时,就可将完全波函数表示为轨道函数和自旋函数的乘积,例如 $(a\alpha), (b\alpha), (c\beta)$ 等。(8-56)式中每个括号的下标表示不同的电子占有着轨道, $(a\alpha)_1$ 表示第一个电子在 $(a\alpha)$, $(b\alpha)_2$ 表示第二个电子在 $(b\alpha)$ 等,通常用 $\varphi(q_1), \varphi(q_2), \dots, \varphi(q_n)$ 来表示 $(a\alpha), (b\alpha), \dots, (n\alpha)$, 并用 $\varphi(q_1|1), \varphi(q_2|2), \dots, \varphi(q_n|N)$ 来表示 $(a\alpha)_1, (b\alpha)_1, \dots, (n\alpha)_N$, 因此(8-56)式就可写成

$$\psi_1^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi(q_1|1)\varphi(q_2|2)\cdots\varphi(q_n|N) \quad (8-57)$$

当将(8-57)式中的任何一对电子,例如第1个电子和第2个电子的坐标(包括自旋)交换一下后所得到的波函数

$$\psi_2^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi(q_1|2)\varphi(q_2|1)\cdots\varphi(q_n|N) \quad (8-58)$$

显然(8-58)式仍然是和原来的本征值 $E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N$ 相应的本征函数,不但如此,由多次交换也能将 $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ 变成另一个和 E 相应的本征函数。所以由 N 个电子多次交换而引起的不同排列数一共是 $N!$ 个,因此和 E 相应的本征函数就有 $N!$ 个。正如以前在简并态的微扰理论中所讨论过的那样,要得到正确的零级归一化了的波函数必须把这 $N!$ 个波函数线性组合起来,即

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P c_P P \varphi(q_1|1)\varphi(q_2|2)\cdots\varphi(q_n|N) \quad (8-59)$$

当将一对电子进行交换一次或多次后就得到一种排列, P 就代表将 $\varphi(q_1|1)\varphi(q_2|2)\cdots$

$\varphi(q_n|N)$ 变成这种排列的算符。 c_P 是线性组合的系数。这里的 \sum_P 是对 $N!$ 个 P 来进行的。根据保里原理, N 个电子的波函数必须是反对称的。现在的问题就是怎样来选择 c_P 以使 (8-59) 式为反对称函数。显然要 (8-59) 式对交换任何一对电子后为反对称函数, 则必须当一对电子交换一次或奇次时它是反对称的即 c_P 为 -1 , 而当交换二次或偶次时它又是对称的, 即 c_P 为 $+1$, 因此必须按下列规律来选取 c_P , 即

$$c_P = \begin{cases} 1 & (P \text{ 是偶次置换后的排列}) \\ -1 & (P \text{ 是奇次置换后的排列}) \end{cases}$$

所以 (8-59) 式就可写成

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \varphi(q_1|1) \varphi(q_2|2) \cdots \varphi(q_n|N) \quad (8-60)$$

(8-60) 式右边除前面的 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 以外, 其它部分与 (7-43) 式的形式完全一样, 也就是说, 实际上这部分相当于一个行列式, 因此 (8-60) 又可写成

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi(q_1|1) & \varphi(q_2|1) & \cdots & \varphi(q_n|1) \\ \varphi(q_1|2) & \varphi(q_2|2) & \cdots & \varphi(q_n|2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi(q_1|N) & \varphi(q_2|N) & \cdots & \varphi(q_n|N) \end{vmatrix} \quad (8-61)$$

斯莱脱是最先将构成两个电子体系的波函数的方法扩展到多电子体系上去的⁽³⁾, 因此通常称这种行列式为斯莱脱行列式。有时也将斯莱脱行列式中的各个原子轨道的四个量子数全部表示出来。通常用在轨道函数上加一短横表示自旋函数为 β , 轨道函数上不加短横则表示自旋函数为 α , 例如, 对于 Li 原子的基态组态 $1s^2 2s$ (其中三个电子的完全波函数分别为 $1s(1)\alpha(1)$, $1s(1)\beta(1)$ 和 $2s(1)\alpha(1)$) 的斯莱脱行列式为

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \bar{1}s(1) & 2s(1) \\ 1s(2) & \bar{1}s(2) & 2s(2) \\ 1s(3) & \bar{1}s(3) & 2s(3) \end{vmatrix} \quad (8-62)$$

因此只要知道原子中电子所占的自旋和空间轨道, 就可由下列简单的形式来代表 (8-62) 式

$$\psi^{(0)} = |1s\bar{1}s2s| \quad (8-63)$$

其中两竖表示一个行列式, 并在前面乘上 $1/\sqrt{3!}$ 。 $1/\sqrt{3!}$ 是归一化因子, 对于一个 N 阶的斯莱脱行列式, 它的归一化因子是 $1/\sqrt{N!}$ 。从 (8-61) 式可以看到对于其中任何两个电子的交换相当于行列式中两行之间的互相交换, 因此行列式必然改变一个符号, 所以 (8-61) 式是反对称的。如果 (8-61) 式中有两列相同, 即有两个电子的状态 (四个量子数) 完全相同, 则 $\psi^{(0)} = 0$, 这表示不能有两个电子 (实际上可以推广到费米子) 处在同一状态, 因此斯莱脱行列式很自然地把保里原理的原始表述包含在内了。

最后还必须指出, 对于一个具有闭壳层电子的多电子原子, 我们只要用一个斯莱脱行列式来表示它的本征函数就可以了, 但是对于开壳组态常常需要用一定数目的斯莱脱行列式来表示它各个可能的本征函数。

五、锂原子

在氢原子和氦原子的波函数中,当引入自旋函数和保里原理时只能影响能级的简并度,而不致影响它的能量值,但是对于锂原子来说,情况就不相同,自旋的考虑与否能量值的结果是不一样的。

1. 锂原子基态的一级微扰处理(不考虑自旋和保里原理)

象以前处理氦原子基态问题时一样,我们可以将电子间的相互作用作为微扰项,而把三个类氢离子函数的乘积作为未微扰的波函数。因此锂原子的零级波函数为

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2)1s(3) \quad (8-64)$$

而零级(未微扰的)能量为(见(7-165)式)

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2}\right)\left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0}\right) = -27\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) \\ E^{(0)} &= -27(13.606)\text{eV} = -367.4\text{eV} \end{aligned}$$

应用求能量的一级修正值的(7-121)式,并将电子间的相互斥力作为微扰项,因此就有

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau \\ &\quad + \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{23}} d\tau \\ &\quad + \int |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 |1s(3)|^2 \frac{e^2}{r_{13}} d\tau \end{aligned} \quad (8-65)$$

因为人为指定的积分变量并不会影响上述这些定积分的值,所以上式中的三个积分实际上都是相等的。如果我们将第二个积分中的标记1和3交换一下,第三个积分中的标记2和3交换一下,则此两个积分都将等于第一个积分。因此

$$E^{(1)} = 3 \iiint |1s(1)|^2 |1s(2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \int |1s(3)|^2 d\tau_3 \quad (8-66)$$

因为类氢离子的波函数都是归一化的,所以上式最后一个对电子3进行的积分等于1。前而对电子1和电子2的积分和前而对氦原子的一级微扰处理中所遇到的积分完全相同(见(7-170)式),所以可以应用该积分计算的结果(7-178)式,因此(8-66)式就变成

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 3\left(\frac{5Z}{4}\right)\left(\frac{e^2}{2a_0}\right) = 153.1\text{eV} \\ E^{(0)} + E^{(1)} &= -214.3\text{eV} \end{aligned} \quad (8-67)$$

根据上一章对氦原子基态问题的讨论得知,以零级波函数用微扰理论求能量的一级修正值,与以零级波函数作为试探变分函数用变分法求得的结果是完全一样的。因此上述的零级波函数(8-64)式可以看作是一个变分函数。所以根据变分法 $E^{(0)} + E^{(1)}$ 的值必须大于或等于真实的基态能量值。但从锂原子的第一第二和第三电离能得知它的基态能量为

$$-(5.39 + 75.64 + 122.45)\text{eV} = -203.5\text{eV} \quad (8-68)$$

相比之下, $E^{(0)} + E^{(1)}$ 竟然比实验值还要低,这不是与变分原理相违背了吗? 从电离能(第一

电离能很低)和化学的实验事实说明,将锂原子基态的电子组态假定为 $(1s)^3$ 是完全错误的。假如照此办理,那末原子序数为 Z 的原子不是就可以具有基态的电子组态为 $(1s)^Z$ 了吗? 这样将得不出大家所熟知的元素性质的周期性。

上述错误完全是由于没有考虑到电子的自旋和保里原理的缘故。(8-64)式的零级波函数对子交换任何两个电子是对称的,因此如果考虑到保里原理就必须要求完全波函数是反对称的,这样就要乘上一个反对称的自旋函数,但是对于三个电子来说,如果三个电子都在 $1s$ 态构成一个对称函数是很容易的,(例如 $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$),但要构成一个反对称的自旋函数却是不可能的。要能真正符合保里原理,还必须考虑电子的组态。因为 $(1s)^3$ 实际上是不符合保里原理的原始表述的。

2. 用一级微扰理论求锂原子的基态能量

现在我们用符合保里原理的 Li 的斯莱脱行列式来求它的能量的一级修正值。对于锂原子,它的未微扰的哈密顿函数和微扰项分别为

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{Ze^2}{r_3} \quad (8-69)$$

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \quad (8-70)$$

我们知道,对于一个三电子体系要能符合保里原理,它的基态的组态必须是 $1s^2 2s$, 因此它的正确的零级波函数就是(8-62)式的斯莱脱行列式,把它展开就可得到

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} = & 6^{-1/2} [1s(1)1s(2)2s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \\ & - 1s(1)1s(2)2s(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + 1s(1)2s(2)1s(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ & + 2s(1)1s(2)1s(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \end{aligned} \quad (8-71)$$

在这样的计算中 $E^{(0)}$ 应该等于什么? (8-71)式中的每一项包含有二个 $1s$ 类氢离子的波函数和一个 $2s$ 的类氢离子的波函数再乘上一个自旋函数。 $H^{(0)}$ 就是与三个电子相应的三个类氢离子的哈密顿函数的和,其中并不包含自旋函数。因此 $\psi^{(0)}$ 就是 $H^{(0)}$ 的具有本征值为 $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$ 的本征函数的线性组合,其中 $E_{1s}^{(0)}$ 和 $E_{2s}^{(0)}$ 都是类氢离子的能量。因此 $\psi^{(0)}$ 也是 $H^{(0)}$ 的具有本征值为 $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$ 的本征函数。所以

$$\begin{aligned} E^{(0)} = E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)} &= -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2}\right)\left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0}\right) \\ &= -\frac{81}{4}(13.606 \text{ eV}) = -275.5 \text{ eV} \end{aligned} \quad (8-72)$$

在根据(7-121)式计算能量的一级修正值以前,我们先来把 $\psi^{(0)}$ 中具有相同自旋函数的项归并在一起

$$\begin{aligned} \psi^{(0)} = & 6^{-1/2} [1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)]\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ & + 6^{-1/2} [1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)]\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \\ & + 6^{-1/2} [2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)]\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \end{aligned} \quad (8-73)$$

我们将(8-73)式中 $\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ 前面的轨道函数称为 a , 并且令 $A = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$, 以同样的方法定义 $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$ 和 $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ 前面的轨道函数为 b 和 c , 并令 $B = b\alpha(1)$

$\beta(2)\alpha(3)$ 和 $C = c\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$, 因此就可得到

$$\psi^{(0)} = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + b\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + c\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) = A + B + C \quad (8-74)$$

将 $\psi^{(0)}$ 代入(7-121)式, 就可得到

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int |\psi^{(0)}|^2 H' d\tau \\ &= \int |A|^2 H' d\tau + \int |B|^2 H' d\tau + \int |C|^2 H' d\tau \\ &\quad + \int A^* B H' d\tau + \int B^* C H' d\tau + \int A^* O H' d\tau \\ &\quad + \int A B^* H' d\tau + \int B C^* H' d\tau + \int A C^* H' d\tau \end{aligned} \quad (8-75)$$

由于在 A , B 和 C 中不同的自旋函数的正交性, 所以(8-75)式中的最后 6 项积分都等于零, 例如, 积分 $\int A^* B H' d\tau$ 包含着如下的对自旋的求和:

$$\begin{aligned} &\sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} \sum_{m_{s3}} [\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]^* [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \\ &= \sum_{m_{s1}} \beta^*(1)\alpha(1) \sum_{m_{s2}} \alpha^*(2)\beta(2) \sum_{m_{s3}} \alpha^*(3)\alpha(3) = 0 \cdot 0 \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

因为自旋函数都是归一化的, 所以在(8-75)式右边前面的三个积分中的对自旋的求和都等于 1, 所以这些项中将不再包含自旋函数, 因此

$$E^{(1)} = \iiint a^2 H' d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 + \iiint b^2 H' d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 + \iiint c^2 H' d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \quad (8-76)$$

因为被积函数中的 1, 2 和 3 都是人为指定的, 因此把它们重新标记一下, 就不难证明这三个积分是等同的, 所以

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= 3 \int a^2 H' d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ &= 3 \left[\frac{1}{6} \iiint (1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3))^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \right) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\iiint (1s^2(1)2s^2(2)1s^2(3)) \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \right) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \right. \\ &\quad - 2 \iiint 1s(1)2s(2)1s(2)1s(3)2s(3) \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \right) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \\ &\quad \left. + \iiint 1s^2(1)1s^2(2)2s^2(3) \left(\frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} \right) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \right] \end{aligned}$$

应用 $1s$ 和 $2s$ 轨道的正交归一性, 就可得到

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2} \left[2 \iiint 1s^2(1)2s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \iiint 1s^2(1)1s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ &\quad - 2 \iiint 1s(1)2s(2)1s(2)2s(1) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad \left. + 2 \iiint 1s^2(1)2s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \iiint 1s^2(1)1s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] \end{aligned}$$

$$E^{(1)} = 2 \iint 1s^2(1) 2s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \iint 1s^2(1) 1s^2(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ - \iint 1s(1) 2s(2) 1s(2) 2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (8-77)$$

(8-71)式中的积分都是库仑积分和交换积分, 因此可以表示为

$$E^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} \quad (8-78)$$

从(7-170)和(7-178)式得知

$$J_{1s1s} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0} \quad (8-79)$$

从(7-279)式得知

$$J_{1s2s} = \frac{17}{81} \frac{Ze^2}{a_0} \quad K_{1s2s} = \frac{16}{729} \frac{Ze^2}{a_0} \quad (8-80)$$

$$E^{(1)} = \frac{5965}{972} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) = 83.5 \text{ eV} \quad (8-81)$$

所以考虑了一级修正值以后, 锂原子基态的能量为

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -275.5 \text{ eV} + 83.5 \text{ eV} = -192.0 \text{ eV}$$

上述结果与实验值 -203.5 eV 相比, 误差还比较大, 如果要加以改进, 就必须考虑到组态的相互作用, 因此就需要在波函数中考虑到包含除 $1s^2 2s$ 以外的其它组态的斯莱脱行列式的贡献, 同时对能量进行高级的修正。

3. 锂原子基态的变分处理

在上述锂原子基态的计算中, 作为零级波函数的斯莱脱行列式(8-62)式中 Li 的 $1s$ 和 $2s$ 轨道的核电荷我们都是取作 3 的。但是, 前面对氢原子的变分处理给了我们启示: 锂原子的 $2s$ 电子将受到二个 $1s$ 电子的部分屏蔽, 因此有效核电荷将小于 3。即使是 $1s$ 电子, 也要受到另一个 $1s$ 电子的部分屏蔽。因此, 我们用二个变分参数 ξ_1 和 ξ_2 来分别代替 $1s$ 和 $2s$ 轨道中的 Z 以表示有效核电荷。所以根据表 6-3, 我们就可将 Li 中的 $1s$ 和 $2s$ 轨道取作下列形式:

$$f = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\xi_1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi_1 r/a_0} \quad (8-82)$$

$$g = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{\xi_2}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{\xi_2 r}{a_0} \right) e^{-\xi_2 r/2a_0} \quad (8-83)$$

所以作为试探变分函数的斯莱脱行列式就可写成如下形式:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} f(1)\alpha(1) & f(1)\beta(1) & g(1)\alpha(1) \\ f(2)\alpha(2) & f(2)\beta(2) & g(2)\alpha(2) \\ f(3)\alpha(3) & f(3)\beta(3) & g(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (8-84)$$

必须注意: 在(8-84)式中由于应用了 ξ_1 和 ξ_2 来代替 $1s$ 和 $2s$ 轨道中的 Z , 因此破坏了 $1s$ 和 $2s$ 轨道的正交性, 所以(8-84)式不再是归一化了。为此, 在进行变分积分计算时必须应用(7-7)式。变分参数的最佳值可以通过使

$$\frac{\partial W}{\partial \xi_1} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial \xi_2} = 0$$

来求得。其结果为

$$\xi_1 = 2.686, \quad \xi_2 = 1.776 \quad (8-85)$$

从 ξ_2 的数值上可以看出 $2s$ 电子受到 $1s$ 电子比较强烈的屏蔽。计算结果变分积分为

$$W = -7.3922 \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -201.2 \text{ eV} \quad (8-86)$$

上述结果比应用一级微扰理论的结果 -192.0 eV 更接近于实验值 -203.5 eV 。我们当然也可以考虑其它不同于 (8-82) 和 (8-83) 式的轨道函数以改进试探变分函数。但是只要我们仍旧选用斯莱脱行列式的形式，我们就永远得不到真实的基态能量，除非在变分函数中引入 r_{12} , r_{23} 和 r_{13} 或者应用相应于不同组态的几个斯莱脱行列式的线性组合。

六、用阶梯算符法求 S_x 和 S_y 作用在 α 和 β 上的结果〔注〕

前面曾经讲到过 α 和 β 并非 S_x 和 S_y 的本征函数，那末当它们作用在 α 和 β 上时结果又如何呢？为了求出 S_x 和 S_y 作用在自旋本征函数 α 和 β 上的结果，我们可以应用阶梯算符 S_+ 和 S_- 。

正如我们在第六章中所指出的那样，自旋角动量算符服从于一般的角动量根据对易规则所推得的一切结果。因此对于自旋角动量，我们就有类似于 (6-87) 和 (6-88) 式那样的升算符和降算符

$$S_+ = S_x + iS_y \quad (8-87)$$

$$S_- = S_x - iS_y \quad (8-88)$$

根据 (8-2) 式就可推得类似于 (6-91) 和 (6-92) 式的结果，即

$$S_+ S_- = S^2 - S_z^2 + \hbar S_z \quad (8-89)$$

$$S_- S_+ = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z \quad (8-90)$$

从电子自旋的假定 II 中得知

$$\left. \begin{aligned} S_z \alpha &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ S_z \beta &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \right\} \quad (8-4)$$

将 S_+ 作用在 (8-4) 式中的第二式的两边，就可得到与 (6-100) 式类似的结果，即

$$S_z (S_+ \beta) = (-1/2 \hbar + \hbar) (S_+ \beta)$$

$$S_z (S_+ \beta) = \frac{1}{2} \hbar (S_+ \beta) \quad (8-91)$$

从 (8-91) 式得知， $S_+ \beta$ 是 S_z 的具有本征值为 $+\frac{1}{2} \hbar$ 的本征函数，将 (8-91) 式与 (8-4) 式中的第一式相比较，就可看出 $S_+ \beta$ 和 α 都是 S_z 的相应于同一本征值的本征函数，因此它们之间肯定仅差一常数因子 (参阅 (4-143) 式)，所以

$$S_+ \beta = c \alpha \quad (8-92)$$

其中 c 是一常数。现在我们来求 c ，因为

〔注〕 对于略去第六章中用阶梯算符求角动量的本征值一节的读者，本节也可以省略。

$$\alpha = \frac{S_+\beta}{c}$$

根据(8-9)式,就可得到

$$\begin{aligned}\sum_{m_s} \alpha^*(m_s) \alpha(m_s) &= \sum \left(\frac{S_+\beta}{c} \right)^* \left(\frac{S_+\beta}{c} \right) = 1 \\ |c|^2 &= \sum (S_+\beta)^* (S_+\beta) = \sum (S_+\beta)^* (S_x + iS_y) \beta \\ |c|^2 &= \sum (S_+\beta)^* S_x \beta + i \sum (S_+\beta)^* S_y \beta\end{aligned}\quad (8-93)$$

因为 S_x 和 S_y 都是厄米算符,应用厄米算符的性质就可将(8-93)式写成

$$c^* c = \sum \beta [S_x S_+\beta]^* + i \sum \beta [S_y S_+\beta]^* \quad (8-94)$$

在此方程的两边都取复共轭,即得

$$\begin{aligned}cc^* &= \sum \beta^* S_x S_+\beta - i \sum \beta^* S_y S_+\beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* (S_x - iS_y) S_+\beta = \sum \beta^* S_- S_+\beta\end{aligned}\quad (8-95)$$

应用(8-90)式就得到

$$|c|^2 = \sum \beta^* (S^2 - S_z^2 - \hbar S_z) \beta \quad (8-96)$$

再应用(8-4)和(8-5)式,(8-96)式就可写成

$$\begin{aligned}|c|^2 &= \sum \beta^* \left(\frac{3}{4} \hbar^2 - \frac{\hbar^2}{4} + \frac{\hbar^2}{2} \right) \beta - \hbar^2 \sum \beta^* \beta = \hbar^2 \\ |c| &= \hbar\end{aligned}$$

选择 c 的相为零,就得到 $c = \hbar$, 所以(8-92)式就可写成

$$S_+\beta = \hbar \alpha \quad (8-97)$$

用同样的方法可以得到

$$S_-\alpha = \hbar \beta \quad (8-98)$$

因为 α 是 m_s 的最高可能值的本征函数,因此当 S_+ 作用在 α 上,就可得到与(6-119)式同样的结果,即

$$S_+\alpha = 0 \quad (8-99)$$

因为 β 是 m_s 的最低可能值的本征函数,所以

$$S_-\beta = 0 \quad (8-100)$$

从(8-97)和(8-100)式就可得到

$$(S_+ + S_-)\beta = \hbar \alpha \quad (8-101)$$

$$(S_+ - S_-)\beta = \hbar \alpha \quad (8-102)$$

将(8-87)和(8-88)式代入(8-101)和(8-102)式,就得到

$$S_x \beta = \frac{1}{2} \hbar \alpha \quad S_y \beta = -\frac{1}{2} i \hbar \alpha \quad (8-103)$$

用同样的方法可以求得

$$S_x \alpha = \frac{1}{2} \hbar \beta \quad S_y \alpha = \frac{1}{2} i \hbar \beta \quad (8-104)$$

连续应用(8-103)和(8-104)式,就可得到

$$S_x S_y \alpha = \frac{i\hbar^2}{4} \alpha; \quad S_y S_x \alpha = -\frac{i\hbar^2}{4} \alpha \quad (8-105)$$

因此就有

$$(S_x S_y - S_y S_x) \alpha = i\hbar \frac{\hbar}{2} \alpha = i\hbar S_z \alpha \quad (8-106)$$

(8-106)式的结论和(8-2)式根据轨道角动量类推所得的结果是完全一致的。

习 题

1. 证明波函数 $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ (其中 q_1 表示 x_1, y_1, z_1, m_{s_1} , q_2 表示 x_2, y_2, z_2, m_{s_2} , 其余可类推) 不可能对于电子 1 和 2 的交换是对称的, 但对于电子 1 和 3 的交换却是反对称的。
2. 证明算符 P_{12} 是厄米算符。
3. 试问二个处于组态 $(1s)(2p)$ 的开壳层电子, 需要用几个斯莱脱行列式来表示它们的本征函数? 试写出这些行列式 (用 $\varphi(n, l, m|i)$ 来表示原子轨道, 其中 n, l, m 为量子数, i 表明占据此轨道的电子)。
4. 试用非对称的函数 $1s(1)1s(2)2s(3)$ 作为 Li 原子基态的零级波函数计算 Li 原子基态的一级修正值。
5. 试指出下列各函数中那些是对称的, 那些是反对称的。
 - (1) $f(1)g(2)\alpha(1)\alpha(2)$
 - (2) $f(1)f(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$
 - (3) $f(1)f(2)f(3)\beta(1)\beta(2)\beta(3)$
 - (4) $[f(1)f(2) - g(1)g(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$
 - (5) $r_{12}^2 e^{-a_0(r_1+r_2)}$
 - (6) $e^{-a_0(r_1-r_2)}$
6. 试证明 $S_z \beta = 0$, $S_x \alpha = \frac{1}{2} \hbar \beta$, 和 $S_y \alpha = \frac{1}{2} i\hbar \beta$ 。
7. 将题 4 中的波函数 $1s(1)1s(2)2s(3)$ 中的 $1s$ 函数中的 Z 改成有效核电荷 Z' , $Z' = 3 - s$, 并使能量对于 Z' 或者 s 极小。根据如此处理求得的 Li 原子的能量以及对 Li^+ 的类似处理求出 Li 的第一电离能 (Li 的第一电离能的实验值为 5.39 eV)。
8. 证明 α 和 β 分别是 S_x^2 的本征函数 (但并非 S_x 的本征函数)。

参 考 书

1. 量子力学原理, 布洛欣采夫著, 叶蕴理、金星南译 (1956)。
2. William V. Houston, Principles of Quantum Mechanics (1951)。
3. Melvin W. Hanna, Quantum Mechanics in Chemistry (1965)。
4. 原子物理学, 第二卷第一分册, 史包尔斯基著, 周同庆等译 (1958)。
5. Ira N. Levine, Quantum Chemistry (1975)。
6. 量子力学, 周世勋编 (1961)。
7. ALFred Landé, Quantum Mechanics (1951)。
8. Eyring, Walter & Kimball, Quantum Chemistry (1944)。
9. 量子力学导论, 泡令、威耳孙著, 陈洪生译 (1964)。

参 考 文 献

1. O. Stern and W. Gerlach, Z. Physik, **110**, 9, 349 (1922)。
2. W. Pauli, Z. Physik, **31**, 765 (1925)。
3. J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109 (1931)。

第九章 多电子原子

虽然对于电子数 $N \geq 2$ 的多电子原子的薛定谔方程的严格解至今还没有得到,但是当我们应用变分法对 He 以及其它一些轻原子进行处理,并经过相对论和自旋的校正以后就可以使得到结果的准确度和最好的实验值相媲美。至于对较重原子的处理就需要引进更多的近似。在本章中将扼要地介绍多电子原子的一些近似方法,角动量的耦合理论和有关原子结构的一些积分的计算,其中将着重地讨论哈崔的自洽场法,因为它不仅是处理多电子原子的一种重要方法,而且是近代分子轨道近似方法理论的基础。

一、多电子原子的近似处理

1. 多电子原子中的相互作用的分类

要严格地写出多电子原子的哈密顿算符 H 是很困难的,因为其中包括的相互作用项比较多,现在我们来讨论一下相互作用各个项的物理意义和它们的相对大小。多电子原子体系中的相互作用可分为以下几项:

(1) 核与电子之间库仑相互作用势能,即

$$V_{(\text{核}-\text{电})} = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (9-1)$$

(2) 电子与电子之间的库仑相互作用势能,即

$$V_{(\text{电}-\text{电})} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9-2)$$

(3) 由于保里原理而出现的交换能。(将在下面讨论)

(4) 自旋-轨道耦合的势能。

由于电子是带负电的,它的轨道和自旋都和磁矩相应,两个磁矩之间存在着相互作用(将在下面讨论)。

(5) 自旋磁矩和自旋磁矩之间的相互作用⁽¹⁾。

(6) 电子和电子间由于轨道运动所相应的磁矩的相互作用。

(7) 由于考虑相对论而引入的补充项⁽²⁾

$$V_{\text{相对论}} = \sum_i \frac{p_i^4}{8m^3c^2} \quad (9-3)$$

(8) 其它效应,例如,由于原子核的大小不是无穷小,因此引起在核旁的电场改变的效应等。

在上面列举的这些相互作用中,前面的三种相互作用是主要的。根据这个特征,我们可以把这三种相互作用考虑为零级近似,然后再把其它各种相互作用作为改正而逐步考虑进去。

2. 交换能

现在来看一下交换能的物理意义。在第七章中我们曾在氦原子的第一激发态的讨论中提到过交换积分

$$K_{1s2s} = \iint 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9-4)$$

这个交换积分有时也称为交换能。它是与电子的交换有关, 因为从一级微扰理论得知, 能量的一级修正值等于微扰项在体系的未微扰态($\psi_1^{(0)}$)的平均值。如果以 $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ 为未微扰的波函数, 则能量的一级修正

$$E^{(1)} = \int \psi_1^{(0)*} \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^{(0)} d\tau = \int 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(1)2s(2) d\tau_1 d\tau_2 = J_{1s2s} \quad (9-5)$$

但是根据保里原理, 电子的完全波函数必须是反对称的, 因此它的轨道函数必须是对称的或者是反对称的, (见(8-54)和(8-55)式), 为此必须采用下列正确的零级波函数, 即

$$\psi_{s,A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)\}$$

所以能量的一级修正值为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int \psi_{s,A}^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{s,A} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \frac{1}{2} \{1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)\}^* \frac{e^2}{r_{12}} \{1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)\} d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \int 2\{1s(1)2s(2)\}^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \pm \frac{1}{2} \left\{ 2 \left[1s(1)2s(1) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(2)2s(2) \right] d\tau_1 d\tau_2 \right\} \\ &= J_{1s2s} \pm K_{1s2s} \end{aligned} \quad (9-6)$$

将(9-6)式与(9-5)式比较一下, 就可看出 K_{1s2s} 这一项的出现完全是为了满足保里原理而引用了 $\psi_{s,A}$ 的结果。我们现在再对 K_{1s2s} 作进一步的研究, 令

$$\rho_{1s2s}^{(1)} = 1s(1)2s(1)$$

$$\rho_{1s2s}^{(2)} = 1s(2)2s(2)$$

则我们就可以把 K_{1s2s} 看作是概率密度分别为 $\rho_{1s2s}(1)$ 和 $\rho_{1s2s}(2)$ 的两个电子的相互作用的库仑能, 当某个电子处于确定的态中, 例如第一个电子在 $1s$ 态中, 则 $2s(1) = 0$, 从而 $K_{1s2s} = 0$ 。如果电子所处的状态不是 $1s$ 或 $2s$, 而是两个量子数相差很大的状态函数, 令它们为 ψ_a 和 ψ_b , 由于它们的重迭极少, 因此电子不能交换地处于两个状态之中。也就是说, 当 ψ_a 具有最大值时, ψ_b 几乎等于零, 反过来也一样, 所以

$$\rho_{ab}(1) = \psi_a^*(1)\psi_b(1) \cong \psi_b^*(1)\psi_a(1) \cong 0$$

$$\rho_{ab}(2) = \psi_a^*(2)\psi_b(2) \cong \psi_b^*(2)\psi_a(2) \cong 0$$

这样 $K_{ab} = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b(1)\psi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 = 0$, 由此可见, 只有电子交换地处于 a 和 b 两个状态中, K_{ab} 才不等于零, 正是因为这样, 我们才把它称为交换能。因此交换积分的出现在能量表示式中完全是全同粒子的等同性的结果。(9-6)式所表示的能量是根据量子力学定律计算的电子的静电相互作用的能量。把库仑能量的平均值 $\frac{e^2}{r_{12}}$ (或写作 $\left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle$) 分成正常的库

仑能和交换能, 在解释一系列物理现象时是很有成效的, 例如原子中出现有仲态和正态之分 (仲氦和正氦), 铁磁现象, 以及核子之间的相互作用等都可用交换效应来解释。

3. 有心力场近似

从上面的讨论可以看出, 多电子原子的哈密顿算符中的相互作用能主要的应该包括头上三项, 因此我们可以将哈密顿算符写成

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N -\frac{e^2}{r_{ij}} \quad (9-7)$$

上式右边的最后一项表示电子之间的相互作用能, 它的大小与核和电子的作用属于同一数量级, 因此决不能把它忽略。因为 $\frac{e^2}{r_{ij}}$ 项的存在, 所以薛定谔方程中的变量就不能进行分离。

为了求多电子原子的近似解, 通常采用所谓有心力场近似。在这种近似中假设每一个电子在一个由核和其它电子所产生的球形对称势场 $V(r)$ 中运动。因此势能 V 与角度部分无关。对于每个电子来说, 如果 $V(r)$ 由于邻近有其它电子通过而受到的偏离相当小的话, 那末这将是一个较好的近似。因为由核所产生的势能的大小是其它邻近电子所产生的随着与所考虑的这个电子的距离而变化得很慢的有起伏的势能的 Z 倍。因此以上这个近似可以看作是合适的, 所以在这种近似中首先必须计算出有心力场, 也就是求出 $V(r)$, 其次就要对这个近似所得到的结果加以修正。在有心力场近似的考虑下, (9-7) 式可以写成

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_i(r_i) \right] \psi^{(0)} = E \psi^{(0)} \quad (9-8)$$

对于一中性原子来说, 电子在离核很远的距离 r 时, 势能 $V(r)$ 具有的形式为 $-\frac{e^2}{r}$, 这时该电子的势能可看作由一个带一价正电荷的离子对它的作用。在氢原子中的电子的势能在距离为 r 时等于 $-\frac{e^2}{r}$, 而该电子的无限个束缚态能级是由量子数 n, l, m 所表征的。在多电子原子中对于 n 很大时, 电子的波函数在靠近核处的值很小, 因此只有在 r 很大时, $V(r)$ 才有意义, 所以, 我们可以预期它也有无限个能级。它们也可用 n, l, m 来表征, 由于电子的自旋, 所以描述在有心力场中运动的一个电子需要用 n, l, m 和 m_s 四个量子数。也就是用归一化的 $R(r)$ 乘上球谐函数, 而且这些类氢离子的波函数都应采用有效核电荷 (这从前面二章对氦和锂原子的变分处理中可以明显看出需要这样做)。所以在有心力场的近似中, (9-8) 式有分离变数的解存在, 即

$$\psi^{(0)} = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) \varphi_3(q_3) \cdots \varphi_n(q_n) \quad (9-9)$$

其中 q_1 代表 n_1, l_1, m_1, m_{s1} , 余类推。而相应的能量

$$E^{(0)} = \varepsilon_1^{(0)} + \varepsilon_2^{(0)} + \cdots + \varepsilon_n^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^{(0)} \quad (9-10)$$

(9-9) 和 (9-10) 式满足下列方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r_i) \right) \varphi_i(q_i) = \varepsilon_i^{(0)} \varphi_i(q_i) \quad (9-11)$$

显然, (9-11) 式为一个电子在核和其它电子所产生的有心力场中的薛定谔方程。总之, 在有心力场的近似中, 原子的波函数是每个电子的波函数的乘积, 能量则等于每个电子能量

的和。

根据保里原理,在同一原子中不能有多于一个电子的四个量子数完全相同。当 Z 增加时,电子连续地填充到最低的能量态中,因此在有心力场近似中,一个原子的基态就是没有比已经被电子充满的状态的能量更低的状态而未被电子充满。由于在 l 相同时, m 和 m_s 可以取不同的数值,因此在以 n 和 l 来描述的具有相同能量的层中,共有 $2(2l+1)$ 个电子,而一个原子的基态的电子组态就可用每一层电子的数目来描述。例如,钠 ($Z=11$) 和汞 ($Z=80$) 的基态的电子组态为

$$\text{Na: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$$\text{Hg: } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$$

因此任何多电子原子只要我们根据电子层的能量次序就能很快地写出它的基态的电子组态,从光谱中可以证明,电子层的能量次序为

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p, [6s, 4f, 5d], 6p, [7s, 5f, 6d]$$

其中方括弧中的电子层能量很相近,因此常常不按上述次序来填充。这些电子层的能量是非常相近的,因为 n 的增加和 l 的减少使得能量的变化相互抵消了。表 9-1 是各个原子基态的电子组态。

4. 哈崔-福克(Hartree-Fock)自洽场(S. C. F)法

现在我们先来讨论有心力场近似中需要解决的首要问题,也就是怎样确定势能 $V(r)$ 。通常采用两种方法即自洽场法和统计法,我们将首先较详细的介绍自洽场法,然后再讨论统计法。自洽场法首先是由哈崔在 1928 年提出来的,后来又经过福克和斯莱脱等人的发展⁽⁸⁾。

(1) 自洽场法的基本原理

根据有心力场近似,每个电子都是在一个由核和其它电子所产生的平均势场中运动。每个电子的波函数可以用 φ_i 来表示,它们都要服从薛定谔方程(9-11)式,而原子的波函数则为各个电子波函数的乘积。如果 φ_i 能够求出 ψ 当然也就求得了。但是要求出 φ_i 必须先知道 $V(r)$, 那末 $V(r)$ 又是怎样确定的呢?

现在我们将注意力集中在第 1 个电子上。可以认为电子 1 是在电子 2, 3, \dots , n 的电荷分布中运动着,这相当于假定第 2, 第 3, \dots , 第 n 个电子的波函数与第一个电子的坐标无关。由于波函数与电荷分布相关,因此可将电子 1 和其它各个电子的瞬时相互作用都看作是均等的,因为两个点电荷间的势能为 $V_{12} = \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$ 。所以电子 1 和其它电子的相互作用就可以写成

$$V(r_1) = V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} \quad (9-12)$$

如果我们以 ρ_2 来表示单位体积内电子 2 的电荷分布,即电荷密度,则在微体积 $d\tau_2$ 内的无限小电荷 q_2 就等于 $\rho_2 d\tau_2$, 因此将电子 1 和各个无限小的电荷元 q_2 的相互作用相加起来,我们就得到

$$V_{12} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (9-13)$$

从(9-9)式得知,第 i 个电子的概率密度为 $|\varphi_i|^2$, 因为电子 2 所带的电荷是 $-e$, 所以我们

表 9-1 原子基态的电子组态〔注〕

	<i>s</i>	<i>s</i> ²	<i>p</i>	<i>p</i> ²	<i>p</i> ³	<i>p</i> ⁴	<i>p</i> ⁵	<i>p</i> ⁶	<i>d</i>	<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁴	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ⁹	<i>d</i> ¹⁰				
1 <i>s</i>	II 1	He 2																				
2 <i>s</i>	Li 3	Be 4																				
2 <i>p</i>			B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10														
3 <i>s</i>	Na 11	Mg 12																				
3 <i>p</i>																				Al 13	Si 14	P 15
4 <i>s</i> , 3 <i>d</i>	K 19	Ca 20								4 <i>s</i> ⁰												
										4 <i>s</i>					Cr 24							Cu 29
										4 <i>s</i> ²	Sc 21	Ti 22	V 23		Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28				Zn 30
4 <i>p</i>			Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36														
5 <i>s</i> , 4 <i>d</i>	Rb 37	Sr 38								5 <i>s</i> ⁰									Pd 46			
										5 <i>s</i>					Nb 41	Mo 42		Ru 44	Rh 45			Ag 47
										5 <i>s</i> ²	Y 39	Zr 40			Tc 43							Cd 48
5 <i>p</i>			In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54														
6 <i>s</i> , 4 <i>f</i> , 5 <i>d</i>	Cs 55	Ba 56								6 <i>s</i> ⁰												
										6 <i>s</i>											Pt 78	Au 79
										6 <i>s</i> ²	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77					Hg 80
6 <i>p</i>			Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86														
7 <i>s</i> , 5 <i>f</i> , 6 <i>d</i>	Fr 87	Ra 88								7 <i>s</i> ⁰												
										7 <i>s</i>												
										7 <i>s</i> ²	Ac 89	Th [†] 90										
* 4 <i>f</i> :	5 <i>d</i> ⁰		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63		Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70							
	5 <i>d</i>							Gd 64								Lu 71						
		<i>f</i>	<i>f</i> ²	<i>f</i> ³	<i>f</i> ⁴	<i>f</i> ⁵	<i>f</i> ⁶	<i>f</i> ⁷	<i>f</i> ⁸	<i>f</i> ⁹	<i>f</i> ¹⁰	<i>f</i> ¹¹	<i>f</i> ¹²	<i>f</i> ¹³	<i>f</i> ¹⁴							
† 5 <i>f</i> :	6 <i>d</i> ⁰																					
	6 <i>d</i>		Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94																

〔注〕 本表未包括原子序数在 95 以上的重元素在内。

可以认为它的电荷密度 $\rho_2 = e|\varphi_2|^2$, 这样就得到

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|\varphi_2|^2}{r_{12}} d\tau_2 \quad (9-14)$$

代入(9-12)式就得到电子1和其它电子的相互作用的势能为

$$V(r_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\varphi_j|^2}{r_{1j}} d\tau_j \quad (9-15)$$

因此电子1和其它电子以及核之间相互作用的势能就可以写成

$$V_1(r_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\varphi_j|^2}{r_{1j}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (9-16)$$

将 $V_1(r_1)$ 代入单电子的薛定谔方程(9-11)式就可得到电子1的薛定谔方程

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] \varphi_1^{(1)}(q_1) = \varepsilon_1 \varphi_1^{(1)}(q_1) \quad (9-17)$$

(9-17)式中的 ε_1 是在采用了上述这样近似下的轨道能量。只要我们根据经验先假定一个 $\varphi_i(q_i)$ (如前所述一般用一个归一化的 r 的函数乘上一个球谐函数), 这样就可从(9-16)式来计算 $V_1(r_1)$, 有了 $V_1(r_1)$ 就可代入(9-17)式, 从而求得 $\varphi_1^{(1)}(1)$, 这样就得到了一个改进的电子1的轨道。由于我们假定势能是球形对称的, 因此在 $\varphi_1^{(1)}(1)$ 中的角度因子就是球谐函数, 径向因子则是和(6-194)式形式相同的一维薛定谔方程的解, 由于 $V_1(r_1)$ 并非一个简单的库仑势能, 因此径向因子 $R(r)$ 就不是一个类氢离子函数。

我们可以同样地将电子2看作在其它电子产生的电荷分布中运动着, 这里电子的电荷密度为

$$-e[|\varphi_1^{(1)}(q_1)|^2 + |\varphi_2(q_2)|^2 + |\varphi_3(q_3)|^2 + \cdots + |\varphi_n(q_n)|^2]$$

因此我们就可以类似于(9-16)式的公式来计算 $V_2(r_2)$, 然后代入(9-11)式解出此单电子的薛定谔方程就可得到改进的电子2的轨道。继续上述的步骤, 我们就可得到一系列改进的 n 个电子的轨道 $\varphi_i^{(1)}(q_i)$ 。然后将这些得到改进的 $\varphi_i^{(1)}(q_i)$ 再代入类似于(9-16)式的势能公式, 重新再计算势能, 并将得到的 $V_i(r_i)$ 再代入(9-11)式计算新的 $\varphi_i^{(2)}(q_i)$ 。这样循环多次, 直到求得的 $\varphi_i^{(n)}(q_i)$ 是自治的为止, 即前一次与后一次计算的 $\varphi_i^{(n)}(q_i)$ 完全一致(当然 $V_i(r_i)$ 也一定一致)。这时所得到的一系列 $\varphi_i^{(n)}(q_i)$ 就是哈崔自治场的波函数。

现在要问, 我们怎样从SCF法中求得原子的能量呢? 也许有人认为只要将各个电子轨道的能量加起来就可以了, 但这是不正确的。因为在求得 ε_1 时我们是从方程(9-17)的求解着手的, 在(9-11)式中势能包含着电子1和2, 1和3, ...1和 n 的相斥能, 然而当我们求 ε_2 时在求解的薛定谔方程中的势能又要包括2和1, 2和3, ..., 2和 n 之间的相斥能, 因此如果我们取 $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i$ 作为总能量时, 实际上我们多算了一次电子之间的相斥能, 所以对于原子的总能量, 必须从轨道能量的和中减去这一项, 即

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i,j=1}^N \iint \frac{e^2 |\varphi_i(q_i)|^2 |\varphi_j(q_j)|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \\ E &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \end{aligned} \quad (9-18)$$

(9-18)式中的 J_{ij} 就是库仑积分。

(2) 哈崔法计算中的能量积分

现在来看一下能量计算中涉及到的一些积分, 如果用第六章中讲到的原子单位来表示, 则多电子原子的哈密顿算符就可写成

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (9-19)$$

令

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (9-20)$$

则(9-19)式可写成

$$H = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i,j=1}^N g_{ij} \quad (9-21)$$

对于在有心力场中运动的单个电子根据(6-250)式得知用原子单位表示的类氢离子的径向方程为

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (9-22)$$

如果令 $P(r) = rR(r)$, 则上式还可化简为

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(r) = 0 \quad (9-23)$$

于是(9-20)式中的 f_i 可以表示成

$$f_i = -\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr_i^2} - \frac{l(l+1)}{r_i^2} + \frac{2Z}{r_i} \right] \quad (9-24)$$

其中

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 = -\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr_i^2} - \frac{l(l+1)}{r_i^2} \right] \quad (9-25)$$

为了计算多电子原子的能量, 我们必须计算下列能量积分, 即

$$\begin{aligned} E &= \int \psi^{(0)*} H \psi^{(0)} d\tau \\ &= \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(q_i) f_i \varphi_i(q_i) d\tau_i + \sum_{i,j=1}^N \int \varphi_i^*(q_i) \varphi_j^*(q_j) g_{ij} \varphi_i(q_i) \varphi_j(q_j) d\tau_i d\tau_j \\ &= \sum_{i=1}^N \langle i|f|i\rangle + \sum_{i,j=1}^N \langle ij|g|ij\rangle \end{aligned} \quad (9-26)$$

我们现在来求 $\langle i|f|i\rangle$, 为此先求 $\langle i|f|i'\rangle$, 然后令 $\varphi'_i = \varphi_i$ 即可。根据(6-84)式我们可以取单电子波函数为

$$\begin{aligned} \varphi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \phi, s) &= \frac{(-1)^{(m+|m_s|)/2}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \\ &\quad \times R_{n,l}(r) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} v_{m_s}(s) \end{aligned} \quad (9-27)$$

其中

$$R_{n,l}(r) = \frac{P_{nl}(r)}{r}$$

而 $R_{n,l}(r)$ 和 $P_{nl}(r)$ 都是归一化的, 因此

$$\int_0^\infty [P_{nl}(r)]^2 dr = 1 \quad (9-28)$$

因为当 $m > 0$ 时, 下式成立⁽⁴⁾

$$\Theta_{l,m} = (-1)^m \Theta_{l,-m} \quad (9-29)$$

因此只有当 m 为正的奇数时在 $\Theta_{l,m}$ 的前面才需要乘上一个 -1 的因子, 所以就有(9-27)式前面的 $(-1)^{(m+|m|)/2}$ 的因子。为了求得 $\langle i|f|i\rangle$ 我们可以先求 $\langle i|f|i'\rangle$ 然后令 $\varphi'_i = \varphi_i$ 即可。根据(9-25)式可以得到

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \varphi'_i &= \frac{(-1)^{(m_i+|m_i|)/2}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l'_i+1)(l'_i-|m'_i|)!}{(l'_i+|m'_i|)!}} \\ &\quad \times P_{l'_i}^{m'_i}(\cos\theta) e^{im'_i\phi} v_{m'_i}(s) \frac{1}{2} \\ &\quad \times \left[-\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l'_i(l'_i+1)}{r_i^2} \right] P_{n'_i l'_i} \end{aligned} \quad (9-30)$$

我们在(9-30)式左边乘以 φ_i^* , 并对空间坐标积分和对自旋求和, 由于联属勒让德函数和自旋函数等的正交性, 因此除 $l_i = l'_i$, $m_i = m'_i$, $m_s = m'_s$ 以外, 其它的项都等于零, 即

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \varphi'_i d\tau_i &= \delta(l_i, l'_i) \delta(m_i, m'_i) \delta(m_s, m'_s) \\ &\quad \times \int_0^\infty P_{n_i l_i}^*(r) \frac{1}{2} \left[-\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} \right] P_{n'_i l'_i}(r) dr_i \end{aligned} \quad (9-31)$$

因为具体运算时一阶导数的乘积比求二阶导数来得方便, 因此可用分部积分法使(9-31)式变成下列形式:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \varphi'_i d\tau_i &= \delta(l_i, l'_i) \delta(m_i, m'_i) \delta(m_s, m'_s) \\ &\quad \times \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[r_i^2 \frac{dR_{n'_i l'_i}^*}{dr_i} \frac{dR_{n_i l_i}}{dr_i} + l_i(l_i+1) R_{n_i l_i}^* R_{n'_i l'_i} \right] dr_i \\ &= \delta(l_i, l'_i) \delta(m_i, m'_i) \delta(m_s, m'_s) \\ &\quad \times \frac{1}{2} \int_0^\infty r_i^{2l_i+2} \frac{d}{dr_i} \left(\frac{R_{n_i l_i}^*}{r_i^{l_i}} \right) \frac{d}{dr_i} \left(\frac{R_{n'_i l'_i}}{r_i^{l'_i}} \right) dr_i \end{aligned} \quad (9-32)$$

(9-32)式中的第二种表示形式在通常的文献中不大看到, 它是由费里曼和罗定⁽⁵⁾提出来的, 这是一种很适合实际运算的形式。

用同样地方法可以求得

$$\begin{aligned} \int \varphi_i^* \left(-\frac{2Z}{r_i} \right) \varphi'_i d\tau_i &= \delta(l_i, l'_i) \delta(m_i, m'_i) \delta(m_s, m'_s) \\ &\quad \times \left(-2Z \int_0^\infty r_i R_{n_i l_i}^* R_{n'_i l'_i} dr_i \right) \end{aligned} \quad (9-33)$$

所以单电子积分 $\langle i|f|i\rangle$ 可以表示成

$$\begin{aligned} \langle i|f|i\rangle &= I(n_i l_i) = \int \varphi_i^* \frac{1}{2} \left(-\nabla_i^2 - \frac{2Z}{r_i} \right) \varphi_i d\tau_i \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[r_i^{2l_i+2} \frac{d}{dr_i} \left(\frac{R_{n_i l_i}^*}{r_i^{l_i}} \right) \frac{d}{dr_i} \left(\frac{R_{n_i l_i}}{r_i^{l_i}} \right) - 2Z r_i R_{n_i l_i}^* R_{n_i l_i} \right] dr_i \end{aligned} \quad (9-34)$$

现在再来求积分 $\langle ij|g|ij\rangle$ 。我们将讨论更为普遍的情况即积分 $\langle ij|g|ri\rangle$ 。我们可将 $g = \frac{1}{r_{ij}}$ 用牛曼展开式来表示, 因为避免与 φ_i , φ_j 等函数中的 l_i , l_j 等相混淆, 我们用 l 来代替(7-199)式中的 l , 所以

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k^{(m)}(\cos \theta_1) P_k^{(m)}(\cos \theta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (9-35)$$

应用(9-35)式 $\langle ij|g|rt\rangle$ 就可表示成下列形式:

$$\begin{aligned} \langle ij|g|rt\rangle = & \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \delta(m_{si}, m_{sr}) \delta(m_{sj}, m_{st}) \\ & \times (-1)^{(m_{li}+|m_{li}|+m_{lj}+|m_{lj}|+m_{lr}+|m_{lr}|+m_{lt}+|m_{lt}|)/2} \\ & \times \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i-|m_{li}|)!}{(l_i+|m_{li}|)!}} \sqrt{\frac{(2l_j+1)(l_j-|m_{lj}|)!}{(l_j+|m_{lj}|)!}} \\ & \times \sqrt{\frac{(2l_r+1)(l_r-|m_{lr}|)!}{(l_r+|m_{lr}|)!}} \sqrt{\frac{(2l_t+1)(l_t-|m_{lt}|)!}{(l_t+|m_{lt}|)!}} \\ & \times \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n,li}^*(r_1) R_{n,lj}^*(r_2) R_{n,lr}(r_1) R_{n,lt}(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ & \times \int_0^{\pi} P_l^{(|m_{li}|)}(\cos \theta_1) P_l^{(|m_{lj}|)}(\cos \theta_1) P_k^{(m)}(\cos \theta_1) \frac{\sin \theta_1}{2} d\theta_1 \\ & \times \int_0^{\pi} P_l^{(|m_{lj}|)}(\cos \theta_2) P_l^{(|m_{lt}|)}(\cos \theta_2) P_k^{(m)}(\cos \theta_2) \frac{\sin \theta_2}{2} d\theta_2 \\ & \times \int_0^{2\pi} e^{i(-m_{li}+m_{lr}+m)\phi_1} \frac{d\phi_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m_{lj}+m_{lt}-m)\phi_2} \frac{d\phi_2}{2\pi} \end{aligned} \quad (9-36)$$

(9-36)式看上去似乎很复杂,实际上当考虑到对 ϕ 这部分来进行积分时就可简化。因为这些积分除指数等于零时它将等于1以外,其它指数不为零时积分都等于零。因此要考虑积分不为零时,就必须有

$$m = m_{li} - m_{lr} = -m_{lj} + m_{lt} \quad (9-37)$$

从(9-37)式就得到

$$m_{li} + m_{lj} = m_{lr} + m_{lt} \quad (9-38)$$

由此可知,只有在 ϕ_i^* 与 ϕ_j^* 中的 m_i 的和等于 ϕ_r 与 ϕ_t 中的 m_i 的和时,积分 $\langle ij|g|rt\rangle$ 才不等于零。由于 m 必须满足(9-37)式,因此对 m 的求和中只有满足这一条件的这一项才存在。

对于(9-36)式 θ 部分的积分包括着三个联属勒让德函数的乘积。任何这一类的积分都可用正弦和余弦的幂来表示联属勒让德函数而求得。然而首先是库特⁽⁶⁾,后来是拉卡⁽⁷⁾都提出一个普遍的运算公式。库特的公式为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_l^u(u) P_m^v(u) P_n^w(u) du \\ & = (-1)^{s-m-w} \frac{(m+v)! (n+w)! (2s-2n)! s!}{(m-v)! (s-l)! (s-m)! (s-n)! (2s+1)!} \\ & \times \sum_t (-1)^t \frac{(l+u+t)! (m+n-u-t)!}{t! (l-u-t)! (m-n+u+t)! (n-w-t)!} \end{aligned} \quad (9-39)$$

在这个式子中,第一点就是假定 u, v 和 w 都是零或者正值而且

$$u = v + w \quad (9-40)$$

因此我们将由在积分(9-36)式中的各个 m_i 的符号来进行 u 的不同选择,在(9-39)式中的 s 是如下定义的,即

$$l+m+n=2s \quad (9-41)$$

其中 s 是整数; 积分除 $l+m+n$ 是偶整数以外将等于零。除非下列条件成立否则积分将等于零, 即

$$m+n \geq l \geq m-n \quad (9-42)$$

这就称为三角条件, 根据这个条件, l, m, n 可以选作一个三角形的边。并假定

$$m \geq n \quad (9-43)$$

(9-39)式中对 t 的求和, 必须将 t 取作与阶层记号相一致的所有整数, 因为负数的阶乘是没有意义的。

为了得到一个尽可能简化的公式, 英格利斯和雪脱莱⁽⁸⁾ 首先定义了(9-36)式中 θ 部分积分的一些系数, 并将(9-36)式前面的 -1 因子和平方根放进了进去, 系数的定义为

$$\begin{aligned} c^k(lm, l'm') &= (-1)^{(m+|m|+m'+|m'|+(m-m')+(m-m'))/2} \\ &\times \sqrt{\frac{(k-|m-m'|)!}{(k+|m-m'|)!}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \\ &\times \sqrt{\frac{(2l'+1)(l'-|m'|)!}{(l'+|m'|)!}} \times \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \\ &\times P_l^{|m|}(u) P_{l'}^{|m'|}(u) P_k^{|m-m'|}(u) du \end{aligned} \quad (9-44)$$

这些系数 c 可以从(9-39)式来计算, 上述作者列出了表格, (在附录中附有表格), 应用了这些系数(9-36)式就可表示为

$$\begin{aligned} \langle ij|g|rt \rangle &= \delta(m_{s_i}, m_{s_r}) \delta(m_{s_j}, m_{s_t}) \delta(m_{l_i}+m_{l_r}, m_{l_j}+m_{l_t}) \\ &\times \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_i m_{l_i}, l_r m_{l_r}) c^k(l_j m_{l_j}, l_t m_{l_t}) R^k(ij, rt) \end{aligned} \quad (9-45)$$

其中

$$R^k(ij, rt) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(r_1) R_{n_j l_j}^*(r_2) R_{n_r l_r}(r_1) R_{n_t l_t}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (9-46)$$

这里我们用考登和雪脱莱的记号表示, 请读者注意, 在(9-45)式中第二个因子 $c^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j})$ 中下标的次序倒转的情况。从附录中的表格中可以看出对于 c^k 不等于零的 k 的最高值为 $l+l'$; 这从三角形条件(9-42)式换一个表示形式 $l+l' \geq k \geq l-l'$ 中就可得出。(9-45)式中的求和并非真的从 0 到无穷大, 它只有一个有限的上限, 就是 l_i+l_r 和 l_j+l_t 二个数值中的较小的一个。因此库仑能量的矩阵元的计算并不是很难处理的。

我们通常遇到的对角矩阵元为库仑积分 $\langle ij|g|ij \rangle$ 和交换积分 $\langle ij|g|ji \rangle$, 对于这些积分除掉用前面讲过的 J 和 K 来表示以外, 通常对库仑积分可用下列记号

$$\langle ij|g|ij \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) F^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (9-47)$$

其中

$$a^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) = c^k(l_i m_{l_i}, l_i m_{l_i}) c^k(l_j m_{l_j}, l_j m_{l_j}) \quad (9-48)$$

$$\begin{aligned} F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= R^k(ij, ij) \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(r_1) R_{n_j l_j}^*(r_2) R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (9-49)$$

a^k 可直接从 c^k 的表中求得。对于交换积分可用下列记号来表示

$$\langle ij | g | ji \rangle = \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (9-50)$$

其中

$$b^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) = [c^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j})]^2 \quad (9-51)$$

$$G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(ij; ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(r_1) R_{n_j l_j}^*(r_2) R_{n_i l_j}(r_1) R_{n_i l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (9-52)$$

b^k 可直接从 c^k 的表中求得。

(3) 自治场法的应用和发展

哈崔在 1928 年首先用自治场法计算了一些原子和离子 (He , Rb^+ , Rb , Na^+ , Cl^-)。后来他和其他少数人陆续又计算了相当多的原子和离子。关于哈崔的计算, 可以参阅他写的专著。目前这个方法还广泛地用于对分子和晶体的研究。图 9-1 就是用哈崔的自治场法计算的碱金属的各层电子的径向分布。

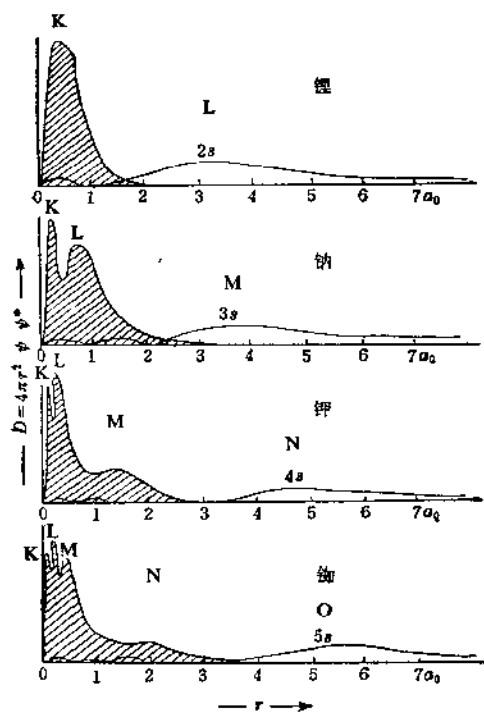


图 9-1 碱金属原子的电子径向分布曲线

直到 f 和 g 不再有所改进为止, 这样就得到了 Li 基态的哈崔-福克波函数。

当用 (9-53) 式来代替 (9-9) 式并应用变分法, 就可得到下列福克方程⁽⁹⁾。

$$-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \varphi_i(1) - \frac{Z}{r_1} \varphi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) - \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \varphi_j(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (9-54)$$

在 (9-54) 式中我们采用了原子单位, $\varphi_i(1)$ 表示第 1 个电子处于第 i 个轨道, 余可类推, 其中 $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$ 表示只有 $m_{s_i} = m_{s_j}$ 的项才存在, 其它项都等于零。如果采用原子单位, 并且不考虑哈崔的球形平均过程 (即单电子波函数中角度部分仍旧考虑在内) 就可将 (9-17) 式的哈崔方程表示为

$$-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \varphi_i(1) - \frac{Z}{r_1} \varphi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int |\varphi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) - \left[\int \varphi_i^*(2) \varphi_i(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1) \quad (9-55)$$

上式左边的第三项求和是从 1 到 N , 这比 (9-17) 式多了 $j=i$ 的一项, 因此在这里要减去这一项 (即左边的第四项)。将 (9-54) 式左边乘上 $\varphi_i^*(1)$ 并积分, 就可得到

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle + \sum_{j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] \quad (9-56)$$

ε_i 表示多电子原子中第 i 个电子的轨道能量, 如果用 (9-53) 式来代替 (9-9) 式进行总能量表示式的推导 (这里从略, 以后要讨论到) 并应用 (9-56) 式的结果, 就可求得总能量为

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i,j} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] \quad (9-57)$$

将 (9-57) 式中的 ε_i 用 (9-56) 式代入, 并和 (9-26) 式相比较, 就可看出福克的能量表示式多了一项交换积分。虽然如此, 但是由于哈崔法比较简单, 而且在许多情况下, 哈崔法的计算结果和福克法计算的结果很相近, 因此哈崔法仍被广泛应用。图 9-2 就是用哈崔法和福克法对 Cl^- 计算结果的比较。

必须指出, 哈崔-福克的计算是得不到解析解的, 它只能用数值积分来进行, 而所得到的原子轨道则可以列成在不同 r 时径向函数的表格, 如果希望计算能量以外原子的其它

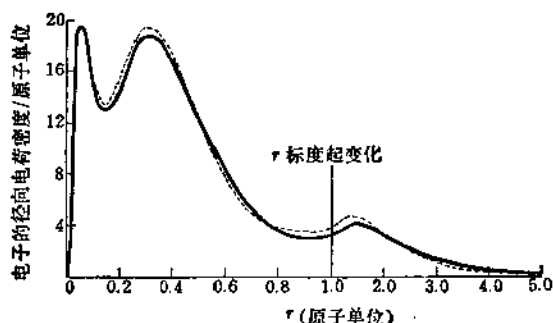


图 9-2 Cl^- 中的电荷分布
--- 哈崔法 ——— 福克法

性质, 也就是求出相应子力学量 F 的平均值 $\int \psi F \psi d\tau$ 的话, 就将无法进行, 因为只知道 ψ 在不同坐标处的数值表, 积分是不能计算的。因此即使哈崔-福克解可以求出来, 也不能有多少实际的应用价值。所以我们就需要采用可以表示为解析函数的解 (即使精确性差一些), 通常用的就是斯莱脱型轨道 (STO), 它的归一化形式为

$$\frac{[2\xi/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (9-58)$$

其中的轨道指数 ξ 由下式给出

$$\xi = \frac{Z-s}{n^*} \quad (9-59)$$

上式中 Z 是核电荷, s 是屏蔽常数, 因此 $Z-s$ 就可看作有效核电荷, n^* 是有效主量子数, (9-58) 式所表示的轨道和类氢离子轨道的不同处在于类氢离子的轨道有 $n-l-1$ 个节面, 但上述这些轨道是无节面的函数。

斯莱脱曾给出了下列选择 s 和 n^* 的规则:

(i) n^* 可根据主量子数 n 来决定, 具体数值如下:

$n=1$	2	3	4	5	6
$n^*=1$	2	3	3.7	4.0	4.2

(ii) 对于 s 则可将电子按下列壳层分组:

$1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 3d; 4s, 4p; 4d, 4f; 5s, 5p; 5d$

(iii) 每一组中电子的屏蔽常数 s 的总值可由下列各贡献来求得:

(a) 在所考虑的电子组的外面各组的电子, 对 s 没有贡献即 $s=0$ 。

(b) 和该电子同组的各电子的贡献为 0.35 即 $s=0.35$, 但如果是 $1s$ 电子, 则 $s=0.3$ 。

(c) 如果该电子在 s 或 p 壳层, 则比该电子主量子数小 1 的每个电子的贡献为 0.85 即 $s=0.85$, 比该电子主量子数小 2 或 2 以上的每个电子的贡献为 1.00 即 $s=1.00$ 。

(d) 如果该电子在 d 或 f 壳层, 则每一内层电子的贡献为 1.00 即 $s=1.00$ 。

根据上述这些规则, 可以计算各个原子的有效核电荷。例如: 碳原子有二个 $1s$ 电子, 二个 $2s$ 电子和二一个 $2p$ 电子, 因此它的 $1s$ 电子的有效核电荷为 -5.7 , 而 $2s$ 电子的有效核电荷则为 3.25 。表 9-2 列出了从氢直到氩元素的中性原子的有效核电荷。

表 9-2 斯莱脱轨道中的 Z^*

Z	原 子	有 效 核 电 荷 Z^*		
		1s	2s, p	3s, p
1	H	1.00		
2	He	1.70		
3	Li	2.70	1.30	
4	Be	3.70	1.95	
5	B	4.70	2.60	
6	C	5.70	3.25	
7	N	6.70	3.90	
8	O	7.70	4.55	
9	F	8.70	5.20	
10	Ne	9.70	5.85	
11	Na	10.70	6.85	2.20
12	Mg	11.70	7.85	2.85
13	Al	12.70	8.85	3.50
14	Si	13.70	9.85	4.15
15	P	14.70	10.85	4.80
16	S	15.70	11.85	5.45
17	Cl	16.70	12.85	6.10
18	Ar	17.70	13.85	6.75

1951 年罗申⁽¹⁰⁾ 提出了选择合适的试探变分函数以表示个别轨道, 并调整其中的参量, 使函数尽可能地逼近真实的哈崔-福克轨道的方法。正如在第七章中所指出的那样选择试探变分函数, 最好选成线性变分函数。因此每个哈崔-福克轨道都可以由一个已知函数的完全系(集合)的线性组合来表示, 这些已知的函数称为基函数。例如对于锂原子, 我们可以将哈崔-福克的 $1s$ 和 $2s$ 的空间轨道表示成

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad g = \sum_i c_i \chi_i \quad (9-60)$$

其中 χ_i 是某个基函数的完全集合, b_i 和 c_i 是需要用自洽场的重复过程的方法来确定的展开系数, 通常将斯莱脱型轨道的集合作为基函数的集合。

克里门蒂⁽⁴¹⁾曾经对周期表中头上从 He 到 Kr 35 个元素的中性原子和一价正离子以及一价负离子的基态和激发态进行了解析的哈崔-福克方法的计算。例如, 氮原子的基态波函数就可写成

$$f(1)f(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (9-61)$$

他用的 1s 轨道函数就是下列 5 个 1s 斯莱脱型轨道的线性组合:

$$f = \pi^{-1/2} \sum_{i=1}^5 c_i \left(\frac{\xi_i}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\xi_i r / a_0} \quad (9-62)$$

其中展开系数 c_i 分别为

$$c_1 = 0.78503, c_2 = 0.20284, c_3 = 0.03693, c_4 = -0.00293, c_5 = 0.00325$$

克里门蒂计算的结果, 氮原子的基态能量值为 -77.9 eV (实验值为 -79.0 eV)。

由哈崔-福克波函数所得到的电子密度是十分正确的。曾经有人用哈崔-福克法计算了氮原子的径向电子密度, 其结果与电子衍射所得到的实验值相比极为吻合。

但是由哈崔-福克法计算所得到的能量通常误差大约在百分之一。从绝对值上来看并不很大, 但是对于化学家来说, 这已经是太大了。例如, 碳原子的总能量大约为 1000 eV , 而它的百分之一则为 10 eV 。可是化学键一般都在 100 千卡/摩尔 左右, 即相当于 5 eV/分子 。如果要想从哈崔-福克法计算所得到的分子和原子的能量差来求键能, 由于计算将有几个 eV 的误差, 因此对于轻原子它将是一个不可信赖的方法, 正是因为如此, 我们还必须寻找改进哈崔-福克波函数和能量计算的方法。

在前面的讨论中, 已经讲到过哈崔-福克的自洽场波函数只是将电子间的相互作用用一种平均方法来处理的, 实际上我们必须考虑到电子间的瞬时相互作用。由于电子相互之间是排斥的, 所以它们互相就要避开, 例如, 在氮原子中假如在某一瞬时一个电子靠近核时, 另一个电子在此瞬间就要远离核。因此电子的运动与其它电子是有关系的, 我们通常称为电子相关。要改进哈崔-福克波函数, 就必须将电子相关考虑在内。

前面讲到过, 哈崔-福克波函数是反对称的, 是符合保里原理的, 也就是说, 当体系的两个电子具有相同的空间坐标和自旋函数时, 波函数将等于零, 因此对于哈崔-福克波函数, 在空间同一个区域找到具有相同自旋电子的概率是极小的, 这意味着在哈崔-福克波函数中已经考虑到一些具有相同自旋的电子运动的相关。正是由于这样, 哈崔-福克法计算所得能量比哈崔法要来得低, 但是仅有这样的考虑还是不够的。以氮来看, 其相关能量就是 1.1 eV (相关能量可以从真实的非相对论的能量值和哈崔-福克能量的差来求得)。

通常我们有两种方法来考虑瞬时的电子相关。一种就是在以前讨论氮原子变分法处理中讲到过的在波函数中引入电子间的距离 r_{12} 的方法, 在多于两个电子的体系中, 我们可以在波函数中引入 r_{ij} , 但是这种方法只能用于含有几个电子的体系。

另一种方法就是组态的相互作用。在上一章讨论锂原子的基态时曾经指出, 如果要改进锂原子的基态能量, 就必须考虑到包含除零级波函数 $1s^2 2s$ 以外的其它组态的贡献, 也就是对波函数的一级和高级修正中必须混有激发组态, 这就是考虑组态相互作用 (一般常用 CI 来表示)。现在我们也可在哈崔-福克的波函数中考虑电子的相互作用。在哈崔-福克波函数中, 我

们可以将一个原子的所有可能组态, 包括一个或者更多电子在连续态的情况都考虑在内。这一近似波函数的集合组成了一个完全集合, 因此我们可以将任何指定态的真实波函数 ψ 表示为哈崔-福克函数 φ_i 的线性组合, 即

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (9-63)$$

我们可以把(9-63)式作为一个线性变分函数, 然后按照变分法的步骤改变系数 c_i , 使变分积分有极小值, 这样就得到下列久期方程

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (9-64)$$

由于有无限个组态, 所以(9-64)式是一个无限阶的行列式, 但是在实际上我们只应用有限个组态。

本琪曾经应用了 180 个组态的线性组合来计算铍原子的基态, 铍原子的哈崔-福克能量为 $-14.573(e^2/a_0)$, 而考虑了组态相互作用的本琪⁽¹²⁾ 结果为 $-14.664(e^2/a_0)$, 这与实验值 $-14.667(e^2/a_0)$ 极为相近。

由于在考虑组态相互作用的波函数中加入了更多的组态, 它就将趋于真实的波函数, 因此一般都采用大量的组态而不应用激发组态的自洽场函数, 因为任何函数的完全集合都能做到这一点。而除自洽场激发态函数以外的其它的组态相互作用波函数趋于真实波函数的收敛往往更快一些。

5. 汤马斯-费米 (Thomas-Fermi) 的原子统计处理法

对于多电子原子的统计处理, 首先是由汤马斯⁽¹³⁾ 和费米⁽¹⁴⁾ 两人各自独立提出来的。以后又有不少人提出了修正。

在处理含有大量粒子的体系时, 可以应用统计方法, 因此汤马斯和费米就探讨了用统计方法来处理重原子中的电子分布。他们假设 $V(r)$ 的变化很慢以致在有许多电子的区域内 $V(r)$ 的改变与 $V(r)$ 本身比较起来是很小的, 因而对 $V(r)$ 的变化而言, 电子可看作是连续分布的。在通常的温度下, 热能 kT (k 是波兹曼常数) 与 $V(r)$ 相比要小得多, 只有在原子的边界上是例外该处的 $V(r)$ 很小, 但在这里电子出现的概率很小。所以可以把原子中的电子看作是绝对零度时的简并电子气, 它们服从费米-狄拉克统计。原子的这种模型称为汤马斯-费米模型。

设在多电子原子内, 电子数很大, 以至在任何一小体积元 $d\tau$ 中, 电子数仍很大而 $V(r)$ 仍很均匀。我们可以不考虑单个电子的运动而只研究电子密度 n 随位置的变化, 从而定出 $V(r)$ 的变化。因为电子都被束缚在原子中, 所以它们的动能的最大值 $\frac{p_0^2}{2m}$ 只能等于 $-V(r)$ (设 p_0 为电子的最大动量), 因此为了决定 n 和 $V(r)$ 间关系, 我们可以先求出 n 和 p_0 间的关系。

如果考虑电子被限制在一个边长为 l 的立方体内, 则其能量为(见(5-44)式)

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (9-65)$$

其中 n_x, n_y, n_z 是正的整数。电子在小立方体内的状态即由 n_x, n_y 和 n_z 三个量子数所决定, 因此可以将 n_x, n_y 和 n_z 为坐标轴的三维空间中的每一点 (n_x, n_y, n_z) 表示一个量子态(图 9-3 表示的为二维截面)。因为这一空间中每单位体积包含一个点, 所以只要把区域选择得足

够大(即 n_x , n_y 和 n_z 足够大), 边界处的微小误差就可以忽略不计, 这样在某一区域内量子态数就等于这一空间中体积的大小。所以在半径为 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ 的球体的 $\frac{1}{8}$ 中的量子态数为

$$N = \frac{4}{3} \pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2} \cdot \frac{1}{8}$$

因此根据 (9-12) 式得知, 能量小于 E 的量子态数为

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{6} \pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2} \\ &= \frac{1}{6} \pi \left(\frac{2mE_0}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{l^3}{6\pi^2 \hbar^3} (2mE_0)^{3/2} \end{aligned}$$

因此在单位体积内, 动量小于 p_0 的量子态数目等于

$$n(r) = \frac{N}{l^3} = \frac{1}{6\pi^2 \hbar^3} p_0^3$$

在上式中应用了 $p_0 = (2mE_0)^{1/2}$, 因为每个量子态可以有两个自旋态, 所以单位体积内的电子数为

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} p_0^3 \quad (9-66)$$

因为在距离为 r 时 $\frac{p_0^2}{2m} = -V(r)$, 应用 (9-66) 式就可得到 $n(r)$ 和 $V(r)$ 之间的关系

$$n = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (-2mV(r))^{3/2} \quad (9-67)$$

由于静电势 $-V(r)/e$ 与电荷密度 $\rho(-en)$ 之间有如下的泊松方程〔注〕的关系

$$-\frac{1}{e} \nabla^2 V = -\frac{1}{er^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) = 4\pi en(r) \quad (9-68)$$

(9-67) 和 (9-68) 式是 $n(r)$ 和 $V(r)$ 的两个联立方程, 将 (9-67) 式代入泊松方程, 就得到

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d(-V)}{dr} \right) = \frac{4e^2 (-2mV(r))^{3/2}}{3\pi \hbar^3} \quad (9-69)$$

(9-69) 式是一个二阶非线性的微分方程。现在来看 $V(r)$ 的边界条件, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 势能项就仅由核所产生, 因此,

$$V(r) \rightarrow -\frac{Ze^2}{r}$$

所以

$$\lim_{r \rightarrow 0} (rV) = -Ze^2 \quad (9-70)$$

在原子或离子边界 $r=r_0$ 处, 电子密度为零, 此处的势能等于所有电荷集中于原子或离子中心时所产生的势能, 即

$$V(r_0) = \frac{(Z-N)e^2}{r_0} \quad (9-71)$$

对于中性原子来说, $Z=N$, 因此, $r \rightarrow \infty$ 时 $V(r) \rightarrow 0$ (9-69) 式和上述的边界条件在引入下列新的变量后可以化成无量纲的形式。设

〔注〕 参阅电学原理(上册)塔姆著, 钱尚武、赵祖森译, 41~42 页(1957)。

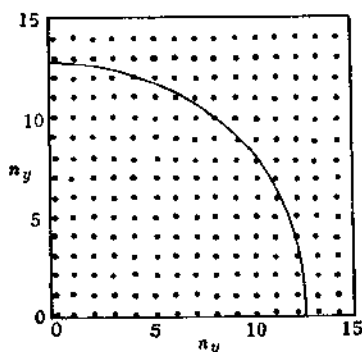


图 9-3 二维空间图
每一个点代表一个量子态

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}\phi \quad r=bx \quad (9-72)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} = 0.885a_0 Z^{-1/3}$$

其中 $a_0 = \hbar^2/me^2$, 所以(9-69)式变成

$$x^{1/2} \frac{d\phi}{dx^2} = \phi^{3/2} \quad (9-73)$$

在 $x=0$ 时, $\phi=1$, 在 $x=\infty$ 时, $\phi=0$

(9-73)式就是汤马斯-费米方程的标准形式,它是无法求得解析解的。贝克、布希和卡德威尔⁽¹⁵⁾等人用原始的积分器求出了这个方程的数值解,并且制成了数值表。后来又有其他人做了这方面的工作⁽¹⁶⁾。

根据(9-73)式的数值解,应用(9-67)和(9-72)式就可得到原子或离子的电子密度为

$$n = \frac{Z}{4\pi b^3} \left(\frac{\phi}{x} \right)^{3/2} \quad (9-74)$$

在图9-4中的虚线表示氦原子的电子密度的径向分布:

$$D = 4\pi nr^2 = \frac{Z}{b} \phi^{3/2} x^{1/2} \quad (9-75)$$

实线表示用自洽场(解福克方程)的结果。

由图9-4中可以看出,汤马斯-费米法得出的结果相当于自洽场法的平均近似。汤马斯-

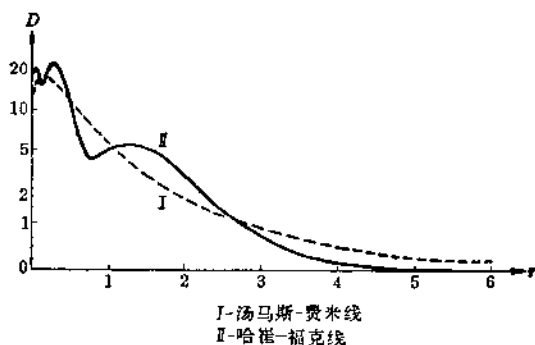


图9-4 氦原子电子密度的径向分布图

费米模型把电子分布看作是连续的,因此只有对 Z 大的原子才能取得较好的结果。并且,这种方法对电子之间的相互作用考虑得也不够,因此在近似程度上,汤马斯-费米统计法当然不能和变分法和自洽场方法相提并论,但是由于统计模型的原理简单,计算比较方便,因此多年来统计方法仍旧成为研究多电子原子结构的一种较重要的方法。

图9-5就是用汤马斯-费米统计法求得的中性原子的原子轨道能量与原子序数的关系图⁽¹⁷⁾。这些轨道的能量值与哈崔-福克法以及实验测得的结果基本上是一致的。

从图中可以看出,原子轨道的能量随着原子序数的变化而变化。当 Z 增加时,由于核和电子间的吸引力增大,轨道能量就减少。因为内层电子与核作用时被屏蔽得较少,因此内层电子随着 Z 的增加,能量减少得最快。

对于 $Z>1$ 的情况,具有相同的 n 值但 l 值不同的轨道就有不同的能量。例如,对于 $n=3$ 的轨道能量,就有

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d} \quad Z>1$$

这些在氢原子中原来是简并的能级,由于电子间的斥力而发生了分裂(从第七章用微扰法对氢原子的第一激发态的处理中可以明显地看出)。在 $Z \rightarrow \infty$ 的极限情况下,具有相同 n 值的

轨道再次简并,因为这时电子间的斥力和电子与核的吸引力相比将是微不足道了。

从图中还可以看出,各个轨道的相对位置将随着 Z 的变化而变化。在氢原子中由于能量主要决定于 n ,因此 $3d$ 轨道能量低于 $4s$ 轨道。但是当 Z 在7到21的范围内 $4s$ 却低于 $3d$,对于大的 Z 值 $3d$ 又再次低于 $4s$ 。因此对于原子序数为19的K,它的基态组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ 。从以前讲到过的 s 电子比 p 或 d 电子的贯穿能力更大这一点来看,就能理解为何在一些 Z 值的情况下, $4s$ 轨道低于 $3d$ 轨道。值得注意的是,从 $Z=21$ 起,也就是电子开始填入 $3d$ 轨道时, $3d$ 轨道的能量突然下降,这是因为 $3d$ 轨道相互之间很少屏蔽,因此 $3d$ 轨道的能量突然下降,同样下降的情况也发生在其它轨道中。

图9-5还表明了 ns 和 np 轨道的距离小于 np 和 nd 轨道的距离,这就说明了著名的八隅律(即 $ns^2 np^6$ 八个电子特别稳定的学说)。必须指出,虽然在化学中广泛地将轨道的概念用作来定性地讨论许多问题,但轨道概念的应用毕竟只是对多电子原子的一种近似处理,如果要想得到真实的原子波函数,我们就必须使用包含自旋函数在内的轨道所组成的斯莱脱行列式。

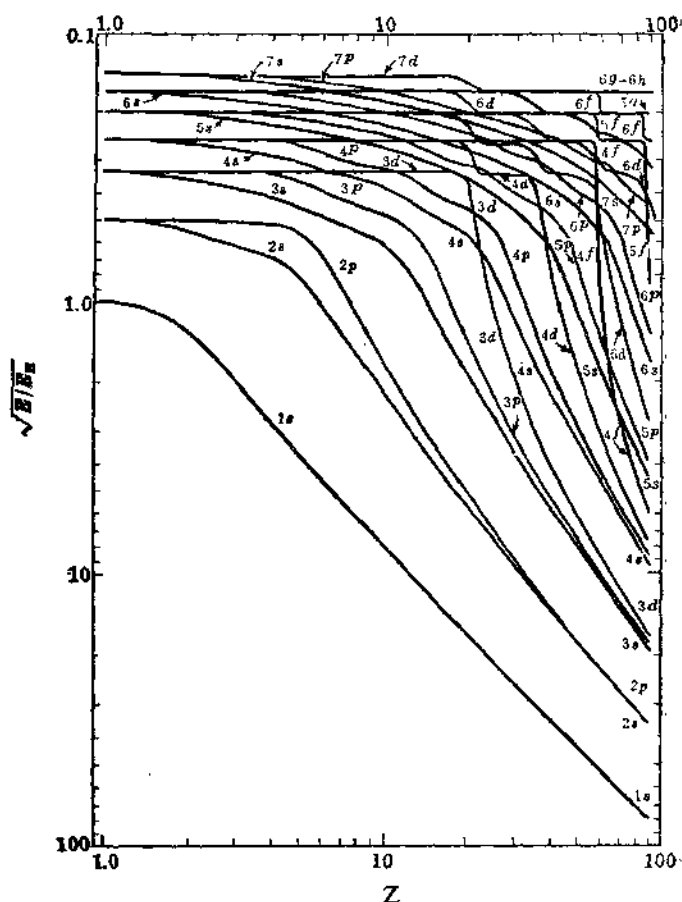


图9-5 中性原子的原子轨道能量与原子序数的关系

二、多电子原子中的角动量和多重态理论

1. 两个角动量的耦合

将所研究的体系中的两个角动量(可以是一个原子中的两个电子的轨道角动量,也可以是一个电子的轨道角动量和自旋角动量)组合成整个体系的角动量 曾经是旧量子论讨论的中心课题。在旧量子论中是用矢量模型来研究的,由于把角动量当作矢量,因此可以按矢量的求和规则来进行。设 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 为二个角动量的矢量,则它们的和 \mathbf{J} 与 \mathbf{J}_1 、 \mathbf{J}_2 之间满足图9-6的关系,通常以 $\Delta(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \mathbf{J})$ 来表示,并称为三角形关系。上述这些关系在量子力学中也是正确的。角动量耦合的理论在原子和原子核结构中有着广泛的

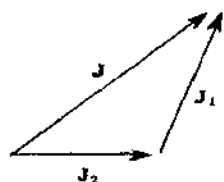


图9-6 两个角动量的耦合

应用。

设 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 是两个角动量算符。而 J_1^2, J_2^2, J_{1z} 和 J_{2z} 的本征值分别为 $j_1(j_1+1)\hbar^2, j_2(j_2+1)\hbar^2, m_1\hbar$ 和 $m_2\hbar$, 其中的量子数所服从的规定一如前述。 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 的分量服从角动量的对易关系(见(6-14)~(6-16)式), 即

$$\begin{aligned} [J_{1x}, J_{1y}] &= i\hbar J_{1z}, [J_{1y}, J_{1z}] = i\hbar J_{1x}, \\ [J_{1z}, J_{1x}] &= i\hbar J_{1y} \end{aligned} \quad (9-76)$$

$$\begin{aligned} [J_{2x}, J_{2y}] &= i\hbar J_{2z}, [J_{2y}, J_{2z}] = i\hbar J_{2x}, \\ [J_{2z}, J_{2x}] &= i\hbar J_{2y} \end{aligned} \quad (9-77)$$

根据二个矢量的矢积的定义(见(4-10)式)就可从(9-76)和(9-77)式得到

$$\mathbf{J}_1 \times \mathbf{J}_1 = i\hbar \mathbf{J}_1 \quad (9-78)$$

$$\mathbf{J}_2 \times \mathbf{J}_2 = i\hbar \mathbf{J}_2 \quad (9-79)$$

若定义 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 之和为体系的总角动量算符, 并以 \mathbf{J} 表示, 则

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (9-80)$$

\mathbf{J} 是一个具有三个分量的矢量, 即

$$\mathbf{J} = J_x \mathbf{i} + J_y \mathbf{j} + J_z \mathbf{k} \quad (9-81)$$

从(9-80)式可以得到如下的三个标量方程

$$J_x = J_{1x} + J_{2x}, J_y = J_{1y} + J_{2y}, J_z = J_{1z} + J_{2z} \quad (9-82)$$

对于算符 J^2 我们就可写成如下形式

$$J^2 = \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \quad (9-83)$$

$$J^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) \cdot (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2) = J_1^2 + J_2^2 + \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 + \mathbf{J}_2 \cdot \mathbf{J}_1 \quad (9-84)$$

如果 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 表示不同电子的轨道角动量, 由于每个算符只与一个电子的坐标有关, 所以它们之间当然可以对易, 即使 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 是同一个电子的轨道和自旋角动量, 因为一个只与空间坐标的函数有关, 另一个只与自旋坐标的函数有关, 因此也是可以对易的。所以(9-84)式就变成

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \quad (9-85)$$

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + 2(J_{1x}J_{2x} + J_{1y}J_{2y} + J_{1z}J_{2z}) \quad (9-86)$$

现在我们可以证明总角动量的分量服从通常的角动量对易关系。因为

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] = [J_{1x}, J_{1y} + J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{1x}, J_{2y}] + [J_{2x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \end{aligned}$$

由于 \mathbf{J}_1 的所有分量都可以和 \mathbf{J}_2 的所有分量对易, 因此

$$[J_{1x}, J_{2y}] = 0, [J_{2x}, J_{1y}] = 0$$

所以

$$[J_x, J_y] = [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] = i\hbar J_{1z} + i\hbar J_{2z}$$

即

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad (9-87)$$

同样的方法可以得到

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y \quad (9-88)$$

用类似于(6-18)式的推导可以得到

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0 \quad (9-89)$$

(9-89)式说明 J^2 和 J 的分量中的任何一个都有公共本征函数。和以前一样我们选定 J^2 和 J_z 来进行讨论。

现在我们要讨论怎样从 J_1 和 J_2 的本征值和本征函数来求 J 的本征值和本征函数。以 $\psi_{j_1 m_1}$ 表示 J_1^2 和 J_{1z} 的公共本征函数, 则

$$J_1^2 \psi_{j_1 m_1} = j_1(j_1+1)\hbar^2 \psi_{j_1 m_1} \quad (9-90)$$

$$J_{1z} \psi_{j_1 m_1} = m_1 \hbar \psi_{j_1 m_1} \quad (9-91)$$

以 $\varphi_{j_2 m_2}$ 表示 J_2^2 和 J_{2z} 的公共本征函数, 则

$$J_2^2 \varphi_{j_2 m_2} = j_2(j_2+1)\hbar^2 \varphi_{j_2 m_2} \quad (9-92)$$

$$J_{2z} \varphi_{j_2 m_2} = m_2 \hbar \varphi_{j_2 m_2} \quad (9-93)$$

因为 J_1^2, J_{1z}, J_2^2 和 J_{2z} 是相互对易的, 所以它们就有公共的本征函数, 如果用狄拉克的记号表示, 则

$$\psi_{j_1 m_1 j_2 m_2} = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle = |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \quad (9-94)$$

如果 $|j_1 m_1\rangle$ 和 $|j_2 m_2\rangle$ 都分别取它们的完全集合, 则 $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ 也组成一个正交归一的完全集合。

在(9-85)式的两边各从右边乘上 J_1^2 , 即得

$$J^2 J_1^2 = J_1^2 J_1^2 + J_2^2 J_1^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 J_1^2 \quad (9-95)$$

再在(9-85)式的两边从左边乘上 J_1^2 , 即得

$$J_1^2 J^2 = J_1^2 J_1^2 + J_1^2 J_2^2 + J_1^2 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 \quad (9-96)$$

因为 J_1^2 和 J_1 是对易的, J_1^2 和 J_2^2 又是对易的, 因此

$$J^2 J_1^2 - J_1^2 J^2 = 0$$

即

$$[J^2, J_1^2] = 0 \quad (9-97)$$

因为 $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, 所以 J_1^2 和 J_2^2 都可以和 J_z 对易, 即

$$J_z J_1^2 = J_1^2 J_z \quad (9-98)$$

$$J_z J_2^2 = J_2^2 J_z \quad (9-99)$$

由于 J^2, J_1^2, J_2^2, J_z 都是可以互相对易的, 因此它们具有公共的本征函数,

$$\psi_{j_1 j_2 j M_J} = |j_1, j_2, j, M_J\rangle,$$

其中的 j 和 M_J 表示 J^2 和 J_z 所相应的量子数, 即

$$\left. \begin{aligned} J^2 |j_1, j_2, j, M_J\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, M_J\rangle \\ J_z |j_1, j_2, j, M_J\rangle &= M_J \hbar |j_1, j_2, j, M_J\rangle \end{aligned} \right\} \quad (9-100)$$

从 $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ 可以知道 M_J 值为

$$M_J = m_1 + m_2 \quad (9-101)$$

我们可以将 $|j_1, j_2, j, M_J\rangle$ 按(9-94)式来展开, 即

$$|j_1, j_2, j, M_J\rangle = \sum c(j_1, j_2, j, M_J; m_1 m_2) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \quad (9-102)$$

其中的 $c(j_1 \cdots m_2)$ 是展开系数, 称为矢量耦合系数或克来布希-高登 (Clebsch-Gordan) 系数。因为要求得总角动量的本征函数必须计算出这些系数。维格纳⁽¹⁸⁾ 曾经用群论, 拉卡⁽¹⁹⁾ 曾经用升算符和降算符先后解决了求矢量耦合系数的问题。读者可以查阅有关专著⁽²⁰⁾ 其中附有矢耦系数的表格, 这里将不再讨论。图 9-7 就是 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 耦合成 \mathbf{J} 的矢量图。因此只要矢耦系数求出后, 总角动量的每一个本征函数 $|j_1, j_2, j, M_J\rangle$ 都可以表示成 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 的线性组合, 而其中的 M_J 满足 (9-101) 式的条件。

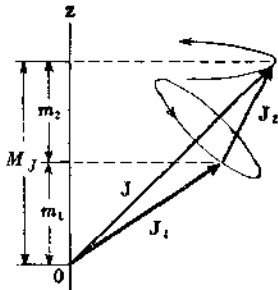


图 9-7 由 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 两个角动量耦合而成绕着 Oz 轴进动的 \mathbf{J} , 而 Oz 轴所指的方向就是磁场方向

现在我们再来求量子数 j 和 j_1, j_2 的关系。因为 m_1 可以从 $-j_1, -j_1+1, \dots, j_1-1, j_1$, 所以总共可以有 $2j_1+1$ 个 m_1 的值, 同样也有 $2j_2+1$ 个 m_2 的值, 所以在 j_1 和 j_2 给定时, $\psi_{j_1 m_1 j_2 m_2}$ 的数目总共是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个而 m_1 和 m_2 的最高值分别是 j_1 和 j_2 , 所以 M_J 的最高值就是 j_1+j_2 由于 M_J 的范围是从 $-j$ 到 $+j$, 因此 j 的最高值就是 j_1+j_2 。 M_J 的略次于最高的值为 j_1+j_2-1 , 可以有两种情形得到这个值, 即 $m_1=j_1-1, m_2=j_2$ 和 $m_1=j_1, m_2=j_2-1$, 其中一种情形是属于 $j=j_1+j_2$, 因为当 $j=j_1+j_2$ 时, $M_J = j_1+j_2, j_1+j_2-1, j_1+j_2-2, \dots, -(j_1+j_2)$ 。但是另一种情形必须属于另一个 j 的数值, 因为 j_1+j_2 是 j 的唯一的最大值, 所以 j 的第二个值应小于它, 但 j 又不能小于 j_1+j_2-1 , 否则 $M_J \leq j, M_J$ 就不会等于 j_1+j_2-1 , 因此 j 的第二个值是 j_1+j_2-1 , 依次类推下去, 可以得到 j 的可能值为 $j_1+j_2, j_1+j_2-1, j_1+j_2-2, \dots, j_1+j_2-b$, 其中 j_1+j_2-b 是 j 的最小值。

现在我们利用总态数 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 来求出 b 。因为对于 $j=j_1+j_2-k$ 的态有着 $2(j_1+j_2-k)+1$ 个可能的 m 值, 因此

$$\sum_{k=0}^b [2(j_1+j_2-k)+1] = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

$$\sum_{k=0}^b (2j_1+2j_2+1) - 2 \sum_{k=0}^b k = (2j_1+1)(2j_2+1) \quad (9-103)$$

上式第一个求和共有 $(b+1)$ 项, 每项都等于 $(2j_1+2j_2+1)$, 第二个求和等于 $\frac{1}{2} b(b+1)$, 所以 (9-103) 式就可写成

$$(b+1)(2j_1+2j_2+1) - b^2 - b = (2j_1+1)(2j_2+1)$$

即

$$b^2 - 2(j_1+j_2)b + 4j_1j_2 = 0$$

这个二次方程的根为 $b=2j_1$ 和 $b=2j_2$, 相应于这些根我们就得到 j 的最小值为

$$j_{\text{最小}} = j_2 - j_1 \quad \text{及} \quad j_{\text{最小}} = j_1 - j_2 \quad (9-104)$$

如果 $j_1=j_2$, 则 $j_{\text{最小}}=0$, 如果 $j_1 \neq j_2$, 则 (9-104) 式中必定有一个是负值, 因此必须抛弃它。所以

$$j_{\text{最小}} = |j_2 - j_1| \quad (9-105)$$

由此可知, 当 j_1 和 j_2 给定时, j 的可能值为

$$j = j_1+j_2, j_1+j_2-1, \dots, |j_1-j_2| \quad (9-106)$$

这个结果符合前面讲到的三角形关系。例如当 $j_1=2, j_2=3$ 时, 我们就有 $j=5, 4, 3, 2, 1$, 当

$j_1=3, j_2=3/2$ 时, 就有 $j=9/2, 7/2, 5/2, 3/2$ 各种可能性。如果要将两个以上的角动量相加, 则我们可以先将 j_1 和 j_2 相加, 然后再将 j_3 和 j_1+j_2 的各种可能值相加, 就可得到总角动量子数的各个可能值, 当 j 和 M_j 确定后, J^2 和 J_z 的本征值问题就可解决了。

2. 多电子原子中的角动量

现在我们先来看具有两个价电子原子的情况。这种原子的矢量模型包含着四个矢量: 两个轨道角动量 \mathbf{L}_1 和 \mathbf{L}_2 (这里我们用 \mathbf{L} 来表示轨道角动量, 而将以前的 M 看成是泛指的角度量, 它可以是轨道角动量, 也可以是自旋角动量) 及两个自旋角动量 \mathbf{S}_1 和 \mathbf{S}_2 。在外场不存在或者在弱磁场中, 所有这四个矢量可以相互组合而得到在方向及数值上不变的原子的总的角动量 \mathbf{J} 。但是首先要解决轨道角动量和自旋角动量相互组合的次序问题: 是每个电子的轨道角动量先与自旋角动量组合, 然后再由所得到的矢量 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 组合而成 \mathbf{J} 呢? 还是首先将不同电子的轨道和自旋角动量分别相加, 然后再将所得到的 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 相加而成矢量 \mathbf{J} 呢? 当然这两种方法都是近似的方法, 后者是相应于把电子间库仑作用看作比自旋-轨道相互作用 (磁相互作用) 远为重要的一种处理方法, 而前者则相应于把自旋-轨道相互作用看作比电子间库仑作用远为重要的另一种处理方法。经验证明, 在许多原子中自旋-轨道相互作用总是小于电子间的库仑作用, 大量的光谱实验材料分析的结果也表明在大多数场合下, 实际情形很接近于上述的后一种情况, 即各个电子先组成总的轨道角动量 \mathbf{L} 和总的自旋角动量 \mathbf{S} , 然后再相互耦合, 通常称这种耦合为 $L-S$ 耦合 (又称罗素-桑德斯耦合⁽²¹⁾)。只有在某些重元素的原子和轻原子的高激发态的情况中才需要考虑先由各个电子的轨道和自旋角动量组合成 \mathbf{J}_1 和 \mathbf{J}_2 , 然后再合成 \mathbf{J} 的这种耦合方案。(例如, 铅的能级表明铅原子结构适合用这种耦合方案。) 这种耦合称为 $j-j$ 耦合。关于 $j-j$ 耦合, 读者可以参阅专著⁽²²⁾。图 9-8 表示 $L-S$ 耦合和 $j-j$ 耦合的情况。

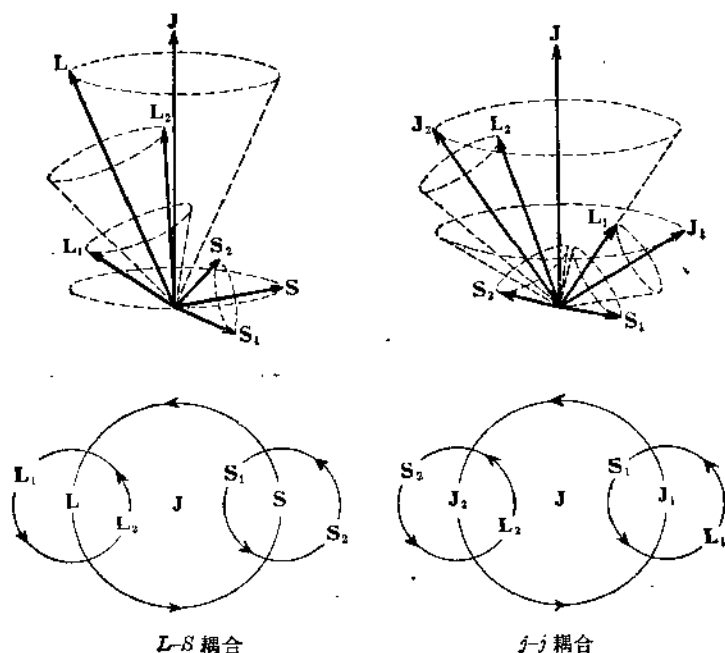


图 9-8

事实上原子中电子间的库仑相互作用和自旋-轨道相互作用的相对重要性往往在上述两种极限之间,因此有一种较为严格的处理方案称为中间耦合,这种方案的计算比较繁复,但是结果和实验能很好的符合(读者可参阅高登-雪脱莱专著的第十一章)。下面我们就从 L - S 耦合的观点出发来研究多电子原子中的角动量和光谱的多重性问题。

对于一个具有 n 个电子的原子,我们可以将其中的各个电子的轨道角动量的矢量和定义为它的总的轨道角动量,即

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i \quad (9-107)$$

其中 \mathbf{L}_i 表示各个电子的轨道角动量。虽然各个电子的轨道角动量不能和原子的哈密顿

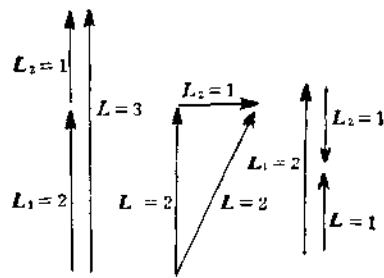


图 9-9 由 L_1 与 L_2 合成轨道角动量 L 。其中 $L_1=2, L_2=1, L=3, 2, 1$

算符 (9-7) 式对易,然而总的轨道角动量算符是可以与哈密顿算符对易的。由于总的电子轨道角动量的平方为 $L(L+1)\hbar^2$,因此我们可以用 \mathbf{L} 来表征一个原子的态。在两个电子的轨道角动量分别为 L_1 和 L_2 的情况下,根据 (9-106) 式,可能合成的 L 值为

$$L = (L_1 + L_2), (L_1 + L_2 - 1), (L_1 + L_2 - 2) \dots |L_1 - L_2|$$

例如,一个具有组态为 $1s^2 2s^2 2p^3 d$ 的碳原子的激发态,因为 s 电子的轨道角动量为零,因此,其总的轨道角动量就是将 p 和 d 电子的轨道角动量组合起来,所以 $L_1=2, L_2=1$, 所以 L 的各种可能值为 3, 2, 1。图 9-9 表明由 $L_1=2, L_2=1$ 合成总的轨道角动量的情况。

与第六章中讲到的用小写的字母表示单个电子的轨道角动量一样,我们可以用下列大写字母来表示一个原子的总的轨道角动量:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
字母	S	P	D	F	G	H	I	K	L

值得注意的是,这里的字母中没有 J ,因为我们保留 J 作为表示总角动量的符号。上述这些大写字母就用来表示整个原子或离子的光谱项。表 9-3 列出了不同的电子组态所具有的光谱项的类型。

表 9-3 不同的电子组态的光谱项的 L 值与光谱项符号

电 子 组 态	L	光 谱 项 符 号
ss	1	P
pp	0 1 2	$S P D$
pd	1 2 3	$P D F$
dd	0 1 2 3 4	$S P D F G$
ppp	0 1 1 1 2 2 3	$S P P P D D F$

对于总的自旋角动量也可以用原子的单个电子的自旋角动量的矢量和来定义, 即

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i \quad (9-108)$$

总的电子自旋角动量算符也可以与哈密顿算符(9-7)式对易。因为总的电子自旋角动量的平方为 $S(S+1)\hbar^2$, 所以可以用 S 来表征一个原子的态。例如, 多电子原子中的两个电子的自旋量子数 S_1 和 S_2 都是 $1/2$, 根据(9-106)式就得到 S 的可能值为 0 和 1 分别相应于两个电子的自旋是反平行和反平行的情况。

根据前面讲到的 L - S 耦合的方案, 原子的总的角动量 J 就等于总的电子轨道角动量和总的自旋角动量的矢量和, 即

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (9-109)$$

总角动量 J 和哈密顿算符是可以对易的。我们可以用 J 来表征一个原子的态, J 称为内量子数。根据(9-106)式, J 可能值为

$$L+S, L+S-1, \dots, |L-S| \quad (9-110)$$

从(9-110)式可以看出, 对于一个给定的 L 值, J 的可能值的数目是 $2S+1$, 如果 $L < S$, 对于一个给定的 L 值, 可能的 J 值的数目将是 $2L+1$ 即 $J = S+L \dots S-L$, J 的可能值——即总角动量的可能值——的数目就等于一个 L 为一定的光谱项的支项数。所以把 $2S+1$ 的值称为光谱项的多重性, 当然这个数值只有在 $L \geq S$ 时才表示着可能的 J 的数目。在这种情况下, 多重性给出了一个给定的光谱项的能级数。这 $(2S+1)$ 个稍有不同的能级在光谱中形成 $2S+1$ 条间隔很小的谱线, 这样的线就叫做多重线。在 $L < S$ 时, 多重性将大于能级的数目 $2L+1$ 。多重性的数目, 通常写在表示 L 的符号的左上角, 而将 J 值写在光谱项的右下角。因此, $^2D_{3/2}$ 就表示 $S=1/2$ (因为 $2S+1=2$), $L=2$ 和 $J=3/2$ 的光谱支项, 对于 $2S+1=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ 我们分别称为单态, 二重态, 三重态, 四重态, 五重态, 六重态, \dots , 所以 $^3D_{3/2}$ 称为“二重态 D 二分之三”。通常当 L 和 S 给定时, 我们就称为有了一个给定的多重态。那末什么是多重态呢? 对于一个给定电子组态的体系, 它有着许多不同的能级, 如果将它们分成组, 则相近的那些能级就称为多重态。例如, 碱金属在内层电子的外面只具有一个价电子, 因此 $S = \frac{1}{2}$, 所以 $2S+1=2$, 产生了二重态, 这与实验相符。

碱土金属与 He, 在内层电子(或核)的外面具有两个电子, 它们自旋不是互相平行 $\uparrow\uparrow$, 就是

表 9-4 各种数目的电子的可能多重性

电 子 数	可 能 的 多 重 性
1	二重态
2	单态, 三重态
3	二重态, 四重态
4	单态, 三重态, 五重态
5	二重态, 四重态, 六重态
6	单态, 三重态, 五重态, 七重态
7	二重态, 四重态, 六重态, 八重态
8	单态, 三重态, 五重态, 七重态, 九重态

反平行 $\uparrow\downarrow$, 即 $S=1$ 或 0 , 因此产生三重态和单态。当原子的最外层具有三个电子时, S 可以取数值 $1/2$ 和 $3/2$, 相当于 $\downarrow\uparrow\uparrow$ 和 $\uparrow\uparrow\uparrow$, 这就给出了二重态和四重态。表 9-4 列出了电子数不同时可能的光谱项的多重性。

3. 多重态理论

一个多重态当 $L \geq S$ 时, 可以有 $2S+1$ 个 J 的值, 而每个 J 值又可以有 $(2J+1)$ 个分裂的态(正如单个电子的角动量在磁场方向有 $(2l+1)$ 个值一样)。如果只考虑静电相互作用, 则这

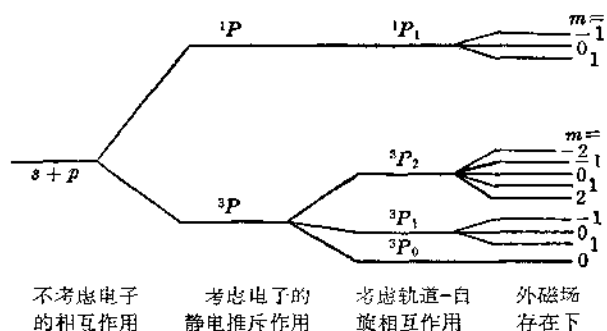


图 9-10

些支能级就都是简并的, 以一个 s 和一个 p 电子的情况为例, 由于它们总的自旋角动量 $S=0$ 或 1 , 而总的轨道角动量 $L=0$ (由于 s 电子无轨道角动量), 当只考虑静电相互作用时, 多重态 $1P$ 和 $3P$ 就相互分开了, 如果进一步考虑磁相互作用, 即自旋-轨道相互作用, 则 $3P$ 多重态就分为三个光谱支项, 它们各相应于 $J=2, 1, 0$, 最后当在一个磁场中时, 每

个光谱支项又可分裂为 $2J+1$ 个态。图 9-10 就表明一个 s 和一个 p 电子的各个多重态的能级的分裂情况。

作为一种近似, 我们可以不考虑磁的效应, 因此在静电相互作用的情况下只是分裂成 $1P$ 和 $3P$ 多重态。

在多电子原子结构中必须解决二个问题, 一个是怎样从给定的电子组态来确定它所具有的谱项(多重态), 另一个是怎样来计算这些谱项的能量。

现在我们先看一下如何从一个给定的组态来确定它所具有的光谱项的类型。

先来考虑闭壳层(分层全充满)的情况。在这种情况下, 有一个电子的 $m_s = +\frac{1}{2}$, 则必定有另一个电子的 $m_s = -\frac{1}{2}$, 若以 M_s 表示总的自旋角动量在 z 方向分量的量子数, 即 $M_s = \sum_i m_{s_i}$, 则在闭壳层中的 $M_s = 0$, 所以 S 必须等于零。在闭壳层层中有一个电子的磁量子数为 m 时, 则一定有另一个电子的磁量子数为 $-m$, 例如在 $2p^6$ 的组态中, 两个电子的 $m = +1$, 两个电子的 $m = -1$, 还有两个电子的 $m = 0$, 若以 M_L 来表示总的电子轨道角动量在 z 方向分量的量子数, 因此在闭壳层中, $M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$; 所以 L 必须等于零。由此可见, 在闭壳层的组态中, 只有一个光谱项就是 $1S$, 因此在包含闭壳层和开壳层的情况中, 闭壳层对 L 和 S 是没有贡献的, 在确定光谱项时我们可以不予考虑。

现在我们来考虑未充满壳层电子的情况。我们仍旧取前面讲过的例子即一个 s 和一个 p 电子的情况。在此情况中 $L=1$, $S=1$ 和 0 , 因此从矢量模型可以得到的谱项为 $3P_2$, $3P_1$, $3P_0$, $1P_1$ 。我们可以将一个 s 和一个 p 电子的支能级列成表 9-5。因为 $m_s = 0$, 所以不必列出。从表 9-5 可以看出共有 12 个态, 其中 9 个态是属于 $3P$, 3 个是属于 $1P$ 的。因为我们不考虑磁相互作用, 因此不必应用内量子数 J 。所以我们可以直接用 M_L 和 M_s 来描述多重态。对

表 9-5 一个 s 和一个 p 电子的支能级

M_L	M_S	m_{s_1}	m_{s_2}	m_{s_3}
1	1	1	1/2	1/2
1	0	1	$\begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases}$	$\begin{cases} -1/2 \\ 1/2 \end{cases}$
1	-1	1	-1/2	-1/2
0	1	0	1/2	1/2
0	0	0	$\begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases}$	$\begin{cases} -1/2 \\ 1/2 \end{cases}$
0	-1	0	-1/2	-1/2
-1	0	-1	$\begin{cases} 1/2 \\ -1/2 \end{cases}$	$\begin{cases} -1/2 \\ 1/2 \end{cases}$
-1	-1	-1	-1/2	-1/2

于 1P , 它的 $M_L=1, 0, -1$, 而 $M_S=0$, 所以共有 3 个态; 对于 3P , 它的 $M_L=1, 0, -1$, 而 $M_S=1, 0, -1$, 因此共有 9 个态。

斯莱脱应用了一种简单地图解法来表示具有一定组态电子的态的情况。他以 M_S 为横坐标, 以 M_L 为纵坐标。根据斯莱脱的图解法作出的一个 s 和一个 p 电子的组合情况如图 9-11 [注]。

图 9-11 最上面的一个图表示 M_L 和 M_S 的 9 种可能组合, 而每个圆圈里的数字表示这种态的数目。因此总共有 12 个态。下面的两个图相应于 1P 和 3P 多重态, 将下面两个图重叠起来就得到上面的图。

在我们这里只考虑静电能量的处理中, 多重态所有的项都具有相同的能量, 因此我们将得到两个能级, 一个相应于 1P 一个相应于 3P , 当我们根据微扰理论求解从一个 s 电子和一个 p 电子的情形中得到的 9 个久期方程时, 正如在图中看到的那样, 我们可以由 $M_L=1, 0, -1, M_S=1, -1$ 产生的 6 种情形中得到 3P 多重态的能量, 而另外三个久期方程相应于 $M_L=1, 0, -1, M_S=0$, 每个都有两个未微扰函数, 这三个久期方程都各给出两个本征值, 一个和已经得到的 3P 能量相同, 另一个就给出了 1P 的能量。但是我们将在下面看到, 我们可以应用对角求和规则而根本不用求解相应于 $M_L=1, 0, -1, M_S=0$ 的二次久期方程。

对角求和规则告诉我们, 哈密顿函数对未微扰函数的对角矩阵元的和等于微扰问题的本征值的和 (我们将在下面给予证明), 在目前这个例子中相应于 $M_L=0, M_S=0$ 有二个本征值, 我们知道其中的一个是 3P 多重态的能量, 由于我们可以很容易地从哈密顿函数对具有 $M_L=1, M_S=1$ 的未微扰函数的对角矩阵元来求得 3P 的能量。所以 1P 的能量也就可以求得。

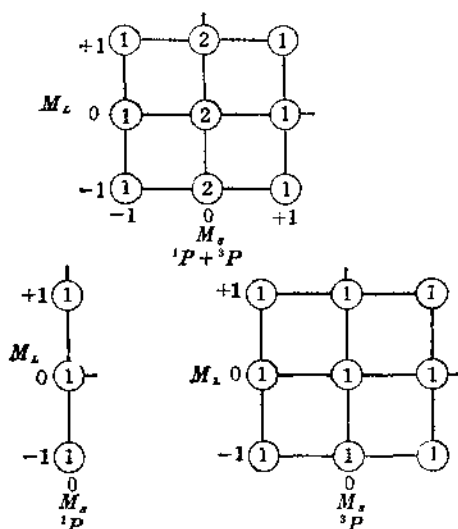


图 9-11 将 M_L 对 M_S 作图, 组成的一个 s 电子和一个 p 电子的 1P 和 3P

[注] 这里我们把斯莱脱图解中注出的 M_S 与 M_L 的位置改了一下, 因为原来的写法容易混淆。近代的许多书中都已作了修改⁽²⁸⁾。

表 9-6 两个等价 p 电子的支能级

M_L	M_S	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{s_1}	m_{s_2}
2	0	1	1	1/2	-1/2
1	1	1	0	1/2	1/2
1	0	1	0	1/2	-1/2
1	0	1	0	-1/2	1/2
1	-1	1	0	-1/2	-1/2
0	1	1	-1	1/2	1/2
0	0	1	-1	1/2	-1/2
0	0	1	-1	-1/2	1/2
0	-1	1	-1	-1/2	-1/2
0	0	0	0	1/2	-1/2
-1	1	0	-1	1/2	1/2
-1	0	0	-1	1/2	-1/2
-1	0	0	-1	-1/2	1/2
-1	-1	0	-1	-1/2	-1/2
-2	0	1	-1	1/2	-1/2

在没有进行定量计算以前,让我们再来看一个例子。如果有二个等价的 p 电子(即它们的主量子数 n 都是相等的,碳原子基态的组态就是 $1s^2 2s^2 2p^2$)。我们可以将两个电子的 m 和 m_s

值以及 M_L 和 M_S 列成表 9-6。从表 9-6 中可以看出有一些组合因为违反保里原理,所以是不允许的,例如 $m_1=1, m_2=1, m_{s_1}=\frac{1}{2}, m_{s_2}=\frac{1}{2}$ 。另一种情况就是 $m_1=1, m_2=1, m_{s_1}=-\frac{1}{2}, m_{s_2}=\frac{1}{2}$, 这种情况与 $m_1=1, m_2=-1, m_{s_1}=\frac{1}{2}, m_{s_2}=-\frac{1}{2}$ 仅是电子 1 和 2 交换了一下,因此也不必组合。

从表 9-6 可以看出, M_L 的最高值为 2, 然后是 1 和 0, 当 $M_L=2, M_S=0$ 时相应于多重态 1D , 当 $M_L=1, 0, -1, M_S=1$ 时就相应于多重态 3P , 当 $M_L=0, M_S=0$ 时, 就相应于 1S 。如果用斯莱脱的图解法则, 可得到如图 9-12 所示。

图中左下角的图相应于 $M_L=0, M_S=0$ 即 1S , 右下角的图相应于多重态 3P , 它一共有 9 个态。下面中间的图相应于多重态 1D , 它共有 5 个态, 将这三个图迭加起来就得到上面的图。

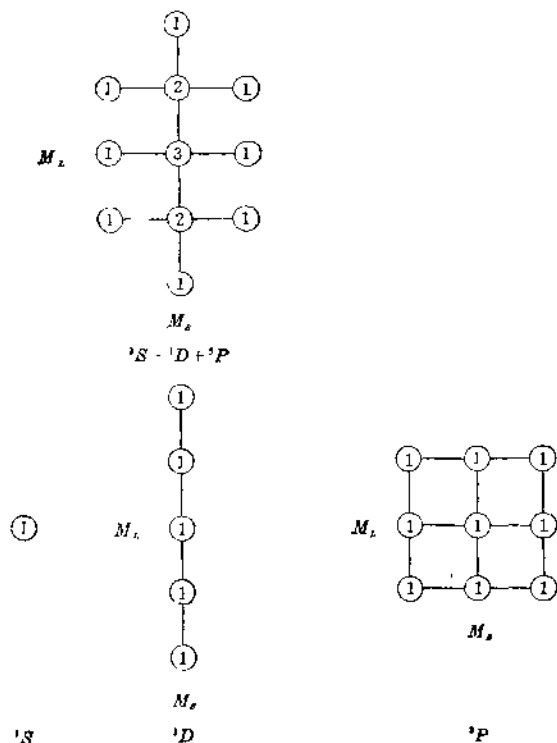


图 9-12

现在要问如果一个组态既有等价又有非等价电子, 那末又该如何处理呢? 我们可以将等

价电子和非等价电子分开来处理, 然后从这二个系列的光谱项中取 L 和 S 值的所有的可能组合。例如对于 sp^3 组态, 我们可先从 s 电子得到多重态 2S , 又从三个等价 p 电子得到多重态 2P 和 4S , 将这些多重态的 L 和 S 值再组合起来, 就得到 sp^3 组态的多重态为: $^3P, ^1P, ^3D, ^1D, ^4S, ^2S$ 。表 9-7 列出了等价电子和非等价电子的各种组态的多重态(注意: 在一些原子光谱和量子化学的书籍中, 常常应用“谱项”而不用“多重态”这个名称, 事实上两个名词的意义是相同的。本章中将主要使用“多重态”, 但在以后各章中特别是配位场理论和分子光谱的原理这两章中我们将使用“谱项”而不用“多重态”, 以使读者对两个名称都能熟悉)。

表 9-7 不同电子组态的多重态

(I) 等价电子	
电 子 组 态	多 重 态
$s^2; p^6; d^{10}$	1S
$p; p^5$	2P
$p^2; p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
$d; d^9$	2D
$d^2; d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$d^4; d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2),$ $^1F, ^1D(2), ^1S(2)$ (注)
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2),$ $^2D(3), ^2P, ^2S$
(II) 非等价电子	
电 子 组 态	多 重 态
ss	$^1S, ^3S$
sp	$^1P, ^3P$
sd	$^1D, ^3D$
pp	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
pd	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
dd	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
sss	$^2S, ^2S, ^4S$
ssp	$^2P, ^2P, ^4P$

现在要问, 如果对于给定的一个原子的电子组态能不能确定在它所具有的多重态中, 何者能量为最低呢? 根据光谱的研究得到下列规则(通常称洪特规则):

(i) 在所有可能的多重态中, 多重性最高的态能量最低, 如果有几个态的多重性都相同, 则其中 L 最大的态能量最低。例如, 碳的基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 它所具有的多重态为 1S 3P 和 1D 。其中应以 3P 的态能量最低。又例如, 对于 d^5 电子来讲(见表 9-7), 则最低态应为 4F 。但必须注意的是这条规则只是告诉我们最低能量的多重态, 而不能用它来决定多重态的能量次序。例如, 在碳的激发态 $1s^2 2s 2p^3$ 的组态中, 根据实验, 各多重态的能量次序为

(注) 括号内的数字表示该多重态的数目。

$${}^3S < {}^3D < {}^3P < {}^1D < {}^3S < {}^1P$$

显然 3S 态的能量高于 1D 。如果仅从多重性来考虑,就会导致错误的结论。

(ii) 当价电子数在闭合分层所需电子的半数以下时,由等价电子构成的多重态, J 越小能量越低,即多重态是规则的。当价电子数超过闭合分层电子的半数以上时, J 越大则能量越低,即多重态是倒易的。

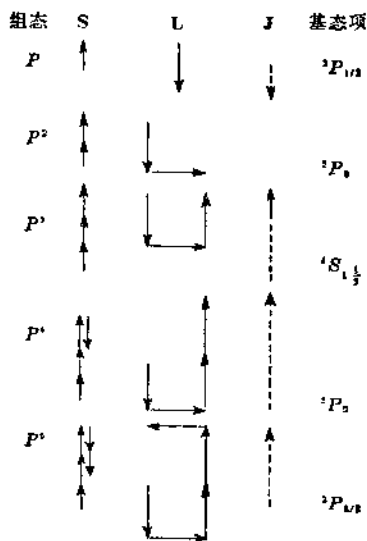


图 9-13

这个事实说明,由电子的轨道和自旋矢量反平行所合成的态是能量最低的,当不受任何限制时,这就使 J 最小时有最低的能量,但是当价电子数超过闭合分层的一半时,由于受保里不相容原理的限制,就变成了 J 越大能量越低。

例如, B 的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^1$, 所以当 S 和 L 反平行时 J 为 $\frac{1}{2}$, 因此 B 的基态为 ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, 同样, Al 的基态也是 ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, 但 Cl 的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, 它的基态就是 ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ 。图 9-13 列出了它们的矢量图。

4. 简单多重态的能量计算

前面讨论中讲到多重态的能量可以不必解久期方程来求,只要应用对角求和规则就可求得。现在我们先来证明对角求和规则。

(1) 对角求和规则 设 $\psi^{(0)}$ 为未微扰函数 $H_{nm} = \int \psi_n^{(0)} H \psi_m^{(0)} d\tau$, 则

$$\sum_{i=1}^n H_{ii} = \sum_i E_i \quad (9-111)$$

证明: 从简并态微扰理论得知,如果要求出简并态能量的一级修正值,就要解出久期方程(7-223)式。但是(7-223)式还可以写成如下的形式:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-112)$$

其中 $H_{ij} = H_{ij}^{(0)} + H'_{ij}$, $E = E_k^{(0)} + E_j^{(1)}$, (7-223)式所以能改写为上式是因为 $H_{ij}^{(0)}$ 在 $i=j$ 时等于 $E_k^{(0)}$, 而在 $i \neq j$ 时,就等于零,将此结果代入(7-223)式,就得到上式。

我们先来看最简单的情况,即(9-112)式是一个二行二列的行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-113)$$

将(9-113)式展开,就得到

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)(H_{22} - E) - H_{12}H_{21} &= 0 \\ E^2 - (H_{11} + H_{22})E + H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21} &= 0 \end{aligned} \quad (9-114)$$

但是我们知道, (9-114)式有两个根, E_1 和 E_2 根据代数方程的理论, (9-114)式可以写成如下的形式:

$$(E-E_1)(E-E_2)=0$$

$$E^2-(E_1+E_2)E+E_1E_2=0 \quad (9-115)$$

将(9-114)和(9-115)式进行比较, 显然 $H_{11}+H_{22}=E_1+E_2$ 。我们可以用类似上述的方法, 将(9-112)式展开成如下的形式:

$$(-E)^n - (-1)^n (H_{11}+H_{22}+\cdots+H_{nn}) (-E)^{n-1} + \cdots = 0 \quad (9-116)$$

假定久期方程(9-112)式的根为 E_1, E_2, \cdots, E_n , 则

$$c(E-E_1)(E-E_2)\cdots(E-E_n)=0 \quad (9-117)$$

其中 c 是一个常数, 现在将(9-117)式展开成与(9-116)式类似的形式, 我们就有

$$cE^n - cE^{n-1} \sum_i E_i + \cdots = 0 \quad (9-118)$$

为了使(9-118)式中 E^n 前的系数与(9-116)式 E^n 前的相等, 因此就有 $c=(-1)^n$ 。将(9-118)与(9-116)式进行比较, 就可得到

$$\sum_i H_{ii} = \sum_i E_i$$

由此可见, 只要求出对角矩阵元, 就可得到各个本征值(能量)的和。那末, H_{ii} 又该怎样来求呢?

(2) 对于行列式波函数的能量矩阵元的计算, 我们需要求出积分

$$H_{nn} = \int \psi_n^* H \psi_n d\tau = \frac{1}{N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int P \varphi_1^*(1) \cdots \varphi_n^*(N) H P' \varphi_1'(1) \cdots \varphi_n'(N) d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (9-119)$$

的表示式。

现在我们先来考虑(9-119)式的左边行列式中的主对角线项乘积这一特殊项的情况, 即

$$\frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \int \varphi_1^*(1) \cdots \varphi_n^*(N) H P' \varphi_1'(1) \cdots \varphi_n'(N) d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (9-120)$$

在(9-119)式中, 我们也会遇到这样的项, 即

$$\frac{1}{N!} \sum_{P'} (-1)^{P'} \int -\varphi_2^*(1) \varphi_1^*(2) \varphi_3^*(3) \cdots \varphi_n^*(N) H P' \varphi_1'(1) \cdots \varphi_n'(N) d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (9-121)$$

这个积分相当于把左边头上两个轨道的下标交换了一下, 但我们可以证明(9-121)和(9-120)式是等同的。因为积分的变量都是人为指定的, 如果我们将(9-121)式中的变量1和2的含义交换一下, 并将(9-121)式用一般行列式的形式写出来, 即得

$$\frac{1}{N!} \int -\varphi_2^*(2) \varphi_1^*(1) \varphi_3^*(3) \cdots \varphi_n^*(N) H \begin{vmatrix} \varphi_1'(2) & \varphi_1'(1) & \cdots & \varphi_1'(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_n'(2) & \varphi_n'(1) & \cdots & \varphi_n'(N) \end{vmatrix} d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (9-122)$$

因为所有的电子都是等同的, 而算符 H 对于所有电子的坐标都是对称的, 因此电子1和2的名称的交换不会影响算符 H 。将(9-122)式中的行列式第1和第2两列交换一下, 则

(9-122)式前面的负号就对消掉了,而(9-122)式就变成(9-120)式,它与(9-120)式唯一的不同仅在 $\varphi_2(2)$ 与 $\varphi_1(1)$ 的次序颠倒了一下,用同样的方法,可以证明(9-119)式实际上包含了 $N!$ 个与(9-120)式相同的项,因此就可将 $\frac{1}{N!}$ 的因子消掉,这样,(9-119)式就可写成

$$\sum_{P'} (-1)^{P'} \int \varphi^*(1) \cdots \varphi_n^*(N) H P' \varphi'_1(1) \varphi'_2(2) \cdots \varphi'_n(N) d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (9-123)$$

这表示式比(9-119)式应用起来更为方便,因为其中只包含一个求和号。

现在先让我们来看一下,假使在(9-123)式哈密顿算符用一个常数来代替,则由于各个轨道的正交性,因此,除非 $\varphi'_1(1)\varphi'_2(2)\cdots\varphi'_n(N)$ 经过交换后的排列完全与 $\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(N)$ 一样,否则都将等于零。如果算符左右的两个行列式是等同的,即 $\varphi'_1=\varphi_1, \cdots, \varphi'_n=\varphi_n$,要使 $\varphi'_1(1)\varphi'_2(2)\cdots\varphi'_n(N)$ 等于 $\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(N)$,只有主对角线项的乘积才能满足这一点,由于行列式波函数是归一化的,因此,当满足这一条件时,积分将等于1。

现在我们来考虑哈密顿函数的情况。因为

$$H = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i,j=1}^N g_{ij} \quad (9-21)$$

先考虑算符 $\sum_i f_i$,因为 f_i 是作用在第 i 个电子的单电子算符,显然,在以下两种情况下矩阵元才不等于零。

(i) φ' 的排列完全与 φ 相同,即 $\varphi'_1(1)\varphi'_2(2)\cdots\varphi'_n(N)$ 等于 $\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(N)$ 。因为两个行列式是等同的,即 $\varphi'_i=\varphi_i$,所以当 f_i 左右两边行列式都取主对角线项的乘积时就能满足这一点。显然在这种情况下的贡献将是所有的 f_i 的对角矩阵元即 $\sum_i \langle i | f | i \rangle$,其中

$$\langle i | f | i \rangle = \int \varphi_i^*(1) f_i \varphi_i(1) d\tau_1 \quad (9-124)$$

(ii) 当算符 f_i 右边的行列式与左边的行列式只在一个单电子函数 φ_i 处被另一个单电子波函数 φ'_i 所置换,其它各个 φ 都仍旧不变。在这种情况下,显然 $\varphi_i \neq \varphi'_i$,但是

$$\langle i | f | i' \rangle = \int \varphi_i^*(1) f_i \varphi'_i(1) d\tau_1 \quad (9-125)$$

显然不等于零。如果除 φ_i 以外,其它 φ' 也不等于相应的 φ_i 则由于轨道的正交性,将使积分等于零(必须注意轨道的次序很重要,因为它与行列式的正负符号有关),因此,在两个由 φ 组成的,除掉 φ_i 被 φ'_i 所代替,其它的 φ 都相等且次序也相同的行列式之间的 $\sum_i f_i$ 的非对角矩阵元就有贡献 $\langle i | f | i' \rangle$ 。

值得注意的是,在(9-124)式和(9-125)式的积分中对自旋也是象对坐标进行积分一样进行求和的。过去我们曾经指出过,积分变量的确定都是人为的,例如,当我们对电子1的坐标和自旋进行积分时,决定积分数值的是 φ_i 和 φ'_i ,而不是电子的变量1还是2。如果将电子1换成电子2, φ_i 和 φ'_i 都不变,则积分数值仍旧不变。

现在再来考虑算符 $\sum_{i,j=1}^N g_{ij}$,其中 $g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$ (见(9-20)式)由于 g_{ij} 与两个电子有关,因此,用与上述类似的方法可以得到以下三方面的贡献:

(i) 在 $\sum_{ij} g_{ij}$ 两边的行列式完全相同, 显然在这种情况下将有:

$$\sum_{ij} g_{ij} \text{ 的对角矩阵元的贡献} = \sum_{ij} [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] \quad (9-126)$$

其中

$$\langle ij|g|rt\rangle = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) g_{12} \varphi_r(1) \varphi_t(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9-127)$$

(ii) 在 $\sum_{ij} g_{ij}$ 两边的行列式除 φ_i 被 φ'_i 所替代以外, 其它的 φ 都不变, 且次序也相同, 在这种情况下将有:

$$\sum_{ij} g_{ij} \text{ 的非对角矩阵元} = \sum_{ij} [\langle ij|g|i'j\rangle - \langle ij|g|j'i\rangle] \quad (9-128)$$

(iii) 在 $\sum_{ij} g_{ij}$ 两边的行列式除 φ_i 被 φ'_i , φ_j 被 φ'_j 替代以外, 其它的 φ 都不变, 且次序也相同, 在这种情况下将有:

$$\sum_{ij} g_{ij} \text{ 的非对角矩阵元} = \langle ij|g|i'j'\rangle - \langle ij|g|j'i'\rangle \quad (9-129)$$

在大部分的行列式波函数的矩阵元计算中, 只需要计算对角矩阵元, 也就是在 H 算符两边的行列式都是相等的, 根据上面的讨论得知

$$H_{nn} = \sum_i \langle i|f|i\rangle + \sum_{i,j=1}^N [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] \quad (9-130)$$

事实上, 哈崔-福克的总能量表示式(9-57)式就是 H_{nn} , 这可以在方程 $H\psi_n$ 的等号两边各从左边乘上 ψ_n^* , 然后两边积分来求得, 其中 ψ_n 就是哈崔-福克的行列式波函数。当将(9-56)式代入(9-57)式时, 就可使(9-57)式等于(9-130)式。

(3) 具有两个本征函数的久期方程 在计算多重态能量中, 经常会遇到具有两个本征函数的久期方程的简单情况。因此在求算多重态能量值以前, 让我们先来讨论一下这类久期方程的解。

从(9-114)式得知, 此类久期方程的两个根为

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\left(\frac{H_{22} - H_{11}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}} \quad (9-131)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} + \sqrt{\left(\frac{H_{22} - H_{11}}{2}\right)^2 + H_{12}H_{21}} \quad (9-132)$$

有两种特殊情况值得指出:

i) 非对角矩阵元 H_{12} 为零, 此即在第七章中讨论过的情况, 这时我们所选的波函数就是两个正确的零级波函数, 所以就有

$$E_1 = H_{11} \quad (9-133)$$

$$E_2 = H_{22} \quad (9-134)$$

ii) 如果是简并态的情况, 即 $H_{11} = H_{22}$, 所以(9-131)和(9-132)式就可化为

$$E_1 = H_{11} - |H_{12}| \quad (9-135)$$

$$E_2 = H_{11} + |H_{12}| \quad (9-136)$$

(4) 简单多重态的能量值

例1 试求出 He 的 $1s2p$ 组态的多重态的能量值。

解: 这实际上就是上面讲到的一个 s 和一个 p 电子的情况, 从前面关于能量积分的讨论中得知, 在不同 M_L 和 M_S 值的两个态之间的哈密顿函数的矩阵元等于零。根据图 9-11 的讨论得知, 属于 3P 多重态中的六个行列式波函数相应于 $M_L=1, 0, -1, M_S=\pm 1$ 。例如对于 $M_L=1, M_S=1, m_{1s}=0, m_{1s}=1, m_{2s}=1/2$ 和 $m_{2s}=1/2$ 的这种态的斯莱脱行列式就可以写成

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha & \varphi_{2p}(1)\alpha \\ \varphi_{1s}(2)\alpha & \varphi_{2p}(2)\alpha \end{vmatrix} \quad (9-137)$$

我们可以利用 (9-130) 式计算上述行列式的对角矩阵元, 就可求得能量为

$$E(^3P) = \langle 1s | f | 1s \rangle + \langle 2p | f | 2p \rangle + \langle 1s, 2p | g | 1s, 2p \rangle - \langle 1s, 2p | g | 2p, 1s \rangle \quad (9-138)$$

再利用 (9-34)、(9-47) 和 (9-50) 式, 并注意其中的 k , 取 l_1+l_2 和 l_1+l_2 (设积分形式为 $\langle ij | g | rt \rangle$) 两者中较小的一个, 就可得到

$$E(^3P) = I(1s) + I(2p) + F^0(1s, 2p) - \frac{1}{3} G^1(1s, 2p) \quad (9-139)$$

相应于 3P 多重态的上述六个简单行列式都是 3P 的本征函数, 由它们所求得能量都和 (9-139) 式相同, 所以 (9-139) 式就是 3P 多重态的能量。

现在我们来考虑相应于 $M_L=1, 0, -1, M_S=0$ 的多重态 1P 的能量。从图 9-11 中得知, 相应于 $M_L=1, M_S=0, M_L=0, M_S=0$ 和 $M_L=-1, M_S=0$ 这三种情况中, 每种情况都分别有两个态, 以 $M_L=1, M_S=0$ 为例, 则分别可写为

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha & \varphi_{2p}(1)\beta \\ \varphi_{1s}(2)\alpha & \varphi_{2p}(2)\beta \end{vmatrix}, \quad \psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta & \varphi_{2p}(1)\alpha \\ \varphi_{1s}(2)\beta & \varphi_{2p}(2)\alpha \end{vmatrix} \quad (9-140)$$

相应于这两个行列式波函数的对角矩阵元为 H_{II} 和 H_{IIII} , 它们都等于

$$H_{II} = H_{IIII} = I(1s) + I(2p) + F^0(1s, 2p) \quad (9-141)$$

将 ψ_I 和 ψ_{II} 作为未微扰的零级波函数, 就得到久期方程:

$$\begin{vmatrix} H_{II} - E & H_{I\bar{II}} \\ H_{\bar{II}I} & H_{\bar{II}\bar{II}} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-142)$$

从图 9-11 得知, 这个久期方程的二个根, 一个是 3P 的能量, 一个是 1P 的能量, 根据对角求和规则

$$H_{II} + H_{\bar{II}\bar{II}} = E(^3P) + E(^1P) \quad (9-143)$$

所以

$$\begin{aligned} E(^1P) &= 2I(1s) + 2I(2p) + 2F^0(1s, 2p) \\ &\quad - I(1s) - I(2p) - F^0(1s, 2p) + \frac{1}{3} G^1(1s, 2p) \\ &= I(1s) + I(2p) + F^0(1s, 2p) + \frac{1}{3} G^1(1s, 2p) \end{aligned} \quad (9-144)$$

事实上, 我们还有一种简便的解法。因为 ψ_I 和 ψ_{II} 是简并的, 所以可以利用 (9-135) 和 (9-136) 式, 因为

$$H_{I\bar{II}} = -\left(\frac{1}{3}\right) G^1(1s, 2p) \quad (9-145)$$

所以 $E(^3P)$ 就相应于 (9-135) 式即 $E = H_{II} - |H_{IH}|$, 因此立刻就可从 (9-136) 式得到

$$\begin{aligned} E(^1P) &= H_{II} + |H_{IH}| \\ &= I(1s) + I(2p) + F^0(1s, 2p) + 1/3G^1(1s, 2p) \end{aligned} \quad (9-146)$$

例 2 试求两个 $2p$ 电子的各个多重态的能量值。

从图 9-12 可以看出, 当 $M_L=2, M_S=0$, 即 $m_{i_1}=m_{i_2}=1$ 且两个电子自旋相反。这个态相当于 1D , 因此利用 (9-130), (9-34) 和 (9-47) 式就可得到

$$E(^1D) = 2I(2p) + F^0(2p, 2p) + \frac{1}{25} F^2(2p, 2p) \quad (9-147)$$

我们再来考虑 $M_L=1, M_S=0$ 的态, 从图 9-12 得知这种情况有两个态, 一个为 $m_{i_1}=1/2, m_{i_2}=-1/2$, 另一个态为 $m_{i_1}=-1/2, m_{i_2}=1/2$ 。将这两个态 ψ_I 和 ψ_{II} 作为未微扰的零级波函数, 就可得到类似 (9-142) 式的久期方程。因为 ψ_I 和 ψ_{II} 这两个行列式波函数的对角矩阵元为 H_{II} 和 H_{IIII} , 它们都等于

$$H_{II} = H_{IIII} = 2I(2p) + 2F^0(2p, 2p) - 2/25 F^2(2p, 2p)$$

从图 9-12 中, 得知久期方程的两个根相当于 $E(^3P)$ 和 $E(^1D)$, 根据对角求和规则

$$\begin{aligned} E(^3P) &= H_{II} + H_{IIII} - E(^1D) \\ &= 4I(2p) + 2F^0(2p, 2p) - \frac{4}{25} F^2(2p, 2p) \\ &\quad - 2I(2p) - F^0(2p, 2p) - \frac{1}{25} F^2(2p, 2p) \\ &= 2I(2p) + F^0(2p, 2p) - \frac{5}{25} F^2(2p, 2p) \end{aligned} \quad (9-148)$$

最后再来求 $E(^4S)$ 。从图 9-12 中得知相应于 $M_L=0, M_S=0$ 的态有三个, 其中两个态的 $m_{i_1}=1, m_{i_2}=-1$, 二个电子的自旋各为 $m_{s_1}=1/2, m_{s_2}=-1/2$ 和 $m_{s_1}=-1/2, m_{s_2}=1/2$ 。另一个态的 $m_{i_1}=m_{i_2}=0$, 二个电子的自旋为 $m_{s_1}=1/2, m_{s_2}=-1/2$ 。从图 9-12 中得知, 将这三个态的行列式波函数作为未微扰的零级波函数所得到的久期方程的三个根各相应于 $E(^3P)$ 、 $E(^1D)$ 和 $E(^4S)$ 。设这三个态分别为 $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$, 则

$$H_{II} = H_{IIII} = 2I(2p, 2p) + F^0(2p, 2p) + \frac{1}{25} F^2(2p, 2p)$$

$$H_{III} = 2I(2p, 2p) + F^0(2p, 2p) + \frac{4}{25} F^2(2p, 2p)$$

根据对角求和规则, 就可得到

$$\begin{aligned} E(^4S) &= H_{II} + H_{IIII} + H_{III} - E(^3P) - E(^1D) \\ &= 6I(2p) + 3F^0(2p, 2p) + \frac{6}{25} F^2(2p, 2p) - 4I(2p) \\ &\quad - 2F^0(2p, 2p) - \frac{1}{25} F^2(2p, 2p) + \frac{5}{25} F^2(2p, 2p) \\ &= 2I(2p) + F^0(2p, 2p) + \frac{10}{25} F^2(2p, 2p) \end{aligned} \quad (9-149)$$

事实上, 上述讨论不一定限制在二个 $2p$ 电子, 而且可以推广到二个 np 的电子。

从前面 $F^2(np, np)$ 的定义可以看出它一定是正值。因此, 1S 态的能量值最高, 其次是 1D , 最低的是 3P 多重态, 由此可见, 多重性最大的多重态 3P 能量为最低, 这完全和洪特规则的结论一致。从上述讨论还可以看出, 1S 和 1D 的能量值之差为 1D 和 3P 之差的 $3/2$ 倍。(这种简单的关系在其它多重态中也有发现, 不过常常是与多于一个积分值有关而不象这里只与一个 $F^2(2p, 2p)$ 有关。)即

$$\left. \begin{aligned} ^1D - ^3P &= \frac{6}{25} F^2(np, np) \\ ^1S - ^1D &= \frac{9}{25} F^2(np, np) \end{aligned} \right\} \quad (9-150)$$

已知硅的组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 从实验测得的光谱项的值为

$$\left. \begin{aligned} ^3P &= 65615 \text{ 厘米}^{-1} \\ ^1D &= 59466 \text{ 厘米}^{-1} \\ ^1S &= 50370 \text{ 厘米}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (9-151)$$

因此, $^1D - ^3P$ 和 $^1S - ^1D$ 的比为 $2:2.96$ 。这一结果与理论极为符合, 但是在其它的应用中就发现有大的偏差, 对于这些偏差已经有了了解释, 读者可参阅考登-雪特莱的专著。

三、自旋-轨道的相互作用

到目前为止, 我们在哈密顿函数中完全没有考虑任何相对论的效应。因为在氢原子中的电子运动速度大致在 10^8 厘米/秒的范围, 所以还不到光速的 1% , 因此, 对于氢来说, 任何相对论质量的校正都是很小的。随着原子序数的增加, 原子中的内层电子的速度就增加了, 因此相对论的效应就不能忽视。特别是一些重原子, 它们的自旋-轨道相互作用超过了电子间的斥力。下面我们就来讨论电子的自旋-轨道运动之间的相互作用。

根据相对论的研究得知⁽²⁴⁾, 这个相互作用的能量为

$$\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} L \cdot S \quad (9-152)$$

上式中 L 和 S 就是电子的轨道角动量算符和自旋角动量算符, V 是电子的势能, m 是电子的折合质量, c 是光速。

如果在哈密顿算符中加进自旋-轨道相互作用项后, 就可写成

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \xi(r) L \cdot S = H^0 + H'_{s.o.} \quad (9-153)$$

其中 $H'_{s.o.} = \xi(r) L \cdot S$, $\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$ 。

上式是对一个电子面言的, 如果是多电子的情况, 就可将各个自旋-轨道相互作用相加, 即

$$H'_{s.o.} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} L_i \cdot S_i = \sum_i \xi_i(r_i) L_i \cdot S_i \quad (9-154)$$

通常我们习惯于用量子数 n, l, m_l, m_s 来表征一个电子的态。由于 H 中含有 $L \cdot S$ 的项, L_z 和 S_z 都不与 H 对易, 所以 ψ_{n,l,m_l,m_s} 就不是它的本征态, 因此 m_l, m_s 都不是好的量子数。因为

$$J^2 = (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2L \cdot S$$

就有

$$L \cdot S = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2] \quad (9-155)$$

显然, J^2 , J_z , L^2 都是和 H 对易的, 所以 H 的本征函数就是耦合表象中的基矢, 因此, j , M_J 和 l 都是好的量子数。其中 j 可以从 $l+s$ 到 $l-s$, $M_J = m_l + m_s$ 。从 (9-155) 式就可得到 $L \cdot S$ 的允许值为

$$\frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (9-156)$$

其中 $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$ 。现在我们来计算自旋-轨道相互作用能。我们利用求能量的一级微扰修正值的公式, 即得

$$E_{s,0}^{(1)} = \int \psi^* H'_{s,0} \psi d\tau \quad (9-157)$$

其中 ψ 是 H 的本征函数, 即 ψ_{n,l,j,s,M_J} , 所以 (9-157) 式可写成

$$\begin{aligned} E_{s,0}^{(1)} &= \langle n, l, j, s, M_J | \xi(r) L \cdot S | n', l', j', s', M_J' \rangle \\ &= \langle l, j, s, M_J | L \cdot S | l', j', s', M_J' \rangle \int_0^\infty P_{n,l}^2(r) \xi(r) dr \end{aligned} \quad (9-158)$$

其中 $P_{n,l}(r) = R_{n,l}(r)r$

(9-158) 式的角动量部分

$$\begin{aligned} &\langle l, j, s, M_J | L \cdot S | l', j', s', M_J' \rangle \\ &= \langle l, j, s, M_J | \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) | l', j', s', M_J' \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \delta_{l,l'} \delta_{j,j'} \delta_{s,s'} \delta_{M_J,M_J'} \end{aligned} \quad (9-159)$$

所以

$$E_{s,0}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \int_0^\infty P_{n,l}^2(r) \xi(r) dr \quad (9-160)$$

径向部分的积分包含 $\frac{\partial V}{\partial r}$, 对于一个单电子的有心库仑势能 $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, 因此 $\frac{dV}{dr} = \frac{Ze^2}{r^2}$,

所以

$$\int_0^\infty P_{n,l}^2(r) \xi(r) r^2 dr = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \int_0^\infty P_{n,l}^2(r) r^{-3} dr \quad (9-161)$$

上式的积分可以利用表格⁽²⁵⁾来求, 所以就得到

$$\frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \int_0^\infty P_{n,l}^2(r) r^{-3} dr = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \quad (9-162)$$

其中 $a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2}$ 。将上式代入 (9-160) 式, 就得到

$$E_{s,0}^{(1)} = \frac{mc^2 \alpha^4 Z^4}{2n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)} \quad (9-163)$$

式中的 $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.0388}$, 它就是 (8-23) 式中提到过的精细结构常数。

从 (9-163) 式可以看出, 自旋-轨道相互作用的能级使原来简并的能级分了开来, 因此简并

被部分消除, 因为 $E_{n,0}^{(1)}$ 中不含有量子数 M_J , 所以 n, l, j 相同而 m 不同的态的能量是一样的。由于 M_J 的值有 $2j+1$ 个, 所以还有 $2j+1$ 度简并被留下。

所以当 n 和 l 给定以后, j 可以取两个值, 即 $j=l+\frac{1}{2}$ 和 $j=l-\frac{1}{2}$ ($l=0$ 时除外), 因此具有相同的量子数 n, l 的能级有两个, 它们相互间的差别很小, 从 (9-163) 式得知量子数为 n ,

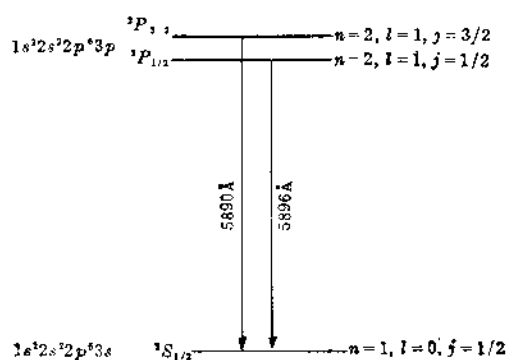


图 9-14 钠 D 线的精细结构

$l, j=l+\frac{1}{2}$ 和 $n, l, j=l-\frac{1}{2}$ 的两个态的能量分别为

$$E_{n,l,j=l+\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} + \frac{mc^2}{2} \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^4 \frac{n}{(2l+1)(l+1)} \quad (9-164)$$

$$E_{n,l,j=l-\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} - \frac{mc^2}{2} \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^4 \frac{n}{l(2l+1)} \quad (9-165)$$

显然, 当 $l=0$ 时, (9-163) 式的结果是发散的, 因此, 将不适用于 $l=0$ 的情况。从上述这两个相差很小的能级分别跃迁到能量较低的态时, 就产生了光谱的精细结构。图 9-14 表明了钠 D 线的精细结构。当从 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 分别跃迁到 $^2S_{1/2}$ 态时, 就得到了钠的双重线。

四、在外磁场中的原子

当将一个光源置于磁场内时, 每一根发射谱线就会分裂成几根分支。就第一级近似来说, 这种谱线的分裂与磁场强度成正比。这种现象称为塞曼效应。显然这是由于光谱项在磁场中发生了分裂。下面我们先来考虑一个磁针在磁场中的性质, 以便对磁场给能级的影响有更清楚的认识。

当一个磁针放在磁场内时, 它的势能随它的取向而定。因此, 如果转动磁针, 使它离开磁场方向, 然后再放开它, 它就要绕平衡位置(势能最小的位置——即磁针与磁场方向相同的位置)来回振动, 这种振动只有在消耗了它的能量之后再会停止。原子内的电子和磁针一样, 也产生一个磁矩 μ_M , 从 (8-18) 式得知, 角动量愈大, 磁矩 μ 也就愈大, 由于磁矩与角动量之间的内在联系, 当我们讨论一个原子在磁场内的行动时, 就必须考虑到回转力的作用, 回转力的效应使原子的转动轴 (μ 的方向) 不是在势能最小的位置来回摆动, 而是使它绕场的方向以匀速度发生一个进动(即所谓拉莫尔进动)。进动的速度与磁场的强度成正比(磁针的振动频率也与磁场强度成正比。只要没有能量的消耗, 进动将相对于磁场方向成一个恒定的角度而继续下去, 所以 J 在磁场方向的分量 M_J 就是一个常数。图 9-7 就是总角动量在磁场内沿磁场方向为轴的进动。正如前面已讲起过的, 因为 $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J$ 。所以它有 $2J+1$ 个值, 因此, 当原子发生态的跃迁时, 谱线就发生了分裂。根据选择定则(可以从理论上加以证明)得知只有下列的跃迁才是可能的, 即

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (9-166)$$

附加的一个条件就是当 $\Delta J = 0$ 时, $M_J = 0 \rightarrow M_J = 0$ 的跃迁却是不允许的。因为所有光谱项的分裂(也就是能量的间隔)都相等, 因此所有 ΔM_J 相等的线都重合(见图 9-15)。 $\Delta M_J = 0$ 的那些谱线将落在原来无磁场时谱线的位置; 而 $\Delta M_J = \pm 1$ 的那些谱线将位于原来谱线的左右。这种分裂成三条线的情况, 叫做正常塞曼效应。

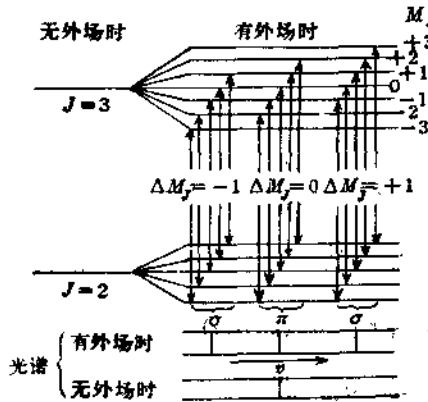


图 9-15 $1-3 \rightarrow 1-2$ 的组合的正常塞曼效应。箭头代表的跃迁形成了三组(由括弧表示)。每一组内的箭头的长短相同, 因而在分裂图案中(图的下面部分)属于同一谱线

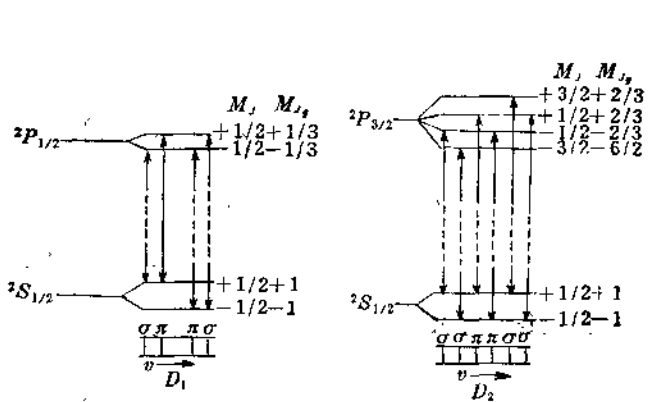


图 9-16 钠的 D 线的反常塞曼效应, ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ 与 ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ 。 σ 所标志的分支是 $\Delta M_J = \pm 1$; 而 π 所标志的分支是 $\Delta M_J = 0$ 。必须注意, 与图 9-15 相反, 对于 ΔM_J 相等的那些跃迁, 表示它的箭头已不再有相同的长度。这是由于高能级与低能级的分裂程度不同

另外一种情况是谱线分裂出比三还多的分支, 这是因为当磁场强度一定时, 光谱项分裂的大小并不完全一样, 而是随 L 与 J 的数值而有所不同(下面将讨论到这与朗德 g 因子随 L 与 J 而变化有关)。因此, 虽然选择规则 $\Delta M_J = 0, \pm 1$ 仍旧适用, 但在一个磁场内得到的谱线分支数目将随 $(2J+1)$ 个状态数而定。例如, 钠的 D 线, 它相应于跃迁 ${}^2P_{1/2}$ 和 ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$, 因为光谱项 ${}^2P_{1/2}$ 和 ${}^2S_{1/2}$ 的 M_J 只有两个数值, 而 ${}^2P_{3/2}$ 的 M_J 有四个数值, 又由于三个光谱项的 g 值各不相同。所以, 钠的一根 D 线的分支数目与另一根就不相同(见图 9-16)。通常这种现象称为反常塞曼效应。

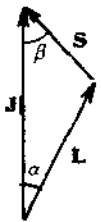


图 9-17

我们现在来求在外磁场情况下, 原子所具有的附加能量。设 \mathbf{L} 和 \mathbf{S} 分别为总的轨道角动量和自旋角动量, \mathbf{J} 为整个原子合成的总角动量, 它们之间具有如图 9-17 所示的三角关系。从(8-18)和(8-21)式得知, 原子的磁矩应为

$$\mu = \frac{-e}{2mc} (L + 2S) \quad (9-167)$$

磁矩 μ 在 J 方向的分量为

$$\mu_J = \frac{-e}{2mc} (L \cos \alpha + 2S \cos \beta) \quad (9-168)$$

令

$$g(J) = \left(1 + \frac{S \cos \beta}{J}\right) \quad (9-169)$$

则(9-168)式就可写成

$$\begin{aligned}\mu_J &= \frac{-e}{2mc} (L \cos \alpha + S \cos \beta + S \cos \beta) \\ &= \frac{-e}{2mc} (J + S \cos \beta) = -\frac{e}{2mc} \left(1 + \frac{S \cos \beta}{J}\right) J = \frac{-e}{2mc} g(J) J\end{aligned}\quad (9-170)$$

上式中的 $g(J)$ 就是朗德 g 因子, 由于

$$\cos \beta = \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2SJ} \quad (9-171)$$

所以

$$g(J) = \left[1 + \frac{S^2 + J^2 - L^2}{2J^2}\right] \quad (9-172)$$

将 S^2 , J^2 和 L^2 分别以 $\hbar^2 S(S+1)$ 、 $\hbar^2 J(J+1)$ 和 $\hbar^2 L(L+1)$ 代入上式, 就得到

$$g(J) = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (9-173)$$

假定我们将碱金属原子放在一个均匀的弱磁场内, 则哈密顿函数(9-153)式可以写成

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{eB}{2mc} g(J) J \quad (9-174)$$

上式的最后一项就是在磁场 \mathbf{B} 中原子具有的附加能量, 因为

$$\Delta E_{\mathbf{B}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{eB}{2mc} \cdot (L + 2S) = \frac{eB}{2mc} g(J) J \quad (9-175)$$

其中 $|\mathbf{B}| = B$, 因为 μ 的一个分量总是可以与 J_z 对易的(除非 $J=0$), 因此在磁场存在下, M_J 仍旧是一个好的量子数, 因此, 我们可将磁场方向取作 z 轴。所以(9-175)式可以写作

$$\Delta E_{\mathbf{B}} = \frac{eB}{2mc} (L_z + 2S_z) = \frac{eB}{2mc} g(J) J_z = \frac{eB}{2mc} g(J) \hbar M_J \quad (9-176)$$

上述结果在外磁场与自旋-轨道相互作用的能量相比是很小时, 也就是在弱磁场的情况下

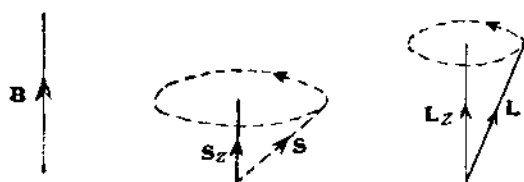


图 9-18

与实验结果一致。例如, 从(9-173)式得出 $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 的 g 值为 $2/3$ 和 $4/3$, 这与实验相符。但是在强磁场的情况下就不能适用, 这时外磁场很大, $\Delta E_{\mathbf{B}}$ 比自旋-轨道相互作用的能量大得多, 而 S 和 L 耦合而成的 J 完全被破坏。由于矢量 \mathbf{S} 和 \mathbf{L} 绕着磁场方向旋转(见图 9-18),

因此只有 \mathbf{S} 和 \mathbf{L} 的分量 S_z 和 L_z 才是常数。将 S_z 和 L_z 用 $\hbar m_s$ 和 $\hbar m_l$ 来替代, 就得到在强磁场情况下原子具有的附加能量为

$$\Delta E_{\mathbf{B}} = \frac{eB}{2mc} (m_l + 2m_s) \hbar \quad (9-177)$$

上述结果, 可以用来说明帕邢与拜克发现的, 当磁场强度逐渐增大, 能级分裂变得比多重分裂还大时, 反常塞曼效应就逐渐变成正常塞曼效应的帕邢-拜克效应。

综合以上对自旋-轨道相互作用和原子在磁场中情况的讨论, 使我们对图 9-10 理解得更深刻。

习 题

1. 若选用 $\phi = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(N)$ 作为变分函数; 试证明应用这种变分函数进行变分法处理, 所得的结果与哈崔自洽场的结果是等同的。
2. 试用汤马斯-费米模型计算出一个电子与核的平均距离的数量级。
3. 证明(9-32)式就等于(9-31)式。
4. 对组态 np^3 造出与表 9-6 类似的表格。
5. 试用斯莱脱的图表法(图 9-11)列出二个非等价 p 电子的各种多重态。
6. 计算二个非等价 p 电子的各个多重态的能量值。
7. 试利用习题 4 的结果, 研究 np^3 的久期方程的因子分解, 并列出于这一组态的多重态(不必具体计算能量值)。
8. 列出下列各多重态的总角动量的可能值:
 $^1S, ^3S, ^3P, ^2D, ^4D$
9. 给出下列各元素的能量最低的谱项:
 O, Cl, Fe, Co, As, La
10. 试计算钠原子的 $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2S_{1/2}$ 态的朗德 g 因子。
11. 某一原子除两个分层($4f^15d^1$)以外所有分层全都填满, 试确定该原子的 L 和 S 的可能值和谱项的类型。
12. 试考虑电子的自旋-轨道相互作用来对氢原子的能级进行校正。

参 考 书

1. J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I and Vol. II. (1960).
2. Chris Candler, Atomic Spectra and The Vector Model (1964).
3. E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra (1935).
4. H. E. White, Introduction to Atomic Spectra (1934).
5. J. C. Slater, Quantum Theory of Matter (1953).
6. N. F. Mott and I. N. Sneddon, Wave Mechanics and Its Application (1963).
7. Leonard, I. Scohiff, Quantum Mechanics (Third Edition 1968).
8. D. R. Bates, Quantum Theory II. Aggregates of Particles (1962).
9. Hans A. Bethe, Intermediate Quantum Mechanics (1964).
10. Ira N. Levine, Quantum Chemistry (1974).

参 考 文 献

1. Edwin G. Kemble, The Fundamental Principles of Quantum Mechanics with Elementary Applications p. 524.
2. Hans A. Bethe, Intermediate Quantum Mechanics p. 214 (1964).
3. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 111 (1928); V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930); J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930); 关于自洽场法的综合评论可参阅 S. M. Blinder, *Am. J. Phys.*, **33**, 431 (1965).
4. E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, p. 52 (1935).
5. A. J. Freeman and P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **111**, 1212 (1958).
6. J. A. Gaunt, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, A228, 151 (1929).

7. G. Racah, *Phys. Rev.*, **61**, 186 (1942).
8. D. R. Inglis, *Phys. Rev.*, **38**, 862 (1931); G. H. Shortley, *Phys. Rev.*, **40**, 185 (1932); C. W. Ufford and G. H. Shortley, *Phys. Rev.*, **42**, 167 (1932).
9. J. C. Slater Quantum Theory of Atomic Structure Vol. II (1960), p. 2; Hans A. Bethe, *Intermediate Quantum Mechanics* (1964) p. 45.
10. Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
11. E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 996, 1001 (1962); 41, 295, 303 (1964).
12. C. F. Bunge, *Phys. Rev.*, **168**, 92 (1968).
13. L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
14. E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73; 49, 550 (1928).
15. Baker E., *Phys. Rev.*, **36**, 630 (1930); Bush V., Caldwell S. H., *Phys. Rev.*, **38**, 1898 (1931).
16. 量子力学中的多粒子问题, P. 高姆巴斯著, 潘忠诚译, 256 页, J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure Vol. I, p. 482 (1960).
17. R. Latter, *Phys. Rev.*, **99**, 510 (1955).
18. E. Wigner, "Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren", Vieweg-Verlag, Brunswick, Germany, 1931; "Group Theory and Its Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra" Academic Press, Inc. New York, 1959.
19. G. Racah, *Phys. Rev.*, **62**, 438 (1942).
20. A. R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Chap. 6 (Princeton, Princeton, N. J., 1957); J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure Vol. II, Chap. 20 (1960); Anderson; J. M., Introduction to Quantum Chemistry, Benjamin New York (1969).
21. Russell and Saunders, *Astrophys. J.*, **61**, 38 (1925).
22. Chris Candler, Atomic Spectra and the Vector Model p. 264 (1964); E. U. Condon and G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Chap. X (1935); 赫兹保著原子光谱与原子结构, 汤抱非译, 143 页 (1959)。
23. Jeffrey, I. Steinfeld, Molecules and Radiation. An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy, p. 39 (1974).
24. L. H. Thomas, *Nature*, **117**, 514 (1926); Leonard I. Schiff, Quantum Mechanics (Third Edition) Chap. 13(1968).
25. E. U. Condon and G. H. Shortly, The Theory of Atomic Spectra, p. 117. Table 2⁵; J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure. p. 466. Table A 15-1.

第十章 群 论

群论是纯数学的一个分支,是一门比较抽象的数学学科。因为它可应用于基本粒子,核结构、原子结构、分子结构和晶体结构等许多学科各个方面,因此它已成为近代理论研究的重要工具。由于群论在研究分子量子力学,化学键理论和各种波谱技术方面有很大用处,因此我们将在本章中扼要地介绍群论的基本知识和它在量子化学中的一些应用,这样做的目的,一方面是由于群论本身的重要性,另一方面也为讨论以后各章作好必要的准备。

一、矩阵

因为群表示理论是群论中的重要部分(对量子化学尤其重要)而群的表示又都是以矩阵构成的,为此在讨论群论以前,我们将先介绍一下矩阵。

1. 线性变换和矩阵

在一个 xy 平面中,若某一点 p_1 的坐标为 x_1, y_1 , 令原点 O 到此 p_1 点之间的矢量为 r_1 。则当此矢量旋转 θ 角度后就产生一个新的矢量 r_2 点 p_1 也就到了 p_2 , 其坐标为 x_2, y_2 , 这时, r_1 的沿 x 方向的分量 x_1 变成具有 x 方向分量为 $x_1 \cos \theta$ 和 y 方向分量为 $x_1 \sin \theta$ 的矢量 x' 。同时 r_1 沿 y 方向的分量 y_1 转动 θ 后变成一个具有 x 分量为 $-y_1 \sin \theta$ 和 y 分量为 $y_1 \cos \theta$ 的新矢量 y' 。所以 r_2 的分量 x_2 和 y_2 必须是 x' 和 y' 的 x 和 y 分量的和, 这样我们就可以找到 x_2, y_2 和 x_1, y_1 的关系为

$$\begin{cases} x_2 = x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta \\ y_2 = x_1 \sin \theta + y_1 \cos \theta \end{cases} \quad (10-1)$$

(10-1)式也可写成下列形式

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \quad (10-2)$$

其中

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (10-3)$$

称为将 r_1 变换为 r_2 的变换矩阵。上述结论是对逆时针方向的转动而言, 由于 $\cos \theta = \cos(-\theta)$, $\sin \theta = -\sin(-\theta)$, 所以如果是顺时针方向转动 θ 角的变换矩阵(即逆变换的矩阵)则为

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (10-4)$$

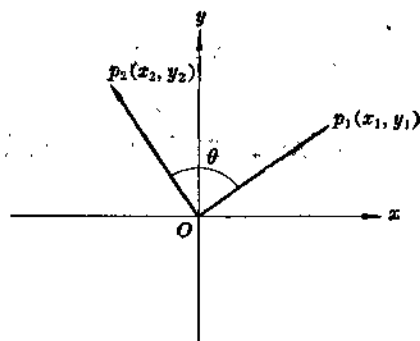


图 10-1

如果将上述讨论推广到 n 维空间, 我们就可以将新变量 x'_1, x'_2, \dots, x'_n 用旧变量 x_1, x_2, \dots, x_n 表示出来, 即

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n \\ &\dots\dots\dots \\ x'_n &= a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n \end{aligned} \right\} \quad (10-5)$$

(10-5) 式称为数集 p 上把 x_1, x_2, \dots, x_n 换成新变量 x'_1, x'_2, \dots, x'_n 的线性变换
其中 $a_{ij} (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n)$ 是数集中的数, 它们满足下列条件:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n a_{ij}^2 &= 1 \quad j=1, 2, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n a_{ji}^2 &= 1 \quad j=1, 2, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n a_{ij}a_{ik} &= 0 \quad j, k=1, 2, \dots, n; j \neq k \\ \sum_{i=1}^n a_{ji}a_{ki} &= 0 \quad j, k=1, 2, \dots, n; j \neq k \end{aligned} \quad (10-6)$$

线性变换中(10-5)式中新变量的个数 n 与旧变量个数 n 不一定相等, 如果相等, 我们就称(10-5)式是 n 个变量的线性变换。(10-1)式就是一个含有两个变量的线性变换。设新变量 m 不等于 n , 则把线性变换(10-5)式的系数按原有的相对位置排成一个矩形阵列的表, 即

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots\dots\dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix} \quad (10-7)$$

(10-7) 式称为把 x_1, x_2, \dots, x_n 变成 x'_1, x'_2, \dots, x'_m 的变换矩阵。因此我们把数集 p 的 mn 个数所排成的 m 行和 n 列的(10-7)式称为矩阵。横的各排称为矩阵的行纵的排称为矩阵的列, a_{jk} 称为矩阵(10-7)式的第 j 行第 k 列的元素。我们常用 A 来代表矩阵(10-7)式也可将矩阵写成 $A_{m \times n}$ 或 $(a_{ij})_{m \times n}$, 应称为 $m \times n$ 阶矩阵, 若 $m=n$, 则称为 n 阶方阵(我们用到的大多数为方阵)。因此我们也可以将(10-5)式写成:

$$x'_i = \sum_j a_{ij}x_j \quad (i, j=1, 2, \dots, n) \quad (10-8)$$

即

$$x' = Ax \quad (10-9)$$

当矩阵 A 和另一矩阵 B 的对应元素都相等时, 即

$$a_{ij} = b_{ij} \quad i=1, 2, \dots, m; j=1, 2, \dots, n \quad (10-10)$$

我们就称这两个矩阵相等, 并且记作 $A=B$ 。

必须注意, 矩阵一般的说, 它既不是一个整数也不是一个其它的数, 而只是由某些元素所排成的矩形阵列。

我们可以把(10-9)式中 x 看成是 n 维抽象空间的一个矢量, 在 n 维空间中, 一个矢量可以由一个 $(n \times 1)$ 阶的列矢量所决定。这个矢量矩阵元素的几何意义和实际空间中的相同, 也就

是假定它的一端位于坐标原点, 则另一端就给出了矢量的正交坐标(广义笛卡儿坐标)。

2. 矩阵的运算

(1) 矩阵加法和减法

两个 $m \times n$ 阶矩阵相加或相减就只要将它们相应的元素相加或相减即 $a_{jk} \pm b_{jk}$, 而所得的结果就形成了一个新的矩阵也就是

$$\begin{aligned} A \pm B &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \cdots a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \cdots a_{2n} \\ \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} \cdots a_{mn} \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \cdots b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} \cdots b_{2n} \\ \cdots & \cdots \\ b_{m1} & \cdots b_{mn} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11} \pm b_{11} & a_{12} \pm b_{12} \cdots a_{1n} \pm b_{1n} \\ a_{21} \pm b_{21} & a_{22} \pm b_{22} \cdots a_{2n} \pm b_{2n} \\ \cdots & \cdots \\ a_{m1} \pm b_{m1} & a_{m2} \pm b_{m2} \cdots a_{mn} \pm b_{mn} \end{bmatrix} = C \end{aligned} \quad (10-11)$$

其中 $c_{jk} = a_{jk} \pm b_{jk}$ 。矩阵的相加和相减都符合对易律和结合律, 即

$$A \pm B = B \pm A \quad (10-12)$$

$$(A \pm B) \pm C = A \pm (B \pm C) \quad (10-13)$$

如果用—个标量 α 去乘—个矩阵则可定义如

$$\alpha A = \alpha (a_{ij})_{m \times n} = (\alpha a_{ij})_{m \times n} = A\alpha \quad (10-14)$$

(2) 矩阵的乘法

从前面讨论中得知显然(10-9)式表明—个 $m \times n$ 阶的矩阵乘 n 维矢量的积就是—个 n 维的列向量。也就是说, 用 A 作用于 n 维矢量, 就变成 m 维矢量空间中的—个矢量。这个列矢量的分量为矩阵 A 的各个行元素与矢量的各个分量分别相乘然后相加所得之和。这就要求 A 矩阵的列数和列矢量的行数相同, 否则由(10-9)式表示的乘法公式将无效。推而广之, 当矩阵 A 与另一矩阵 B (非列矢量) 相乘时也只有当 A 的列数和 B 的行数相同时才能相乘, 因此当 $A = (a_{ij})_{m \times h}$, $B = (b_{jk})_{h \times n}$ 时也就是 A 的列数为 h , B 的行数也为 h 。这时 A 乘 B 就可得到—个 m 行 n 列的矩阵 C , 即

$$AB = (c_{ik})_{m \times n} = C \quad (10-15)$$

其中

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^h a_{ij} b_{jk} \quad (i=1, 2, \cdots, m; k=1, 2, \cdots, n) \quad (10-16)$$

例1 试求出矩阵 $A = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{bmatrix}$ 与 $x = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$ 的乘积。

$$Ax = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1x + b_1y + c_1z \\ a_2x + b_2y + c_2z \\ a_3x + b_3y + c_3z \end{bmatrix}$$

例2 试求矩阵 $\begin{bmatrix} 0 & -3 & 1 \\ 2 & 2 & 4 \\ -4 & 0 & 2 \end{bmatrix}$ 与 $\begin{bmatrix} 3 \\ -2 \\ 2 \end{bmatrix}$ 的乘积。

根据(10-16)式,就可得到

$$\begin{bmatrix} 0 & -3 & 1 \\ 2 & 2 & 4 \\ -4 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 \\ -2 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \times 3 + (-3) \times (-2) + 1 \times 2 \\ 2 \times 3 + 2 \times (-2) + 4 \times 2 \\ (-4) \times 3 + 0 \times (-2) + 2 \times 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 \\ 10 \\ -8 \end{bmatrix}$$

例3 求下列两矩阵的乘积

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 0 & 1 \\ 3 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 5 & 0 & 7 \\ 1 & 2 & 3 \\ -1 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

按照上列矩阵次序,根据(10-16)式,它们的乘积为

$$\begin{bmatrix} 1 \times 5 + 2 \times 1 + 3 \times (-1) & 1 \times 0 + 2 \times 2 + 3 \times 0 & 1 \times 7 + 2 \times 3 + 3 \times 2 \\ 2 \times 5 + 0 \times 1 + 1 \times (-1) & 2 \times 0 + 0 \times 2 + 1 \times 0 & 2 \times 7 + 0 \times 3 + 1 \times 2 \\ 3 \times 5 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) & 3 \times 0 + (-1) \times 2 + 1 \times 0 & 3 \times 7 + (-1) \times 3 + 1 \times 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 4 & 19 \\ 9 & 0 & 16 \\ 13 & -2 & 20 \end{bmatrix}$$

例4 求下列两矩阵的乘积

$$\left[\begin{array}{cc|ccc} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{cc|cccc} 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 4 \end{array} \right]$$

按照上列矩阵的次序,它们的乘积是

$$\left[\begin{array}{cc|cccc} 6 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9 & 4 & 13 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 12 & 5 & 17 \end{array} \right]$$

显然上述矩阵完全按照它的乘因子(即原来的两个矩阵)的形式划分为方块,事实上这种划分为方块因子的形式相同的矩阵相乘时各个矩阵中的对应方块可以独立地来考虑,也就是对应的方块可以相乘这从上面的计算就可以明显看出

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 4 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 & 3 \\ 8 & 2 \end{bmatrix}$$

$$[4] \times [1] = [4]$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 3 & 1 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 9 & 4 & 13 \\ 1 & 0 & 2 \\ 12 & 5 & 17 \end{bmatrix}$$

若 A, B 为同阶的正方阵, 则它们总是可以相乘, 但一般来说, 矩阵的乘法不满足交换律即 $AB \neq BA$, 例如

$$AB = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -7 \\ 10 & 23 \end{bmatrix}$$

但是

$$BA = \begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & -2 \\ 14 & 21 \end{bmatrix}$$

矩阵的乘法可以推广到更多矩阵相乘的情况中去。设 A 为 $m \times n$ 阶 B 为 $n \times p$ 阶, C 为 $p \times q$ 阶, 则

$$ABC = A(BC) \quad \text{为 } m \times q \text{ 阶} \quad (10-17)$$

3. 几种特殊形式的矩阵

(1) 单位矩阵 设 A 为 $n \times n$ 阶矩阵, E 为 $n \times n$ 阶单位矩阵, 则

$$EA = AE = A$$

也就是说, 用单位矩阵乘同阶方阵, 结果不变。这关系就和实数乘法中用 1 乘其它数相同, 单位矩阵就类似于实数 1。

(2) 对角矩阵 设 D 为对角矩阵则

$$D = \text{diag}(d_1, d_2, \dots, d_n) = \begin{bmatrix} d_1 & & 0 \\ & d_2 & \\ 0 & & d_n \end{bmatrix} \quad (10-18)$$

A 为 $n \times n$ 阶矩阵, 则

$$DA = \begin{bmatrix} d_1 a_{11} & d_1 a_{12} & \dots & d_1 a_{1n} \\ d_2 a_{21} & d_2 a_{22} & \dots & d_2 a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_n a_{n1} & d_n a_{n2} & \dots & d_n a_{nn} \end{bmatrix} \quad (10-19)$$

而

$$AD = \begin{bmatrix} d_1 a_{11} & d_2 a_{21} & \dots & d_n a_{n1} \\ d_1 a_{12} & d_2 a_{22} & \dots & d_n a_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_1 a_{1n} & d_2 a_{2n} & \dots & d_n a_{nn} \end{bmatrix} \quad (10-20)$$

由此可见, 用对角矩阵左乘同阶方阵等于用 D 的主对角元素分别乘 A 的相应各行, 而用 D 右乘 A , 则等于用 D 的主对角元素分别乘 A 的相应各列。

一个方阵的对角元素的和称为迹。若 A 为 $n \times n$ 的方阵则迹为

$$\text{Tr} A = \sum_{i=1}^n a_{ii} \quad (10-21)$$

(3) 转置矩阵 将矩阵 A 的行和列互换就形成了矩阵 A 的转置矩阵, A 的转置矩阵, 通常以 A^T (或 A') 来表示。设 A 为一 $m \times n$ 阶矩阵 B 为一 $n \times p$ 阶矩阵, 则 AB 为一 $m \times p$ 阶矩阵, 而乘积 AB 转置的规律为

$$(AB)^T = B^T A^T \quad (10-22)$$

若 A 为 $m \times n$ 阶, B 为 $n \times p$, C 为 $p \times q$ 阶矩阵, 则

$$(ABC)^T = C^T B^T A^T \quad (10-23)$$

(4) 对称矩阵 设 A 为 $n \times n$ 阶矩阵, 若

$$A^T = A \quad (10-24)$$

则 A 就是对称矩阵, 也就是说 $a_{ij} = a_{ji}$ 即矩阵 A 的元素对于主对角线是对称的。

(5) 逆矩阵 如果方阵 A 的行列式 $|A| \neq 0$ 则称 A 为奇异的, 若 $|A| \neq 0$ 则称 A 为非奇异的。非奇异的方阵有一个重要的性质, 就是它有逆矩阵, 也就是说存在着这样的方阵 B , 能使

$$AB = BA = E \quad (10-25)$$

而 B 就称为 A 的逆矩阵, 并记作

$$B = A^{-1} \quad (10-26)$$

即

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \quad (10-27)$$

逆矩阵 A^{-1} 可以用下列方法求得

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{A_{11}}{|A|} & \frac{A_{21}}{|A|} & \dots & \frac{A_{n1}}{|A|} \\ \frac{A_{12}}{|A|} & \frac{A_{22}}{|A|} & \dots & \frac{A_{n2}}{|A|} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{A_{1n}}{|A|} & \frac{A_{2n}}{|A|} & \dots & \frac{A_{nn}}{|A|} \end{bmatrix} \quad (10-28)$$

其中 $|A|$ 是方阵 A 的行列式, A_{ij} 是 $|A|$ 中元素 a_{ij} 的代数余因子。

(6) 正交矩阵 如果有一个矩阵 A , 它的转置矩阵为 A^T , 若

$$AA^T = A^T A = E \quad (10-29)$$

则 A 称为正交矩阵, 已知在平面上点的旋转变换矩阵为

$$R = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (10-30)$$

它的逆矩阵为

$$R^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (10-31)$$

显然, R^{-1} 是 R 的转置矩阵, 换句话说, 任意旋转矩阵 R 适合

$$R^{-1} = R^T$$

因此旋转矩阵 R 为正交矩阵, 凡是以正交矩阵为其变换矩阵的线性变换称为正交变换。

(7) 共轭转置矩阵 如果将 A 的每一个元素 a_{ij} 换成它的共轭复数 a_{ij}^* 再把所得矩阵 A

进行转置,就得出 A 的共轭转置矩阵 A^*

(8) U 矩阵^[注] 若有

$$U^* = U^{-1} \quad (10-32)$$

即

$$UU^* = E \quad (10-33)$$

则此矩阵称为 U 矩阵,凡是以 U 矩阵为其变换矩阵的线性变换称为 U 变换。

二、群的定义和性质

1. 群的定义

如果在元素 A, B, C, \dots (有限或无限个)的集合 G 上定义了一个结合法,称为乘法,而其中任意两个元素的乘积记作 AB (也可以称为加法,记作 $A+B$),并且 G 具备下列四个条件则 G 称为一个群:

(1) 具有封闭性: G 对于这个乘法是封闭的,即 G 中任何两个(不同的或相同的)元素 A 和 B , 它们的乘积 AB 是 G 的元素,可用数学符号表示为: 如 $A \in G, B \in G$, 则 $AB \in G$ 。

(2) 结合律成立: 即对于 G 中任意三个元素 A, B, C , 下式成立

$$A(BC) = (AB)C \quad (10-34)$$

(3) 存在着一个恒等元素: 即 G 中存在着一个元素 E , 当它与任何元素 A 相乘时都给出

$$EA = AE = A \quad (10-35)$$

则 E 称为 G 的恒等元素。

(4) 每个元素必有一个逆元素: 对于 G 中的每个元素 A , 都有一个元素 B (也属于 G), 它可使

$$AB = BA = E \quad (10-36)$$

而 B 就称为是 A 的逆元素。

由群的定义就可以推出(证明从略):

(i) 群 G 的恒等元素是唯一的。

(ii) 设 A 为群 G 的任意元素, 则 A 在 G 中的逆元素是唯一的可以记作 A^{-1} , 从群的定义(4)得知

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \quad (10-37)$$

2. 群的例子

群可以是有限的也可以是无限的, 也就是群可以包含有限或无限个数的元素(我们将要研究的对称群除线性分属于两个无限群以外, 都是有限群。有限群的元素个数称为它的阶)。

例1 全体整数(包括正的, 负的和零)对于数的加法作成一群。所有整数是群的元素。显然, 任何一个整数可由其他两个整数相加而得到, 而且结合律也是成立的这个群的恒等元素是零。因为 $0+n=n+0=n$ 这个群中的任何一个元素 n 的逆元素是 $(-n)$ 。因为 $(+n)+(-n)=0$

[注] U 矩阵的名称是由英文 Unitary 而来。

例2 全体非零的实数对于数的乘法作成一群,所有非零实数就是群的元素,它们的结合法是数的乘法,恒等元素就是1,而任何一个非零实数 N 的逆元素就是 $\frac{1}{N}$ 。

例3 由1, -1 , i , $-i$ ($i^2 = -1$) 四个数所生成的集合 G ,对于复数乘法作成一个四阶的群。

例4 设 T (三角形 abc)是 xy 平面上的一个等边三角形,它的中心和坐标原点相重合(图10-2)。我们来考察所有使它复原的操作:

- (1) 恒等操作, E 是使 T 的每一点都不变。
- (2) 操作 A , 是使 T 在 yz 平面上的反映。
- (3) 操作 B , 是使 T 在通过 b 点并垂直于 ac 联线的平面上的反映。
- (4) 操作 C , 是使 T 在通过 c 点并垂直于 ab 联线上的平面上的反映。
- (5) 操作 D , 是使 T 绕 z 轴顺时针方向旋转 120° 。
- (6) 操作 F , 是使 T 绕 z 轴逆时针方向旋转 120° 。

除以上各个操作以外,当然也有许多操作可使 T 的图形复原,例如使 T 绕 z 轴顺时针旋转 240° ;使 T 绕 y 轴旋转 180° 等,但前者恒等于操作 F ,后者恒等于操作 A 。

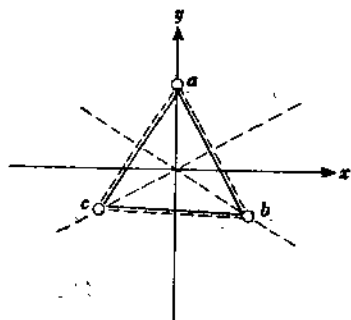


图 10-2

如果连续地应用上述6个操作中的任意两个操作就将恒等于另一个操作,例如先进行操作 A ,然后进行操作 D ,也就是先使 T 在 yz 平面上反映,然后再绕 z 轴旋转 120° ,这就相当于操作 C ,因此我们就可表示为 $DA=C$ 。再例如,连续地进行二次操作 D ,也就是绕 z 轴顺时针方向旋转 120° 两次,这就相当于绕 z 轴逆时针方向旋转 120° ,即 $DD=F$ 。显而易见,以上六个操作符合群的定义,因为其中有恒等元素每个

元素都有逆元素, $E^{-1}=E$, $A^{-1}=A$, $B^{-1}=B$, $C^{-1}=C$, $D^{-1}=F$, $F^{-1}=D$, 因此它们组成一个6阶的有限群。它的元素为 E, A, B, C, D, F , 通常把它表示为 $G_T\{E, A, B, C, D, F\}$ 。我们可以把上述6个操作所组成的集合记作 G_T 。对于一个有限集合 G 和 G 中的乘法常用一个乘法表来说明。我们现在来作 G_T 的乘法表。先画一条直线,在此线的上端画一条垂直于它的横线,先把 G_T 的元素 E, A, B, C, D, F 写在直线的左边和横线的上边,横线上边的元素称为第一次操作的元素,直线左边的称为第二次操作的元素,再把两个元素(例如第一行中的 A 和第一列中的 B)的乘积(先 A 后 B 即先进行操作 A ,再进行操作 B) F 写在从 A 往下与从 B 往右的两条直线的交点上,用同样的方法写出其他两个元素的乘积,就可得到

表 10-1

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

从表中可以看出 $AB=D$ 而 $BA=F$ 所以 $AB \neq BA$

如果对于一个群中的任何二个元素 A 和 B , 都有 $AB=BA$, 则此群称为阿贝尔群。例 1、例 2 和例 3 的群都是阿贝尔群。 G_T 通常称为正三角形 T 的点对称群。

例 5 若 E 为恒等元素, i 为对原点的“倒反”动作, 从第四章对称算符的讨论中得知

$$E\psi(x, y, z) = \psi(x, y, z), \quad i\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$$

所以 $G = \{E, i\}$ 是一个群, 它的乘法表

	E	i
E	E	i
i	i	E

3. 子群

定义: 如果一个群 H 的元素都包含在另一个群 G 中, 则 H 称为群 G 的子群。任何群至少有两个子群, 一个是群 G 自己, 另一个是恒等元素 E 作成的一个一阶群, 这两个子群称为 G 的平凡子群。从例 4 的乘法表中可以看出, G_T 除平凡子群外还有如下一些子群: E, A, E, B, E, C (二阶群) 和 E, D, F (三阶群)。

对于一个 h 阶群的任何子群, 若它的阶为 g , 则 $h/g=k$, 而 k 是某一整数, 即子群的阶 g 必定是群的阶 h 的除数。

4. 类

除掉可以从给定的群中, 选出元素组成子群以外, 还有另一种把群的元素分为更小集合的方法。我们把这种集合称为类。

设 A, B 和 X 是一个群的任意三个元素, 若 $B=X^{-1}AX$, 则 B 称为是 A 借助于 X 所得的相似变换, 而 A 和 B 就称为是共轭的, 关于共轭元素则具有下列性质 (从例 4 的乘法表就可证实)。

(1) 每个元素与其自身是共轭的, 即我们在群中任意选一个元素 A , 则必定可以找到 (至少) 一个元素 X , 使得

$$A = X^{-1}AX \quad (10-38)$$

(2) 如果 A 与 B 共轭则 B 与 A 共轭, 也就是说如果

$$A = X^{-1}BX \quad (10-39)$$

则在群中一定有某个元素 Y 使得

$$B = Y^{-1}AY \quad (10-40)$$

(3) 如果 A 与 B 和 C 都共轭, 则 B 与 C 相互共轭。

利用共轭元素的性质我们可以将整个群分成一些类, 使每一类由所有相互共轭的元素所组成, 因此什么是类呢? 群的类就是相互共轭的元素的一个完整集合。

群 G 的恒等元素 E 就组成一个类, 因为从恒等元素的基本性质我们就可得出:

$$X^{-1}EX = E \quad (10-41)$$

其中 X 为 G 的任意元素。

现在把例 4 中的群 G_T 来分类, 先从 E 开始, 作出群中所有的元素对它的相似变换, 因为

$$E^{-1}EE = EEE = E, A^{-1}EA = A^{-1}AE = E, B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$

$$C^{-1}EC = C^{-1}CE = E, D^{-1}ED = D^{-1}DE = E, F^{-1}EF = F^{-1}FE = E$$

从这里看出显然 E 不与任何其它元素共轭。因此 E 本身组成一个一阶的类, 这与 (10-35) 式的推论是完全一致的, 利用群 G_T 的乘法表不难得到 A 与 B 和 C 都是共轭的。即

$$E^{-1}AE = A \quad A^{-1}AA = A \quad B^{-1}AB = C$$

$$C^{-1}AC = B \quad D^{-1}AD = B \quad F^{-1}AF = C$$

用同样的方法得知 B 与 A 和 C 也是共轭的, 即

$$E^{-1}BE = B \quad A^{-1}BA = C \quad B^{-1}BB = B$$

$$C^{-1}BC = A \quad D^{-1}BD = A \quad F^{-1}BF = C$$

利用 G_T 的乘法表读者可以容易地证明 C 与 A 和 B 也是共轭的, 因此 A, B 和 C 三个元素组成一个三阶的类。用类似的方法, 就有

$$E^{-1}DE = D \quad A^{-1}DA = F \quad B^{-1}DB = F$$

$$C^{-1}DC = F \quad D^{-1}DD = D \quad F^{-1}DF = D$$

对于元素 F 也可以用同样方法求得所有元素对它的相似变换, 其结果不是 F 就是 D , 因此 D 和 F 就组成一个二阶类。所以 G_T 群可以分为三类即 $E; D, F; A, B, C$ 。

5. 同构和同态

设有两个同阶的群 G 和 G' , $G = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\}$, $G' = \{E', B_1, B_2, \dots, B_m\}$ 。如果它们的元素之间一一相对应并且有下列性质

$$\text{若} \quad A_i \leftrightarrow B_i \quad A_k \leftrightarrow B_k$$

$$\text{则} \quad A_i A_k \leftrightarrow B_i B_k$$

我们就称 G 和 G' 是同构的, 也就是同阶的群。如果具有相同的乘法表就称为同构群。

例: 在图 10-3 中是一个正三角形, a, b, c 为三个 2 次对称轴, 他们的操作各为 A, B, C (即分别绕 a, b, c 轴旋转 180° , 图形仍旧复原) 而通过 a, b, c 轴的交点 o 有一个与纸面垂直的 3 次对称轴 (即绕此轴顺时针方向旋转 120° 图形仍旧复原), 设它的基本操作为 D ,

并假定它的逆操作 (即绕 3 次对称轴逆时针方向旋转 120°) $D^{-1} = F = D^2$, 则容易证明操作 E, A, B, C, D, F 构成一个群而且与前面的例 4 有相同的乘法表, 因此它和 G_T 是同构的。以后我们就会知道这个群就是 D_3 点群而 G_T 就是 C_{3v} 点群。

设有两个群 G 和 G' , 它们的阶不相同, 即 $G = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\}$ $G' = \{E, B_1, B_2, \dots, B_l\}$, 若 G 中任何一个元素都可在 G' 中找到一个元素和它对应, 并且有下列性质:

$$\text{若} \quad A_i \rightarrow B_i \quad A_k \rightarrow B_k \quad (B_i \text{ 和 } B_k \text{ 不一定不同})$$

$$\text{则} \quad A_i A_k \rightarrow B_i B_k$$

我们就称 G 和 G' 是同态的, 例如 C_{3v} 或 D_3 都和 $G' = \{E, i\}$ 同态, 只要我们把 $E, D, F \rightarrow E$, $A, B, C \rightarrow i$, 乘积对应的关系就满足了, 因此 C_{3v} 或 D_3 和 G' 有相同的乘法表, 所以同态群是

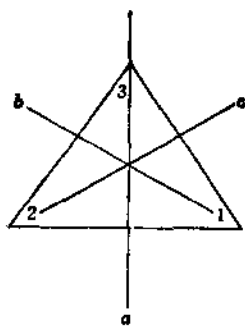


图 10-3

同表群的同义语,而同阶的同态群就称为同构群。

6. 群的直接乘积

如果有二个群 $G_1 = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\}$ 和 $G_2 = \{E, B_1, B_2, \dots, B_l\}$ 。若它们的元素彼此相乘的意义是明确的,并满足下列条件:

$$A_i B_j = B_j A_i \quad (\text{对易性})$$

则可定义一个更大的群 G , 这个 G 就称为 G_1 和 G_2 的直接乘积, 即

$$G = G_1 \times G_2 = \{E, A_1, A_2, \dots, A_m\} \times \{E, B_1, B_2, \dots, B_l\}$$

G 中包含所有元素 AB , 若 G_1 有 n_1 个类, G_2 有 n_2 个类, 由于 G_1 和 G_2 彼此之间对易, 所以 G 的类数就是 $n_1 n_2$ 。

7. 特征标

当我们讨论到群表示时(下面就要专门介绍), 一个群的元素可以用矩阵(方阵)表示出来, 而这个方阵的迹就称为特征标, 通常用符号 χ 来表示。即

$$\chi = \sum_j a_{jj} \quad (10-42)$$

关于特征标有以下两条重要定理

(1) 若 $C = AB$ 和 $D = BA$, 则 C 和 D 的特征标相等。因为

$$\chi_C = \sum_i c_{ii} = \sum_i \sum_j a_{ij} b_{ji} \quad (10-43)$$

$$\begin{aligned} \chi_D &= \sum_j d_{jj} = \sum_j \sum_i b_{ji} a_{ij} \\ &= \sum_i \sum_j b_{ji} a_{ij} = \sum_i \sum_j a_{ij} b_{ji} = \chi_C \end{aligned} \quad (10-44)$$

(2) 共轭矩阵的特征标相等。此定理也可以说成是: 一个矩阵在进行相似变换后它的特征标不变。(或者说成特征标是共轭类的函数)

这里的共轭矩阵就是指具有与群的共轭元素间相同关系的矩阵, 也就是说, 若矩阵 A 和 B 共轭则一定存在另一矩阵 X 使得 $B = X^{-1}AX$ 。

证明:

$$\begin{aligned} B = X^{-1}AX \text{ 的特征标 } \chi_B &= \sum_i b_{ii} = \sum_i \sum_j \sum_k X_{ij}^{-1} a_{jk} X_{ki} \\ &= \sum_j \sum_k \sum_i X_{ki} X_{ij}^{-1} a_{jk} = \sum_j \sum_k \delta_{kj} a_{jk} = \sum_j a_{jj} = \chi_A \end{aligned} \quad (10-45)$$

三、分子对称性和对称群

1. 对称元素和对称操作

在第四章中我们曾经在讨论对称算符中介绍过一些对称元素和对称操作, 为了确定分子的对称性我们将对它们作进一步的研究。

分子都是一些对称的图像, 所谓对称的图像就是在经过不改变其中任何两点距离的操作以后, 仍旧可以复原的图像, 而这些操作我们就称之为对称操作, 也就是说对称操作是使物体作一种运动, 完成这种运动以后物体的每一点都与物体原始取向时的等价点相重合。如果我们不看见对称操作的过程, 那将无法辨别操作是否进行过, 因为在对称操作前后物体的位置和

取向是无法加以区别的,因此我们把对称操作看成是将物体引入和原始情况不可区分,但一定和它恒等的等价构型的一种操作。前面讨论过的群的第4个例子中的三角形 T ,就是在一系列对称操作后得到了各个等价构型。我们以前讨论过的旋转,反映和倒反等都是对称操作,凡对称操作根据进行的几何实体(点、线、面),如对称轴、平面和对称中心等都被称为对称元素,对于某一个对称图形的所有的对称操作显然组成一个群,我们称之为这个图形的对称群。

上一节例4的 G_T 就是一个对称群的例子,凡有限图形的对称群(它至少保持该图形的某一点不变)称为点群(如果包含平移对称操作在内的对称群就是空间群)。

要确定某个分子属于那一种点群,必须要根据该分子的对称性来判别。在讨论分子的对称性时,只有四种类型的对称元素和操作需要考虑,这些对称元素和操作在第四章中都已作过一些介绍,现在把它们列成表(见表10-2)(注意:在组成对称群时,根据群的意义,必须有一个恒等元素,因此也把它列入表内)。

表 10-2 基本的对称元素和对称操作

对 称 元 素	符 号	对 称 操 作	对坐标为 (x, y, z) 点的作用
恒 等 元 素	E (或 I)	完 全 不 动	$E(x, y, z) = (x, y, z)$
真轴(或对称轴)	C_n	真转动,即绕主轴(旋转的对称轴)旋转角度 $2\pi/n$, n 是轴的阶,它表示为了得出恒等于原始构型所必须重复的生成等价构型的最小转动次数。在分子结构中感兴趣的是 $n=1$ (无对称轴)和2,3,4,5,6($n=7,8$,只是偶而遇到),若有垂直于主轴的二重轴($n=2$),相应的操作就记作 $C_2^{(1)} \dots C_2^{(n)}$ 或 C_2'	$C_n(r, \theta, z) = (r, \theta + \frac{2\pi}{n} z)$ [注]
平面(或对称面)	$\sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	平面的反映, σ_{xy} 代表在 xy 平面上的反映, σ_{yz} 和 σ_{xz} 的意义可类推。 σ_h 代表垂直于主轴的平面的反映(h 是指水平的意思), σ_v 代表通过主轴的平面的反映, σ_d 代表通过主轴并2等分 C_2' 轴夹角的平面的反映(d 是指二面的意思)	$\sigma_{xy}(x, y, z) = (x, y, -z)$ $\sigma_{yz}(x, y, z) = (-x, y, z)$ $\sigma_{xz}(x, y, z) = (x, -y, z)$
对称中心 (或反演中心)	i	对于对称中心的倒反	$i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$ $i = \sigma_{xy} C_2$
非真轴	S_n	非真转动,即绕主轴旋转角度 $2\pi/n$,接着在垂直于对称轴的平面反映	$S_n = \sigma_{xy} C_n$

[注] 在真轴的符号中省略了第四章中表明绕 z 轴旋转的 z ,而只用 C_n 表示。其中 (r, θ, z) 是用的圆柱坐标。

从表10-2中可以看出,倒反实际上是先绕二重轴作角度 π 的旋转,再进行垂直于该轴平面的反映。非真转动实际上是先进行真转动,然后再进行垂直于对称轴的平面的反映。因此严格地讲,只有旋转和反映才是两种基本类型的对称操作。(注意:有些书⁽⁷⁾上把 C_n 和 S_n 两种对称操作定为基本操作,因为反映操作可以看作是一个 S_2 操作)

表 10-2 中的符号既适用于对称元素也适用于相应的对称操作, 例如 σ_{xy} 既可表示 xy 对称面又可表示通过 xy 平面的反映操作, 表 10-2 中的一些对称操作可以用图 10-4 来说明, 其中(i)是 H_2O 分子, 它应有一个 2 次对称轴和二个通过 c_2 轴(主轴)的对称面, 即垂直面 σ_v 和 σ_v' 。(ii)是 NH_3 分子, 它有一个三次对称轴 c_3 还有三个垂直面 σ_{va} σ_{vb} 和 σ_{vc} 。(iii)是 C_6H_6 分子, 其中有 c_6 , c_3 , c_2 和 c_2' 等对称轴, 还有 σ_h σ_v 和 σ_d 等对称面。除此以外它显然还存在着垂直于平面的 s_6 , s_3 轴和一个对称中心 i , 根据群的定义, 凡是组成一个群的各个元素的乘积一定仍旧是这个群的元素, 因此各个对称操作的乘积必然是另一个对称操作, 而且一定在此群内, 例如 $c_2c_2 = E$ (或 $c_n^n = E$), 这表明进行 n 次旋转角度 $2\pi/n$ 的操作将使图形复原。

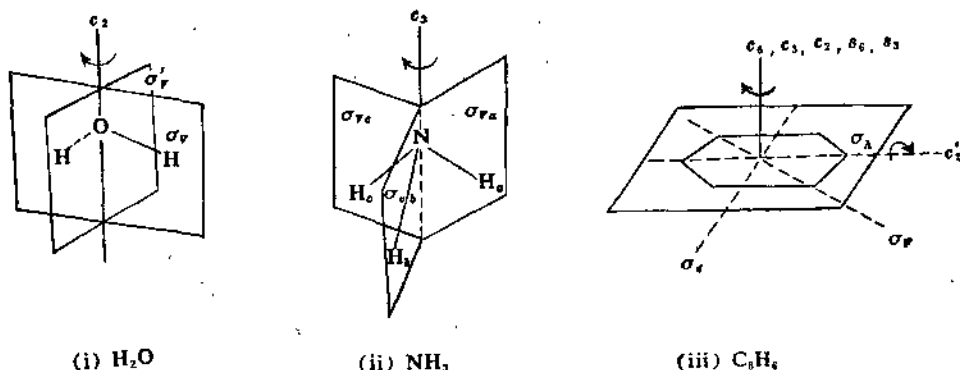


图 10-4

$\sigma_{xz}c_2 = \sigma_{yz}$ (或 $c_n\sigma_n = \sigma_n c_n = \sigma_n$) 这表明先绕主轴旋转 180° , 然后进行 xy 平面上的反映等于 σ_{yz} 平面的反映。

$ic_2 = \sigma_{xy}$ 这表明先进行绕主轴旋转 180° , 再进行倒反等于 xy 平面的反映。图(10-5)用点的变化情况表示了这些对称操作的乘积, 其中(d)表示了甲烷中存在的 $s_4 = \sigma_{xy}c_4$ 的情况, 即先旋转 90° , 然后进行 xy 平面的反映

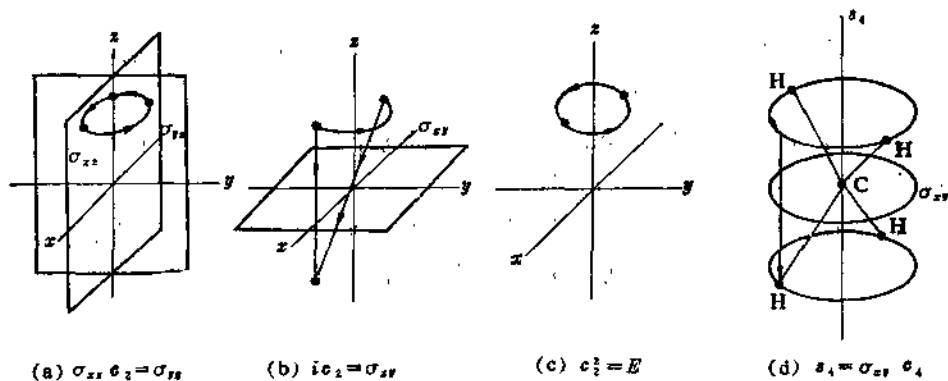


图 10-5

2. 点群

在研究分子结构时, 点群是很有用的, 在没有介绍一些重要的点群以前我们先来把有关点群元素的分类的问题讨论一下。

(1) 点群元素的分类 除掉应用前而讲过的以相似变换把所有相互共轭的元素组成一类

的方法(例如以前谈到过的 C_{3v} 群元素的分类)以外, 记住下面几点点对群元素的分类将是有帮助的。

(A) 对于对易群(即群中的元素可以对易的群)每个元素属于一类, 因此类的数目就等于元素的数目。因为任何一个元素 $X (X \in G)$ 对于群中的元素 A_i 都有

$$X^{-1}A_iX = A_iX^{-1}X = A_iE = A_i$$

以前所举的例 5 中 $G = \{E, i\}$, 由于 E 和 i 的对易性, 因此就有两类。

(B) 对于通过对称轴 c_n 的对称平面 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$ 的分类。如果经过属于群中的旋转动作能够把一个对称平面挪动到另一个平面, 则这些能相互达到的平面属于同一类(这里我们把据以进行对称操作的元素分类, 实际上就是把这些对称操作分类, 以后的讨论都属如此情况)。例如前面谈到的 NH_3 所属的 C_{3v} 点群中的 $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$ 经过旋转(c_3, c_3^2)后, 它们相互之间都能达到, 因此属于同一类, 再例如 H_2O 分子所属的 C_{2v} 点群有两个通过二重轴的对称面 σ_v 和 σ'_v , 但经过旋转 c_2 后相互间不能达到(注意: 只能旋转 180° , 因为其它旋转操作不属于 C_{2v} 群)因此分属于两类。

(C) 对于垂直于对称轴 c_n 的二重轴 $c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, \dots, c_2^{(n)}$ 的分类。如果经过属于群中的旋转动作, 能够把一个二重轴挪动到另一个二重轴, 则这些能相互达到的二重轴就属于同一类, 例如前面谈到过的 D_3 群中 $c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, c_2^{(3)}$ (即前面例子中的 A, B, C 三个操作)经过旋转 c_3, c_3^2 后, 它们相互之间能够达到因此属于同一类。但点群 $D_2 = \{E, c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}\}$ 中的 $c_2^{(1)}$ 和 $c_2^{(2)}$ (注意: 有时为明确起见将 $c_2, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}$ 分别写作 $c_2(z), c_2(y), c_2(x)$)经过旋转(必须属于 D_2)不能相互之间达到, 因此分属两类。

(D) 对于通过单向轴和双向轴进行的对称操作的分类。一个 n 重对称轴 c_n 可以分为两种类型, 即上述的单向轴和双向轴。如果垂直于 c_n 轴有一个二重轴 $c_2^{(1)}$, 当绕此二重轴旋转 180° 时, c_n 轴的方向倒转了, 另一种情况是如果通过此 c_n 轴有个对称面 $\sigma_v^{(1)}$, 当绕 c_n 轴向逆时针方向转动 ϕ 角再经过 $\sigma_v^{(1)}$ 的反映, 就变为顺时针方向转动 ϕ 角, 也就是相当于朝 c_n 轴的另一端向逆时针方向转动 ϕ 角, 所有以上这两种情况都将 c_n 轴称为双向轴。此外如果没有垂直于 c_n 轴的二重轴和通过 c_n 轴的对称面的情况, 则 c_n 轴就称为单向轴。

对于单向轴 c_n , 则 $G = \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}\}$ 中的每个旋转自成一类, 因为 G 中没有一个对称操作, 能使两个不同的旋转相互达到。

对于双向轴 c_n , 则与单向轴不同, 因为 c_n^p 和 $c_n^{n-p} (= c_n^p)^{-1}$ 通过 $c_2^{(1)}$ 或 $\sigma_v^{(1)}$ 能够相互达到, 因此它们同属于一类, 例如 C_{3v} 和 D_3 中 c_3 和 c_3^2 就同属于一类。

(2) 点群

(A) C_n 群

此类点群有一个 n 重对称轴由绕此轴的 n 个不同旋转组成了一个对易群称 C_n 群, C_n 包含的元素为 $C_n = \{E, c_n, c_n^2, c_n^3, \dots, c_n^{n-1}\}$ 每个元素自成一类, 总共有 n 类, 较重要的 C_n 群有 C_1, C_2, C_4 和 C_6 等。

(B) C_{nv} 群

除掉有一个 n 重对称轴外, 通过对称轴还具有对称面。由于 n 重对称轴的存在, 有一个对

称面必然带来其它 $n-1$ 个对称面。若用 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$ 来表示这 n 个对称面, 则 C_{nv} 群将包含 $2n$ 个元素, 即 $C_{nv} = \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\}$ 。除 C_{2v} 为对易群其它都是非对易的, 当 n 为奇数时, 对称面 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$ 经过旋转后都是互相能达到的(例如 C_{3v} 中的 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_v^{(3)}$), 因此 n 个对称面组成一类, 因为 c_n 轴是双向轴, 所以 n 个旋转可分为 $\frac{n+1}{2}$ 类, 即

$$E, (c_n, c_n^{n-1}), (c_n^2, c_n^{n-2}), \dots, (c_n^{\frac{n-1}{2}}, c_n^{\frac{n+1}{2}})$$

所以当 n 为奇数时 C_{nv} 群一共有 $\frac{n+3}{2}$ 类。例如 C_{3v} 群就有 3 类。

当 n 为偶数时对称面 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(3)}, \dots, \sigma_v^{(n-1)}$ 通过旋转是可以互相达到的, $\sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(4)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$ 通过旋转也是可以互相达到的, 但这两组对称面相互间却不能达到, 因此它们分属于 2 类, c_n 轴是双向轴旋转可分为 $\frac{n}{2}+1$ 类。它们是

$$E, c_n^{\frac{n}{2}}=c_2, (c_n, c_n^{n-1}), (c_n^2, c_n^{n-2}), \dots, (c_n^{\frac{n}{2}-1}, c_n^{\frac{n}{2}+1})$$

加上对称面的两类, 总共是 $\frac{n}{2}+3$ 类, 例如 C_{2v} 有四类, C_{4v} 有 6 类等。

(C) C_{nh} 群

这类群有一个 n 重对称轴以外, 还有一个垂直于 c_n 轴的对称面, 总共有 $2n$ 个元素, 组成 C_{nh} 群。它实际上是 C_n 群和 C_{2h} 群的直接乘积, 因为 $C_{2h} = \{E, \sigma_h\}$ 所以

$$\begin{aligned} C_{nh} &= C_n \times C_{2h} = \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}\} \times \{E, \sigma_h\} \\ &= \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h c_n, \dots, \sigma_h c_n^{n-1}\} \end{aligned}$$

群中的元素可有 $2n$ 类, 当 n 为偶数时, 存在着对称中心, 因为

$$\sigma_h c_n^{\frac{n}{2}} = \sigma_h c_2 = i$$

(D) D_n

这类群除有一个 n 重对称轴外, 还有垂直于此 n 重对称轴的二重对称轴, 有一个二重对称轴必然带来另外 $(n-1)$ 个二重对称轴, 若以 $c_2'^{(1)}, c_2'^{(2)}, \dots, c_2'^{(n)}$ 来表示它们, 则连同 n 个旋转总共有 $2n$ 个元素, 组成 D_n 群。即 $D_n = \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}, c_2'^{(1)}, c_2'^{(2)}, \dots, c_2'^{(n)}\}$ 以前曾经讲起过, D_n 和 C_{nv} 同构, 事实上对于任何 D_n 和 C_{nv} 都是同构的, 当我们将 D_n 群中的旋转与 C_{nv} 中的旋转相对应, 将 $c_2'^{(i)}$ 与 $\sigma_v^{(i)}$ 相对应则同构关系立刻就可看出。由于 D_n 和 C_{nv} 同构, 因此它们就有相同的类数, 当 n 为奇数时, 总共有 $\frac{n+3}{2}$ 类, n 为偶数时, 总共有 $\frac{n}{2}+3$ 类。

(E) D_{nh} 群

在 D_n 的基础上, 还在垂直于 n 重对称轴加一对称面 σ_h , 得到的就是 D_{nh} 群即

$$\begin{aligned} D_{nh} &= D_n \times C_{2h} = D_n \times \{E, \sigma_h\} \\ &= \{E, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}, c_2'^{(1)}, c_2'^{(2)}, \dots, c_2'^{(n)}, \sigma_h, \sigma_h c_n, \sigma_h c_n^2, \dots, \sigma_h c_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\} \end{aligned}$$

其中的 $\sigma_v^{(i)}$ 是由 σ_h 与 $c_2'^{(i)}$ 相乘面得来, 即 $\sigma_h c_2'^{(i)} = \sigma_v^{(i)}$, 两个垂直的对称面, 它的交线必然是二重对称轴, 当 n 为偶数时, $\sigma_h c_n^{\frac{n}{2}} = \sigma_h c_2 = i$ 所以存在着对称中心。

(F) D_{nd} 群

如果在 D_{nh} 群的基础上, 通过 n 重对称轴加上对称面时有二种不同的加法。一种是通过二重轴, 另一种是通过相邻二重轴的平分角线。第一种情况得到的是 D_{nh} 群, 第二种情况得到的是新的群 D_{nd} 。因为通过平分角线同时又通过 n 重对称轴的对称面就是 σ_d , 由于 n 重对称轴的存在, 有一个这样的对称面, 必然带来另外 $n-1$ 个类同的对称面, 可以用 $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \dots, \sigma_d^{(n)}$ 来标记。 D_{nd} 包含 $4n$ 个元素, 它们是

$$\begin{aligned} & E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1} \\ & C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, \dots, C_2^{(n)} \\ & \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}, \dots, \sigma_d^{(n)} \\ & S_{2n}^{(1)}, S_{2n}^{(2)}, \dots, S_{2n}^{2n-1} \end{aligned}$$

当 n 为奇数时, 则存在对称中心, 但 n 为偶数时, 则没有, D_{nh} 群共有 $n+3$ 类。

(G) S_n 群

此类群有一个 n 重非真轴, 群中包含的元素为

$$\begin{aligned} S_n &= \{E, S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}\} \quad (\text{当 } n \text{ 为偶数}) \\ S_n &= \{E, S_n, S_n^2, \dots, S_n^{2n}\} \quad (\text{当 } n \text{ 为奇数}) \end{aligned}$$

例如, $S_2 = \{E, S_2 = i\} = C_i$

$$S_3 = \{E, S_3, S_3^2 = C_3^2, S_3^3 = \sigma_h, S_3^4 = C_3, S_3^5 = C_3^2 \sigma_h\} = C_3 \times C_{1h}$$

事实上对于 n 为奇数时 S_n 都可写作直接乘积, 因为 $S_n^2 = \sigma_h$ (n 为奇数时), 所以 $S_n = C_n \times C_{1h}$ 。

(H) T , T_h 和 T_d 群

(i) T T 是正四面体群, 它有三个二重对称轴, 互相正交(图 10-6 中 xyz 轴的方向), 除此以外还有四个三重对称轴, 它们分别通过四面体的四个顶点(即立方体的四根对角线见图 10-6), T 包含 12 个元素。

$$\begin{aligned} T = \{ & E, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_3^{(1)}, C_3^{2(1)}, C_3^{(2)}, \\ & C_3^{2(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{2(3)}, C_3^{(4)}, C_3^{2(4)} \} \end{aligned}$$

其中三个两重轴通过旋转可以相互达到, 四个三重轴也能互相达到, 因为二重轴是双向轴面三重轴是单向轴, 因此 T 中元素分为四类。即

$$\begin{aligned} & E, (C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}), (C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}), C_3^{(4)} \\ & (C_3^{2(1)}, C_3^{2(2)}, C_3^{2(3)}), C_3^{2(4)} \end{aligned}$$

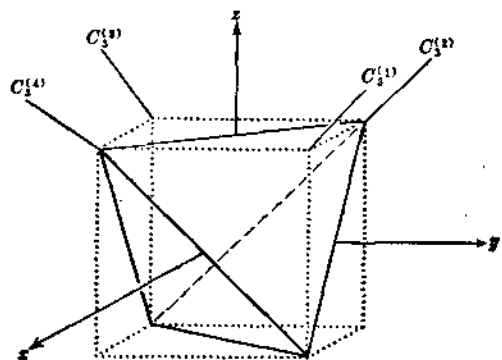


图 10-6

(ii) T_h 若在 T 的基础上, 在垂直于二重轴引进一个对称面得到的群就是 T_h , 它是 T 和 C_{1h} 的直接乘积, 即

$$T_h = T \times C_{1h}$$

由此可知 T_h 的类数等于二倍于 T 的类数也就是包含八类。

(iii) T_d 若在 T 的基础上在通过一个二重轴(例如 z 轴)平分另外二个二重轴(例如 x 和 y 的夹角)引进对称面 σ_d ($\sigma_d^{(1)}$ 或 $\sigma_d^{(2)}$)就得到 T_d 群, 它共有 24 个元素, 总共可分五类。

(I) O 和 O_h 群

(i) O O 是正八面体群, 因为正八面体和正立方体具有相同的对称性因此也可称作正立方体群, 此群有三个互相垂直的四重轴(沿着 x , y 和 z 轴), 有 6 个二重轴(yz , zx 和 xy 的 6 个平分角线)和 T 群一样, 沿着立方体的四个对角线是四个三重对称轴 O 群包含 24 个元素, 即

$$O = \{E, c_2^{(1)}, c_2^{(2)}, c_2^{(3)}, c_3^{(1)}, c_3^{(2)}, c_3^{(3)}, c_3^{(4)}, c_3^{(5)}, c_3^{(6)}, c_4^{(1)}, c_4^{(2)}, c_4^{(3)}, c_4^{(4)}, c_4^{(5)}, c_4^{(6)}\}$$

将 O 与 T_d 相比则很类似, 只需把 O 中的 c_4 换成 s_4 , $c_2^{(6)}$ 换作 $\sigma_d^{(6)}$ 就可得到 T_d 群了, 也就是说 O 群同构于 T_d 群, 因此 O 群和 T_d 一样也包含 5 类, 即

$$E, (3c_2), (4 \text{ 个 } c_3 \text{ 和 } 4 \text{ 个 } c_3^2), (6 \text{ 个 } c_2'), (3 \text{ 个 } s_4 \text{ 和 } 3 \text{ 个 } s_4^3)$$

(ii) O_h 如果在 O 群的基础上, 垂直于四重轴引进一个对称面, 则也就引进了一个对称中心就得到了群 O_h 因此 O_h 是 O 和 C_i 的直接乘积即

$$O_h = O \times C_i$$

因此 O_h 有 48 个元素(只要将 O 的每个元素分别乘 C_i 的两个元素)所以 O_h 的类数是 O 的两倍它共有 10 类。

(J) $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty v}$ 群

$C_{\infty v}$ 是由异核双原子分子的对称操作所组成的群因为核联线所组成的对称轴, 当绕轴旋转任意角度都不变, 因此可以把这个群的阶看作 ∞ 。

$D_{\infty v}$ 则是同核双原子分子的对称操作所组成。除有 ∞ 重对称轴外还有一个对称中心。

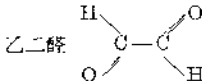
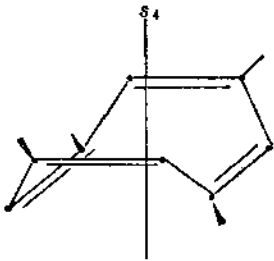
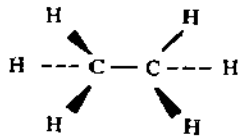
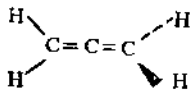
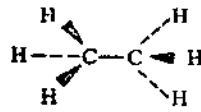
$C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty v}$ 都以看作是 C_{nv} 和 D_{nv} 的特例当 $n=\infty$ 时, 后者就变为前者。

以上介绍了重要的点群类型如果要确定任何一个分子属于何种点群, 只要将它们的所有对称元素找出来, 并和上述各个点群加以比较就可以得出结果(一种更为系统化的步骤可以参阅其它专著⁽¹⁾)。现在将上述各类点群中的一些重要者和隶属于这些点群的分子总结在表 10-3 中。

表 10-3 重要的点群和属于各个点群的分子

点 群 的 名 称	群 的 元 素	属 于 此 群 的 分 子
C_1	E	凡不具有任何可识别的对称元素的分子都属于此群, 属于此群的分子最多, 例如 CHFCIBr , 丙烷、溶菌酶, DNA 等
C_2 ($D_1=C_2$)	E, C_2	H_2O_2 , 血红蛋白等
C_{1v} (C_{2v} 和 $C_s=C_{1v}$)	E, σ_v	任何具有构型如 $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \\ \text{A} - \text{B} \end{array}$ 的具有三个不相等的键长和键角的分子都属于此群, 例如: HOCl 等
C_{2v} ($D_{2h}=C_{2v}$)	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ (σ_v 和 σ_v' 即 σ_{xz} 和 σ_{yz})	H_2O , SO_2 , H_2S , 甲醛, 苯, 顺式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 等
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	NH_3 , PCl_3 , CHCl_3 , CH_3Cl 等
$C_{\infty v}$	$E, 2C_{\infty}, \dots, \infty\sigma_v$	CO , HCl 以及其它异核双原子分子

(续表)

点 群 的 名 称	群 的 元 素	属 于 此 群 的 分 子
C_{2v}	E, C_2, σ_h, i	乙二醛 
S_4	E, S_4, C_2, C_4^2	1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯 
D_2	$E, 2C_2, 3C_2$	具有部分交错构型的乙烷分子 
D_{2h}	$E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), i, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$	乙烷
I_{3h}	$E, \sigma_h, 2C_3, 2C_3^2, 3C_2, 3C_2^2$	BCl_3, PF_5, CO_3^{2-} 等
$I_{\infty h}$	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	$Ni(CN)_4^{2-}, PtCl_4^{2-}$ 等
I_{C_h}	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_6, 2S_6^5, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	C_6H_6
D_{2d}	$E, 2S_4, C_2, 2C_2', 2C_2''$	丙二烯, 环辛四烯 
D_{3d}	$E, 2C_3, 3C_2, i, 2C_6, 3\sigma_d$	交错构型的乙烷 
$D_{\infty h}$	$E, 2C_\infty^\infty, \dots, \infty\sigma_v, i, 2S_\infty^\infty, \dots, \infty C_2$	H_2, O_2, C_2H_2, CO_2 和其它同核双原子分子
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	$CH_4, Zn(NH_3)_4^{2+}$ 等
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	$SF_6, Fe(CN)_6^{3-}, CO(NH_3)_6^{3+}$ 等

四、群表示理论

1. 群的表示

我们在讨论矩阵时曾经讲起过, 绕一定轴旋转(即 x, y 平面上)的空间点的变换以及其他线性变换都可以用变换矩阵来描述, 事实上不仅旋转是如此, 其他各个对称操作都可以用矩阵来描述, 现在我们来了解一下五种基本的对称操作的变换矩阵。

(1) 恒等操作 当点 $p(x, y, z)$ 被恒等操作作用时, 它的新坐标和原始坐标相同, 因此可以写为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (10-46)$$

显然 E 可以用一个单位矩阵来描述。

(2) 真转动 绕 z 轴顺时针转动 ϕ 角的过程可以写为

$$\begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (10-47)$$

上式左边的矩阵就是绕 z 轴旋转 ϕ 角的变换矩阵。

(3) 反映 当进行反映时, 垂直于平面的坐标改变符号, 而由平面所定义的两个坐标则保持不变, 因此就有

$$\sigma_{xy}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix} \quad (10-48)$$

$$\sigma_{xz}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix} \quad (10-49)$$

$$\sigma_{yz}: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (10-50)$$

因此上面左边的从上到下的三个矩阵各相当于 σ_{xy} , σ_{xz} 和 σ_{yz} 。

(4) 倒反 由于倒反动作只简单地改变所有坐标的符号, 因此

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix} \quad (10-51)$$

所以 i 显然可以用负单位矩阵来描写。

(5) 非真转动 此对称操作与真转动绕 z 轴转动角 ϕ 而产生的 x 和 y 坐标的变换相同, 但因旋转后接着就是 xy 平面的反映, 所以 z 坐标的符号发生了改变, 因此根据真转动的变换矩阵直接就有:

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (10-52)$$

上式左边的矩阵就是非真转动的变换矩阵。

因为对称操作的完全集合组成一个群,既然每一个对称操作都可用一个矩阵来表示,那末这些表示对称操作的矩阵自然也组成了一个群,就是矩阵群 M ,显然这个矩阵群 M 是与原来的群同构的,现在我们给群的表示下一个定义:群 G 用和它同构或同态的矩阵群(运算为矩阵乘法)来描述,则称 M 为群 G 的表示,我们现在来看一下 C_{2v} 群的表示,令 c_2 轴与笛卡尔坐标系的 z 轴共线,并设 σ_v 为 xz 平面, σ'_v 为 yz 平面,则用于表示作用于一个点的变换的矩阵为

$$\begin{aligned} E &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \xrightarrow{c_2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \sigma_{xz} &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \xrightarrow{\sigma'_{yz}} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (10-53)$$

其中 E , σ_{xz} 和 σ'_{yz} 的变换矩阵都可直接从(10-46)、(10-49)和(10-50)得来,而 c_2 的变换矩阵则可将(10-47)式中的 ϕ 用 180° ($2\pi/2$)代入即得。

如果将上述矩阵按 C_{2v} 的乘法表相乘就可验证其是否满足群的要求,将 σ_{xz} 的矩阵与 σ'_{yz} 的矩阵相乘,即

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

显然与表 10-4 的结果 $\sigma_{xz}\sigma'_{yz}=c_2$ 相一致,由此可见,上述矩阵群 M 组成了 C_{2v} 群。

表 10-4 C_{2v} 的群乘法表

	E	c_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
E	E	c_2	σ_v	σ'_v
c_2	c_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	c_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	c_2	E

2. 群的不可约表示

群的表示决不是只有少数几个,它可以有许多,例如就以 C_{2v} 群为例,如果我们指定 1 或 -1 来表示每一个操作,则它们也都符合 C_{2v} 的乘法表(见表 10-5)。

例如以 1, 1, -1, -1 分别来代表 E , c_2 , σ_{xz} , σ'_{yz} 等操作时,则按表 10-4 应该有 $\sigma_{xz}\sigma'_{yz}=c_2$ 或 $c_2\sigma_{xz}=\sigma'_{yz}$ 等结果,显然这些都得到满足。

现在我们要问,既然一个群可以有許多表示,究竟那些表示才具有重要意义呢? 现在我们就来讨论这个问题。

表 10-5 一些符合 C_2 乘法表的数组

E	C_2	$\sigma_{\psi(xz)}$	$\sigma_{\psi(yz)}$
1	1	1	1
1	1	-1	-1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1

假定我们有一组 n 阶矩阵 E, A, B, C, \dots 它们组成了一个群的表示, 如果对每一个矩阵进行相同的相似变换, 于是就得到一组新的矩阵。

$$\left. \begin{aligned} E' &= X^{-1}EX \\ A' &= X^{-1}AX \\ B' &= X^{-1}BX \end{aligned} \right\} \quad (10-54)$$

这组新的矩阵也是群的一个表示, 对于这一点可以证明如下: 因为根据群的乘法表我们可以假定

$$AB = D \quad (10-55)$$

再来看 $A'B'$ 等于什么, 因此就有

$$A'B' = (X^{-1}AX)(X^{-1}BX) = X^{-1}AXX^{-1}BX = X^{-1}ABX = X^{-1}DX = D' \quad (10-56)$$

这样就证明了 $E', A', B', C' \dots$ 等也符合群的乘法表, 当然它们也是群的一个表示。

假定我们可以通过相似变换也就是借助于 X (或其他矩阵) 把 $A, B, C \dots$ 等矩阵变换成在对角线上是较小的方块因子的矩阵, 而在方块以外的地方都等于零, 例如

$$X^{-1}AX = A' = \begin{pmatrix} \square & \circ & \circ \\ \circ & \square & \circ \\ \circ & \circ & \square \end{pmatrix} \quad (10-57)$$

同时假定所得到的 $B', C' \dots$ 等也都同 A' 的划分情况相同, 即 $A'_k, B'_k, C'_k \dots$ 的阶都相同, 其中的 $k=1, 2 \dots$ (当然 $A'_1, A'_2 \dots$ 等的阶不一定相同), 则正如矩阵乘法一节的例 4 中所证明的那样, A', B', C', \dots 等矩阵中的对应方块都可以各自相乘, 所以就有

$$\left. \begin{aligned} A'_1 B'_1 &= D'_1 \\ A'_2 B'_2 &= D'_2 \\ A'_3 B'_3 &= D'_3 \end{aligned} \right\} \quad (10-58)$$

因此就证明了 $E'_1, A'_1, B'_1, C'_1 \dots$ 也符合群的乘法表, 所以

$$\begin{aligned} E'_1 A'_1 B'_1 C'_1 \dots \\ E'_2 A'_2 B'_2 C'_2 \dots \end{aligned}$$

各自都是群的表示, 于是我们就看到利用矩阵 (X) 可以把每个矩阵变为一个新的矩阵, 而这些新矩阵都是按照相同的方式给出多个 (至少两个) 低维表示 (所谓群表示的维数是指组成表示的方阵的阶)。因为 E, A, B, C, \dots 这组矩阵可以通过相似变换约化为低维表示, 因此我们

称它们为可约表示, 如果找不到按照上述方式约化给定表示的所有矩阵的相似变换, 那末, 这种表示就称为不可约表示。下面我们来看一个矩阵被约化的例子。

例 矩阵

$$X = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix}$$

就可将矩阵

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

约化, 其过程如下

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{-\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

前面讲到的点群 C_{2v} 的由 1 和 -1 组成的四个数列(见表 10-5, 可以将 1 看作是 1×1 阶矩阵)则是不可约表示, 而(10-53)式的一组三维表示则是一个可约表示, 因为从 $E^{-1}D(E)E$, $E^{-1}D(C_2)E \dots$ 等就可有如下的形式

$$\left[\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right], \left[\begin{array}{c|cc} -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right], \left[\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{array} \right], \left[\begin{array}{c|cc} -1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right]$$

由此可见原来的三维表示可以约化为一个一维的不可约表示和一个二维的表示, 显然这个二维的表示也还是一个可约表示。对于 C_{3v} 群我们可以找到下面的 $I_1 I_2$ 和 I_3 三个群的矩阵表示:

	E	A	B	C	D	F
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Γ_2	(1)	(-1)	-1	(-1)	(1)	(1)
Γ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$

由于所有的对称操作都是在 xy 平面上进行的, 所以就可以写成二维表示(因为 p 点的 z 坐标不因操作而改变), Γ_3 中的 E 和 A 的得来是显而易见的, D 和 F 则只要将各个操作旋转的角度 ϕ 值代入(10-3)式就可得到 B 和 C 则可根据群的乘法表和矩阵的乘法来求得。上述的 Γ_1, Γ_2 和 Γ_3 都是不可约表示。不可约表示是群论中很重要的部分, 下面我们将重点的来研究它的性质。

3. 广义正交定理和有关不可约表示的五个重要规则

(1) 广义正交定理 我们现在来看上述 O_{3v} 群的各个不可约表示的矩阵的元素间的关系。如果群中的各个对称操作都用共同的符号 R 来表示, 则在第 i 个不可约表示中, 与操作 R 对应的矩阵的第 m 行和第 n 列的元素就可写作 $\Gamma_i(R)_{mn}$ 从上面所列的表示中可以看出存在着如下的关系:

$$\left. \begin{aligned} \sum_R \Gamma_1(R)_{11} \Gamma_1(R)_{11} &= 6 \\ \sum_R \Gamma_2(R)_{11} \Gamma_2(R)_{11} &= 6 \\ \sum_R \Gamma_3(R)_{11} \Gamma_3(R)_{11} &= \sum_R \Gamma_3(R)_{12} \Gamma_3(R)_{12} \\ &= \sum_R \Gamma_3(R)_{21} \Gamma_3(R)_{21} = \sum_R \Gamma_3(R)_{22} \Gamma_3(R)_{22} = 3 \end{aligned} \right\} \quad (10-59)$$

此外, 我们还可看出有以下的一些关系:

$$\left. \begin{aligned} \sum_R \Gamma_1(R)_{11} \Gamma_2(R)_{11} &= 0 \\ \sum_R \Gamma_1(R)_{11} \Gamma_3(R)_{11} &= 0 \\ \sum_R \Gamma_1(R)_{11} \Gamma_3(R)_{12} &= 0 \\ \sum_R \Gamma_2(R)_{11} \Gamma_3(R)_{12} &= 0 \\ \sum_R \Gamma_3(R)_{11} \Gamma_3(R)_{12} &= 0 \\ &\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (10-60)$$

(10-59)式的这些关系式可以写成

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{mn} = \frac{h}{l_i} \quad (10-61)$$

其中 h 是群的阶数, l_i 是第 i 个表示的维数。而(10-60)式的这些关系式也可以写成下列的形式

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_j(R)_{m'n'} = 0, \quad i \neq j \quad (10-62)$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'n'} = 0, \quad m \neq m', \quad n \neq n' \quad (10-63)$$

把(10-61), (10-62)和(10-63)式结合起来就可以写成下列的一般关系式:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (10-64)$$

其中 $\delta_{ij} = 1, \delta_{mm'} = 1, \delta_{nn'} = 1$, 当 $i = j, m = m', n = n'$

$\delta_{ij} = 0, \delta_{mm'} = 0, \delta_{nn'} = 0$, 当 $i \neq j, m \neq m', n \neq n'$

为了简单起见经常略去(10-64)式中的复共轭符号, (10-64)式的严格证明比较繁复, 读者可以参看专著(10-64)式就是广义正交定理, 它表明对于一个有 h 个元素的群, 它的不可约表示矩阵的对应矩阵元 $\Gamma_i(R_1)_{mn}, \Gamma_i(R_2)_{mn} \cdots \Gamma_i(R_h)_{mn}$ 可以看作是 h 维空间中的矢量分量, 所有的这些矢量都是相互正交的(见(10-63)式), 如果矢量是选自不同表示的矩阵的矩阵元, 那末不管 $m = m', n = n'$ 还是 $m \neq m', n \neq n'$, 它们之间都是相互正交的(见(10-62)式), 所有的这些矢量的长度平方都等于 h/l_i (见(10-61)式)。从广义正交定理直接可以得到以下关于不可约表示的一些规则。

(2) 有关不可约表示的五个重要规则

(i) 群的不可约表示的维数平方和等于群的阶, 即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots + l_k^2 = h \quad (10-65)$$

证明: (10-65)式中的 h 代表不可约表示的数目, 对于第 i 个表示来说它的维数为 l_i , 也就是说表示的矩阵的阶数是 l_i , 对于一个 l_i 阶矩阵来说它就具有 l_i^2 个元素。在上面讨论中得知每个矩阵元都相当于一个在 h 维空间的矢量的分量, 也就是说有一个矩阵元就相当于有一个 h 维矢量, 因此第 i 个表示就有 l_i^2 个 h 维矢量, 所以各个不可约表示总共有的相互正交的矢量数为 $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots + l_k^2$ 。因为在 h 维空间不可能有多于 h 个正交的 h 维矢量, 所以 $\sum_i l_i^2$ 不可能超过 h , 即 $\sum_i l_i^2 \leq h$ [注意上面给出的并非完整的证明], (10-65)式也可写成

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h \quad (10-66)$$

因为 $\chi_i(E) = l_i$, 即第 i 个不可约表示的 E 的特征标 $\chi_i(E)$ 等于该表示的维数。

(ii) 不可约表示的特征标的平方和等于 h , 即

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \quad (10-67)$$

证明: 因为现在讨论的是某一指定的不可约表示并研究它的特征标, 因此可以将(10-64)式写成

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'm'} = \frac{h}{l_i} \delta_{mm'} \quad (10-68)$$

现在我们分别将(10-68)式两边都对 m 和 m' 求和, 左边对 m 和 m' 求和就得到

$$\begin{aligned} \sum_{m'} \sum_m \sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'm'} &= \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mn} \sum_{m'} \Gamma_i(R)_{m'm'} \right] \\ &= \sum_R \chi_i(R) \chi_i(R) = \sum_R [\chi_i(R)]^2 \end{aligned}$$

将(10-68)式右边对 m 和 m' 求和就得到

$$\frac{h}{l_i} \sum_m \sum_n \delta_{mn} = \frac{h}{l_i} \sum_{m=1}^{l_i} 1 = \frac{h}{l_i} l_i = h$$

于是(10-67)式就得到了证明。

(iii) 由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的矢量是相互正交的, 即

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = 0 \quad \text{当 } i \neq j \quad (10-69)$$

证明:

$$\begin{aligned} \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) &= \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_n \Gamma_j(R)_{nn} \right] \\ &= \sum_m \left[\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm} \right] \end{aligned} \quad (10-70)$$

若使(10-62)式中的 $m=n, m'=n'$, 且 $m=m'$, 则可得到

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm} = 0 \quad \text{当 } i \neq j \text{ 时} \quad (10-71)$$

将(10-71)式代入(10-70)式, (10-69)式立刻就得到了证明。

(iv) 在一个可约或不可约表示中, 所有属于同一类的操作矩阵的特征标都是相等的。

证明: 根据类的定义所知: 凡属于同一类的元素必须相互共轭, 也就是说任何表示中, 凡属同一类的矩阵都是相互共轭的, 在前面特征标一节中已经证明共轭矩阵的特征标相等, 因此同类矩阵的特征标相等。

(v) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

证明: 如果令不可约表示的数目为 c (即 $i=1, 2, \dots, c$) 总共有的类数为 k , 我们将证明 $c \leq k$, 将(10-67)式和(10-69)式结合成一个方程, 就得到

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = h \delta_{ij} \quad (10-72)$$

若 g_m 为第 m 个类中的元素数目, g_n 为第 n 个类中的元素数目 \dots , 则(10-72)式就可写成

$$\sum_{p=1}^k \chi_i(R_p) \chi_j(R_p) g_p = h \delta_{ij} \quad (10-73)$$

或写成

$$\sum_{p=1}^k \chi_i(R_p) \sqrt{\frac{g_p}{h}} \chi_j(R_p) \sqrt{\frac{g_p}{h}} = \delta_{ij} \quad (10-74)$$

其中 g_p 为第 p 类中元素的数目, R_p 就是对应于 p 类的任何一个操作, 而 $\chi(R_p)$ 则是相应的特征标。(10-73)式表明归一化了的特征标 $\chi_i(R_p) \sqrt{\frac{g_p}{h}}$ 可以看作是 k 维空间的 k 维矢量的分量, 而这 k 个矢量是相互正交的。因为只有 k 个 k 维矢量可以相互正交, 因此一个具有 k 个类的群就不可能有超过 k 个的不可约表示, 即 $c \leq k$ (当然还可以证明 $c=k$, 这里从略)。

根据上述各项规则我们还可以导出一个可约表示和不可约表示之间的关系, 它也是一个很有用的公式。对于一个可约表示的矩阵 R 来说它的特征标可以写成

$$\chi(R) = \sum_{j=1}^k a_j \chi_j(R) \quad (10-75)$$

其中 χ_j 为第 j 个不可约表示, 而 a_j 为当可约表示被进行相似变换时, 第 j 个不可约表示在沿方块组成的对角线上出现的次数也就是第 j 个不可约表示在可约表示中出现的次数。用 $\chi_i(R)$

去乘(10-75)式两边并对所有操作求和,就得到:

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = \sum_R \sum_j a_j \chi_j(R) \chi_i(R) = \sum_j \sum_R a_j \chi_j(R) \chi_i(R) \quad (10-76)$$

应用(10-72)式,则对于(10-76)式中 j 的求和中每一项就有

$$\sum_R a_j \chi_j(R) \chi_i(R) = a_j \sum_R \chi_i(R) \chi_i(R) = a_j h \delta_{ij} \quad (10-77)$$

前面讲到过特征标 $\chi_j(R)$ 和 $\chi_i(R)$ 的集合定义了正交矢量,它们的长度平方等于 h , 因此对所有 j 求和时,只剩下对 R (满足 $i=j$) 的求和因此就有

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = h a_i \quad (10-78)$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (10-79)$$

这样我们就不必找出约化可约表示的矩阵就可求出 a_j 。

为了说明上述规则的应用我们来举两个例子。

例1 应用上述规则对 C_{2v} 群进行分析:

从以前的讨论中得知 C_{2v} 群是由四个元素组成的。因为每个元素都自成一类,因此可以得出以下结论:

- (1) 这个群有四个不可约表示(根据规则(v))。
- (2) 这些不可约表示的维数平方和应等于4(根据规则(i))即

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = h = 4$$

这里唯一的解为

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

所以 C_{2v} 群有四个一维的不可约表示。

(3) 由于是一维不可约表示所以四个不可约表示的特征标就等于表示本身,因此在四维空间中分量为1与 E 相对应的合适矢量显然是

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_1	1	1	1	1

因为这将满足下列关系(根据规则(ii))

$$\sum_R [\chi_1(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

(4) 其它的表示也都必须符合 $\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4$, 但这只有在 $\chi_i(R) = \pm 1$ 时才能成立,但是为了保证 Γ_1 都与其它表示正交(根据规则(iii)),因此四个特征标必须有两个 +1 和两个 -1, 才能得到

$$(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) + (1)(1) = 0$$

所以除 E 以外,其它三个元素中必须有两个是 -1, 根据以上分析就可得到

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	-1
Γ_4	1	-1	-1	1

例2 应用上述规则对 C_{3v} 群进行分析:

从前面的讨论得知 C_{3v} 群具有 6 个元素, 可分类为: E , $2C_3$, $3\sigma_v$ 。因此可得出结论:

(1) 它有三个不可约表示(规则(v))

(2) 这些不可约表示的维数平方和应等于 6 (规则(i))即

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

适合上述条件的 l 值只有 1, 1 和 2。

(3) 从上面的讨论得知 C_{3v} 群应该有一个一维表示, 它的特征标全等于 1, 因此就有

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

这也符合(10-73)式, 因为

$$1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = 6$$

(4) 根据规则(ii)必须有 $\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 6$ 并从(2)分析得知第二个表示一定也是一维因此这第二个矢量的所有分量必须都等于 ± 1 。根据规则(iii)分析这个矢量必须由三个 +1 和三个 -1 所组成。因为 $\chi(E)$ 必须是正的(E 是恒等操作不可能是负的), 又由于在同一类中所有的元素必须具有相同的特征标(规则 iv)。所以唯一的可能性为

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1

(5) 现在我们来找出第三个表示的特征标, 从(1)的分析中得知第三个表示将是二维的, 所以立刻就有 $\chi_3(E) = 2$ 。根据规则(iii)可以求得 $\chi_3(C_3)$ 和 $\chi_3(\sigma_v)$ 的数值, 因为从(10-69)式就有

$$\sum_R \chi_1(R) \chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

$$\sum_R \chi_2(R) \chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[-1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

即

$$2\chi_3(C_3) + 3\chi_3(\sigma_v) = -2$$

$$2\chi_3(C_3) - 3\chi_3(\sigma_v) = -2$$

解出上述两个联立方程就得到

$$\chi_3(\sigma_v) = 0, \quad \chi_3(C_3) = -1$$

这样我们就得到了如下的特征标的完整集合

	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

(6) 根据规则 (ii) $\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$, 对于 Γ_3 来说从上面的特征标值就有

$$2^2 + 2(-1)^2 + 3(0)^2 = 6$$

因此进一步验证了上述结论的正确性。

4. 特征标表

在上述例 1 和例 2 的最后, 我们得到了 C_{2v} 群的各个不可约表示特征标的完整集合的表格。将群论应用于研究分子结构和晶体结构时, 经常要用到类似于这种形式的表格, 即所谓特征标表。现在我们就以 C_{2v} 群的特征标表来说明表中各个符号的意义。

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_x	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_y	yz

(a)

(b)

(c)

(d)

为了便于说明起见我们将表划分为 (a) (b) (c) (d) 四个区域:

区域(a) 左上角是点群的圣弗里斯(Schoenflies)符号, 它的意义前面已经介绍过, 直线的下面是一些标记不同表示的符号, 它们的意义是:

(1) A 和 B 都为一维表示(非简并表示), 如果是二维表示就以 E 来标记, 而三维表示, 则以 T (或 F)(仅在 T 群和 O 群中出现)来标记。

(2) 对于绕主轴 c_n 旋转 $2\pi/n$, 对称的一维表示(即 $\chi(c_n)=1$)就以 A 标记, 反对称的(即 $\chi(c_n)=-1$)就用 B 标记。

(3) 在 A 和 B 的下面常附加 1 或 2, 前者用来标志它们对于垂直于主轴的 c_2 轴是对称的, 而后者则是反对称的。当没有此类 c_2 轴时, 则它们分别标志着对于垂直对称而是对称的和反对称的(E 和 T 下面也附加数字, 但必须通过一些数学推导才能说清楚, 我们可以看作是任意的标记)。

(4) 一撇和一撇可以加在所有的字母上, 以表明这些表示对于对称面 σ_h 是对称的和反对称的(即前者的 $\chi(\sigma_h)=1$, 后者的 $\chi(\sigma_h)=-1$)。

(5) 在具有倒反中心的群中, 在一些符号的下标常出现 g (德文 gerade, 即偶数)或 u (ungerade 即奇数)分别表明它们对于倒反中心是对称的和反对称的意思。

区域(b) 这个区域就是群的不可约表示的特征标, 在横线上面列出了类的群元素。

区域(c) 其中 x, y, z 表明坐标, 而 R_x, R_y, R_z 则表明绕 x, y, z 轴的旋转, 在以前我们讨论 C_{2v} 群的变换矩阵时, 曾经把 x, y, z 用作 C_{2v} 群表示的基, 事实上, 任意一组代数函数或矢量都可以用作群表示的基。

这一个区域就是表明 x, y, z 和 R_x, R_y, R_z 分别属于什么表示。从前面讨论过的 C_{2v} 群中各个对称操作所相应的矩阵(10-53)式来看, 其中非对角矩阵元都等于零, 对角矩阵元则为 1 或 -1, 当 E, c_2, σ_v 和 σ'_v 所相应的矩阵分别作用在 x, y, z 上时, x 的变化情况依次为: 不变, 改变符号, 不变和改变符号, 显然 x 属于不可约表示 B_1 。 y 的变化情况依次为: 不变, 改变, 改变, 不变, 所以 y 属于 B_2 。而 z 的变化情况却依次为: 不变, 不变, 不变, 不变, 因此 z 属于 A_1 。对于 R_x, R_y, R_z , 也可象 x, y, z 一样将它们作为 C_{2v} 群表示的基。我们可以将这些旋转用弯曲的箭头来表示(见图 10-7), 然后把各个对称操作作用到这些箭头上, 就得到

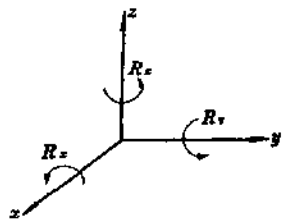


图 10-7

$$\left. \begin{aligned} E \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} & c_2 \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} \\ \sigma_{v(xz)} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} & \sigma'_{v(yz)} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{bmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (10-80)$$

因此 R_x 显然属于 B_2 , R_y 属于 B_1 , 而 R_z 则属于 A_2 。

区域(d) 其中列出了坐标的平方和二元乘积各属于什么表示, 在知道了 x, y 和 z 属于什么表示以后, x^2, y^2, z^2, xy, yz 和 xz 各属于什么表示也就立刻就可以知道, 因为 x 属于 B_1 表示, 所以 x^2 属于 $B_1 B_1 = A_1$, 用同样方法可以知道 y^2 属于 $B_2 B_2 = A_1$, z^2 属于 $A_1 A_1 = A_1$, 而 xy 属于 $B_1 B_2 = A_2$, yz 属于 $B_2 A_1 = B_2$ 和 xz 属于 $B_1 A_1 = B_1$ 。

五、群论和量子化学

1. 波函数可作为不可约表示的基

(1) 哈密顿算符 H 的不变性 从前面的讨论中可以看到 x, y, z 和 R_x, R_y, R_z 等都可以作为不可约表示的基, 现在我们还可以证明, 在原子核被看作固定的情况下, 分子中电子的完全波函数(包括自旋)必须是该分子所属的对称群的不可约表示的基。为此先来讨论 H 的不变性。

设具有 n 个全同粒子(电子或质子等)的体系的薛定谔方程为

$$H(1, 2, \dots, n) \psi_i(1, 2, \dots, n) = E_i \psi_i(1, 2, \dots, n) \quad (10-81)$$

上式中 $1, 2, \dots, n$ 表示哈密顿算符 H 和波函数 ψ 都与粒子 $1, 2, \dots, n$ 的坐标有关, 显然在方程(10-81)式中, 当 i 和 j 在各处都交换时, (10-81)式将始终成立, 因为这实际上相当于把粒子重新标记一下。设粒子 i 和 j 的交换用算符 P_{ij} 来标记, 则当粒子进行交换时, 即

$$P_{ij} H(1, 2, \dots, n) P_{ij} \psi_i(1, 2, \dots, n) = E_i P_{ij} \psi_i(1, 2, \dots, n) \quad (10-82)$$

但是 P_{ij} 作用在哈密顿函数时, H 的形式将不变(见下面的二个例题), 因此就有

$$H P_{ij} \psi_i = E_i P_{ij} \psi_i \quad (10-83)$$

实际上, P_{ij} 只是对于我们研究的这个分子所属的对称群中的一个元素, 容易证明对于群中的

任何对称操作 R 作用在 H 上时, H 都将不变,所以下式是成立的,即

$$H R \psi_t = E_t R \psi_t \quad (10-84)$$

以上就是根据哈密顿函数的不变性得到的结果,现在举二个例子来证明 H 的不变性。

例1 试证明在二个原子核的核场中运动的单个电子的 H 的形式在属于此类分子所属的群的各个对称操作作用下是不变的。设 a 核的核电荷为 Z_a , b 核的核电荷为 Z_b , 电子 e 与 a 和 b 的距离分别为 r_a 和 r_b (见图 10-8), 则

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_a e^2}{r_a} - \frac{Z_b e^2}{r_b}$$

[注意: 这里没有把原子核间的相互作用势能项包含在内。]

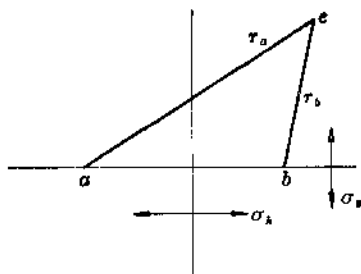


图 10-8

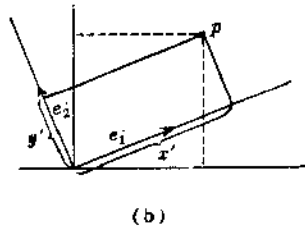
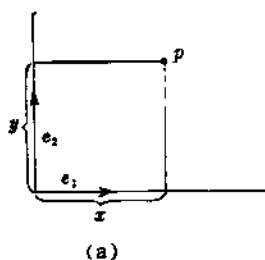


图 10-9

首先我们来看旋转对动能部分的影响, 我们先来证明在 xy 平面上点 p 在坐标轴旋转时 (即进行任何的旋转操作) ∇^2 的不变性。设 e_1 和 e_2 是沿 x, y 方向的基矢量 (见图 10-9)。因为在矢量场内的任意点 $p(x, y)$ 的方向导数都是确定的, 所以当坐标轴旋转时, 也就是 e_1, e_2 旋转成 e'_1, e'_2 (见图 10-9), 则 ∇^2 (作用在场内的任意点) 将不变, 即

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2}$$

以上结论当然可以推广到三维空间。所以, 对于三维拉普拉斯算符 ∇^2 的形式不会因旋转而改变。

现在再来看各个对称操作对势能部分的影响。对于通过两个核的主轴的任何旋转, 显然是不会影响 H 的, 而任何通过主轴的平面 σ_v 也同样不会影响 H 。以上是对异核双原子分子而言, 它们是属于 $C_{\infty v}$ 群。

对于一个垂直于主轴的对称面 σ_h 来说将使核 $a \rightarrow$ 核 b , $r_a \rightarrow r_b$ 和核 $b \rightarrow$ 核 a , $r_b \rightarrow r_a$, 因此 $\sigma_h V = -\frac{Z_a e^2}{r_b} - \frac{Z_b e^2}{r_a}$ 当然这只是对同核双原子而言的, 因为它们属于 $D_{\infty h}$ 群。

例2 试证明氨分子的 H 在氨分子所属对称群的各个对称操作作用下是不改变的。

因为动能部分毋需证明 (见上而的例子), 我们现在仅以其中的一个电子的势能项来加以说明。

$$V = -e^2 \left[\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right]$$

其中 r_0 为电子与 N 原子的距离, r_1, r_2, r_3 分别为电子与氢原子 1, 2, 3 的距离 (见图 10-10), 已知 NH_3 属于 C_{3v} 点群, 显然任何 C_{3v} 群的对称操作将只是使三个氢原子发生互换, 因此氮分子的 H 是不变的。

(2) 波函数可作为不可约表示的基 (10-84) 式意味着由于哈密顿算符在各个对称操作作用下的不变性, $R\psi_i$ 就是一个本征函数。现在我们来考虑两种情况:

(a) $\psi_i(x)$ 是非简并态, 从 H 的不变性得知 $R\psi$ 必须满足 (10-84) 式, 因为能量是非简并的, 因此 $R\psi_i$ 必须与 ψ_i 有相同的本征值, 也就是 ψ_i 或 $c\psi_i$ 是唯一满足 (10-84) 式的解, 即 $R\psi_i = c\psi_i$, 为了使 $R\psi_i$ 归一化所以 $c = \pm 1$, 所以

$$R\psi_i = \pm \psi_i \quad (10-85)$$

(b) $\psi_i(x)$ 是 k 重简并态的, 也就是对于某一个本征值 E_i 有着 $\psi_{i1} \cdots \psi_{ik}$ 个本征函数, 所以

$$HR\psi_u = E_i R\psi_u \quad (10-86)$$

根据 (6-318) 式得知, $R\psi_u$ 一般是 ψ_u 的线性组合, 即

$$R\psi_u = \sum_{j=1}^k r_{ji} \psi_{ji} \quad (10-87)$$

对于另一个对称操作 S 也可以得到类似的结果, 即

$$S\psi_u = \sum_{m=1}^k s_{mj} \psi_{jm} \quad (10-88)$$

由于 R 和 S 都属于同一对称群, 因此 $SR = T$, 而 T 一定也在此对称群中, 当它作用在 ψ_u 上时, 则可表示为

$$T\psi_u = \sum_{m=1}^k t_{mi} \psi_{im} \quad (10-89)$$

将 S 再作用在 (10-87) 式的左边, 就得到

$$SR\psi_u = \sum_{j=1}^k r_{ji} S\psi_{ji} = \sum_{j=1}^k \sum_{m=1}^k r_{ji} s_{mj} \psi_{jm} \quad (10-90)$$

将 (10-89) 和 (10-90) 进行比较, 就得到

$$t_{mi} = \sum_{j=1}^k s_{mj} r_{ji} \quad (10-91)$$

如果我们从系数 r_{ji} 组成矩阵 R , 从系数 s_{mj} 组成矩阵 S (10-91) 式表明, 这两个矩阵的乘积就等于由系数 t_{mi} 组成的矩阵 T , 根据群的表示的定义, $R, S, T \cdots$ 等构成了一个群的表示, 换句话说就是从 $R\psi_i \cdots$ 等的展开式中的系数得到的矩阵组成了一个使哈密顿函数不变的对称操作的群的表示, 由于这个表示是将对称操作 $R, S \cdots$ 等作用在 $\psi_{i1} \cdots \psi_{ik}$ 上而得来的, 因此本征函数 $\psi_{i1} \cdots \psi_{ik}$ 就称为组成群的表示的基。这个表示的维数就等于本征值 E_i 的简并度。

现在来证明由相应于一个本征值的本征函数而得到的表示是不可约表示。如果该表示是可约的, 那末就表明我们可以把 k 个本征函数 $\psi_{i1} \cdots \psi_{ik}$ 组成几个线性组合 (即子集合), 也就是

$$\psi'_{i1}, \psi'_{i2}, \cdots, \psi'_{is}, \psi'_{i(s+1)}, \cdots, \psi'_{ik}$$

但是根据前面的讨论得知, 属于一个群的操作只能把子集合的一个成员变为该子集合的固有

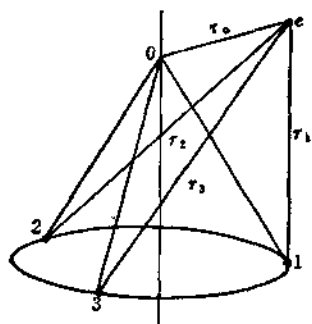


图 10-10 NH_3 分子的 H 在 C_{3v} 的各个对称操作作用下的不变性

成员的线性组合,如有几个子集合,则一个子集合的波函数的本征值就可以不同于另一个子集合的波函数的本征值,但是,这和我们原来的假定相矛盾,因为我们假设所有 ψ_i 的本征值都是相同的。由此可知,具有相同本征值的本征函数的集合组成了使哈密顿函数不变的操作的群的一个不可约表示的基。如果用上面介绍过的记号,则 I_j 就是一个 k 维的不可约表示,而组成对称操作的群的第 j 个不可约表示的基为一个简并的本征函数的集合。 $\psi_1^j, \psi_2^j \cdots \psi_k^j$, 这些本征函数是根据下列关系式来变换的,即

$$R\psi_i^j = \sum_{i=1}^k \Gamma_j(R)_{ii} \psi_i^j \quad (10-92)$$

上述讨论告诉我们,如果在处理一个具有对称性的原子或分子体系时,(10-92)式给出了一个体系可能的本征函数的限制,即体系的所有本征函数必须是对称操作组成的群的不可约表示的基,从这里就可以看出群论在应用于量子力学方面的价值,因为我们只要根据对群的不可约表示的了解就可以立刻知道该本征值可能的简并度,因为每个表示的维数就等于线性无关的本征函数的数目(如果这些本征函数不是线性无关的,则此表示就是可约表示)。如果我们能够得到不可约表示的完整集合的话,则一个不可约表示就相应于该体系的一个本征值,因此有多少不可约表示就有多少个本征值,所以不需要解出薛定谔方程就可知道本征值的个数和每个本征值的简并度。更重要的应用在于可以得到体系的可能本征函数的形式,下面就要较详细的讨论这个问题。

(3) 原子轨道的分类 既然薛定谔方程的解(也就是波函数),可以作为不可约表示的基,那末对于一个在有心力场中运动的电子的波函数(也就是原子轨道 $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, \dots$ 等)当然也可以作为不可约表示的基。在我们讨论分子结构时,不论是构成杂化轨道还是分子轨道(这些都将在以后的章节中讨论)都将从原子轨道线性组合而成,因此了解各个分子中的原子轨道在该分子所属点群的各种对称操作下的变换性质就显得非常重要。

因为分子是由原子所组成的,分子所属的对称群是由其中各个原子的排列所决定的,以 AB_n 型分子为例,则此类分子所属的对称群就是由 A 附近各原子排列所决定的。由于 A 原子的位置非常特殊,因此它必须位于所有的对称轴和对称面上,而在形成 A—($B_1, B_2 \cdots$)键时, A 原子所用的原子轨道必须按照通过 A 原子的各个对称操作来分类,也就是必须按照分子的全部对称性来分类,因此我们必须首先研究原子轨道的分类,即原子轨道属于那个不可约表示,所谓属于某一不可约表示,就是指该原子轨道是那个不可约表示的基。

对于类氢离子的波函数,我们在第六章中已经知道它是径向函数 R 和球谐函数 Y_{lm} 的乘积(见 (6-295)式)。因为没有对称操作可以改变 R 的数值,因此不需要考虑它在对称操作下的变化情况。由于对称操作只改变波函数的角度部分,因此我们将把注意力集中在角度部分的变化上。因为 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 与主量子数 n 无关,因此不同 n 的 s, p 和 d 轨道的角度部分都是相同的。我们曾经讨论过以实数描述的原子轨道的下标问题,例如在 p_z 轨道中,由于它的角度部分 $\cos \theta$ (不包括归一化因子),因为常数乘 $\cos \theta$ 等于 z , 所以 p 轨道下标就注以 z 。再例如 d_{xy} 轨道它的角度部分为 $\sin^2 \theta \sin 2\phi$, 因为

$$\sin \theta \sin 2\phi = 2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi = 2(\sin \theta \cos \phi)(\sin \theta \sin \phi)$$

$$= 2\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{y}{r}\right) = \left(\frac{2}{r^2}\right)xy$$

所以此 d 轨道下标就注以 xy , 由此可知, 所有原子轨道的下标(包括我们以前没有详细讨论的 f 轨道在内)都是该轨道的角度部分(即用球极坐标表示的球谐函数)所对应的笛卡儿坐标的表示形式(注意: 这里的表示不是指群的表示)。表 10-6 就列出了各个轨道的下标和波函数的角度部分(球谐函数)的关系。

例 1 试说明 H_2O 分子中的氧原子的 s , p_z , p_y , p_x , d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 等轨道各属于

表 10-6 原子轨道的下标和波函数角度部分(球谐函数)的对照表

原 子 轨 道		波函数的角度部分(球谐函数)	
轨道类型	轨道的下标	归一化因子	球谐函数
s		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
	z	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$	$\cos \theta$
	x	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$	$\sin \theta \cos \phi$
p	y	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$	$\sin \theta \sin \phi$
	z^2 (严格讲应是 $2z^2 - x^2 - y^2$)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$(3\cos^2 \theta - 1)$
	xz	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin \theta \cos \theta \cos \phi$
d	yz	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin \theta \cos 2\phi$
	$x^2 - y^2$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin^2 \theta \cos 2\phi$
	xy	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin^2 \theta \sin 2\phi$
f	xyz	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
	$z(x^2 - y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin \theta \cos \phi (\cos^3 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \phi)$
	$y(z^2 - x^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin \theta \sin \phi (\cos^3 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$
	$z(x^2 - y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$
	$x(5x^2 - 3r^2)$ (或简单地写作 x^3)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$\sin \theta \cos \phi (5\sin^2 \theta \cos^2 \phi - 3)$
	$y(5y^2 - 3r^2)$ (或写作 y^3)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$\sin \theta \sin \phi (5\sin^2 \theta \sin^2 \phi - 3)$
	$z(5z^2 - 3r^2)$ (或写作 z^3)	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$5\cos^3 \theta - 3\cos \theta$

何种表示。因为 H_2O 属于 C_{2v} 群, 从 C_{2v} 群的特征标表中得知, z, x^2, y^2, z^2 属于 A_1 表示, xy 属于 A_2 表示, x, xz 属于 B_1 表示, y, yz 属于 B_2 表示, 因此氧原子的各个轨道分属于下列表示:

$$A_1: s, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2},$$

$$A_2: d_{xy},$$

$$B_1: p_x, d_{xz},$$

$$B_2: p_y, d_{yz}.$$

例 2 试说明 PCl_3 分子中的磷原子的 $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 等轨道各属于何种表示

因为 PCl_3 属于 C_{3v} 群, 从 C_{3v} 群的特征标表中得知 z, z^2 属于 A_1 表示, 而 x, y, xy, xz, yz 和 x^2-y^2 都属于 E 表示, 因此磷原子各个轨道分属于下列表示:

$$A_1: s, p_z, d_{z^2},$$

$$E: p_x, p_y, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}.$$

2. 对称性匹配函数

从(10-92)式可以看出 φ'_i 是由第 j 个不可约表示的第 i 列来进行变换的, 凡是具有这种对称行为类型的函数就称为对称性匹配函数(对称性匹配函数组成了不可约表示的基)。因为只有这种函数、或它们的组合才构成薛定谔方程的解, 同时也只有这样的波函数才能按直接乘积(下而就要讨论到)的定理来判断积分或矩阵元是否为零。因此对称性匹配函数是很有用的。现在我们就来讨论获得对称性匹配函数的一般方法。也就是怎样从一个给定的函数 φ' 来获得属于一个群的第 j 个不可约表示的第 i 列的一个函数。正如我们在一维空间中从一个任意函数 $f(x)$ 导出偶组合 $f(x) + f(-x)$ 一样。

假定原来的本征函数为 φ' , 经过变换后的本征函数为 φ , 其中 $\varphi'_{k1}, \varphi'_{k2}, \dots, \varphi'_{km}$ 是具有本征值 E_k , 并组成阶为 h 的群的第 i 个不可约表示(维数为 l_i)的基, 若表示 Γ_i 在 φ' 隶属的可约表示中出现 a_i 次, 于是对于任何基 φ' 都可用对称性匹配函数 φ'_{km} 的集合来展开, 即

$$\varphi' = \sum_i \sum_{k=1}^{a_i} \sum_{m=1}^{l_i} c_{km}^i \varphi'_{km} \quad (10-93)$$

如果 R 是群中的任何操作, 根据(10-92)式就有

$$R\varphi' = \sum_i \sum_{k=1}^{a_i} \sum_{m=1}^{l_i} c_{km}^i \sum_{n=1}^{l_i} \Gamma_i(R)_{nm} \varphi'_{kn} \quad (10-94)$$

若在上式两边乘以 $\chi_j(R) = \sum_{t=1}^{l_j} \Gamma_j(R)_{tt}$, 并对群的所有操作求和就得到

$$\sum_R \chi_j(R) R\varphi' = \sum_i \sum_{k=1}^{a_i} \sum_{m=1}^{l_i} c_{km}^i \sum_{n=1}^{l_i} \sum_{t=1}^{l_j} \sum_R \Gamma_j(R)_{tt} \Gamma_i(R)_{nm} \varphi'_{kn} \quad (10-95)$$

根据(10-64)式, (10-95)式可化为:

$$\sum_R \chi_j(R) R\varphi' = \sum_i \sum_{k=1}^{a_i} \sum_{m=1}^{l_i} c_{km}^i \frac{h}{l_j} \sum_{n=1}^{l_j} \sum_{t=1}^{l_i} \delta_{in} \delta_{tm} \varphi'_{kn} = \sum_i \sum_{k=1}^{a_i} \sum_{t=1}^{l_i} \frac{h}{l_j} c_{kt}^i \varphi'_{kt} \quad (10-96)$$

通过上式就可以求出对称性匹配函数 φ'_{kt}

从(10-96)式可以看出

(i) 当 $a_j=1$, $l_j=1$, 则(10-96)式就化为

$$\sum_R \chi_j(R) R \varphi' = c_{11}^j h \varphi_{11}^j \quad (10-97)$$

$$\varphi_{11}^j = A_\alpha \sum_R \chi_j(R) R \varphi' \quad (10-98)$$

其中 A_α 为常系数。

(ii) 当 $a_j=2$, $l_j=1$, 则(10-95)式就化为

$$\sum_R \chi_j(R) R \varphi' = h c_{11}^j \varphi_{11}^j + h c_{21}^j \varphi_{21}^j \quad (10-99)$$

为了简化起见又可写作

$$\sum_R \chi_j(R) R \varphi' = a \varphi_{11}^j + b \varphi_{21}^j \quad (10-100)$$

同样地, 对于 φ'' 也可得到

$$\sum_R \chi_j(R) R \varphi'' = a' \varphi_{11}^j + b' \varphi_{21}^j \quad (10-101)$$

将(10-100)和(10-101)式合并并写成

$$\varphi_{11}^j = A_\alpha \sum_R \chi_j(R) R \varphi' + B_\alpha \sum_R \chi_j(R) R \varphi'' \quad (10-102)$$

$$\varphi_{21}^j = A_\beta \sum_R \chi_j(R) R \varphi' + B_\beta \sum_R \chi_j(R) R \varphi'' \quad (10-103)$$

如果 $a_j=2$, $l_j=2$, 我们就可得到四个线性无关的对称性匹配函数。当 a_j 和 l_j 的数值增大时, 得到的对称性匹配函数也就越多。通常我们可以按下列四个步骤来获得对称性匹配函数:

(1) 首先确定我们所讨论的分子属于什么点群, 找出此点群的特征标表。

(2) 将分子所属点群中的各个对称操作所相应的矩阵作用在分子中各个原子轨道上, 即

$$R \begin{bmatrix} \varphi' \\ \varphi'' \\ \varphi''' \\ \vdots \end{bmatrix} = A(R) \begin{bmatrix} \varphi' \\ \varphi'' \\ \varphi''' \\ \vdots \end{bmatrix}$$

然后找出以这些原子轨道为基得到的可约表示的特征标。

(3) 将此可约表示的特征标, 根据下列公式分解为不可约表示的特征标。

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R)$$

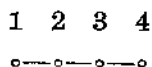
其中

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$$

(4) 在基集合中取一个函数, 将群的每个操作作用上去将每次操作的结果乘以对应的不可约表示(此不可约表示就是根据第三个步骤得来的)的特征标, 并将结果求和, 就得到对称性匹配函数(即按(10-96)式进行), 但这样得到的函数尚需进行归一化。现在按上列步骤举例说明。

例1 用求对称性匹配函数的方法造出 1, 3-丁二烯的分子轨道。

步骤(1) 由于非相邻的相互作用都不加以考虑, 因此可将 1, 3-丁二烯分子用图形表示如下:



从丁二烯分子的对称性得知它属于 C_2 点群, 从附录中得知 C_2 群的特征标表为(没有全部列出)

C_2	E	c_2
A	1	1
B	1	-1

步骤(2) 将 E 和 c_2 对称操作作用在每个碳原子的原子轨道 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ [这里实际是应用了分子轨道的观点, 上述的四个原子轨道分别代表四个垂直于通过原子核的平面的 p 轨道(即 π 电子)关于分子轨道理论以后将要讨论]上就得到

$$E \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix}, \quad c_2 \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix}$$

原子轨道	E	c_2
φ_1	φ_1	φ_4
φ_2	φ_2	φ_3
φ_3	φ_3	φ_2
φ_4	φ_4	φ_1
χ	4	0

步骤(3) 将步骤(2)得到的结果和 C_2 群的特征标表对照, 立刻可以看出 $\chi = 2\chi_A + 2\chi_B$, 所以得到 $\Gamma = 2A + 2B$, 也可以利用(10-79)式求出 a_A 和 a_B , 即

$$A: a = \frac{1}{2}(4 \cdot 1 + 0 \cdot 1) = 2$$

$$B: a = \frac{1}{2}(4 \cdot 1 + 0 \cdot -1) = 2$$

所得结果与视察法相同。

步骤(4) 可以将 A 和 B 两个不可约表示分开来考虑, 对于 A 表示则包含以下两个对称性匹配函数, 一个是以 A 表示的两个对称操作作用于 φ_1 , 再将每次结果乘以 A 表示的特征标, 并将结果求和即

$$\sum_R \chi_A(R) R \varphi_1 = \chi_A(E) E \varphi_1 + \chi_A(c_2) c_2 \varphi_1 = \chi_A(E) \varphi_1 + \chi_A(c_2) \varphi_4 = \varphi_1 + \varphi_4$$

所以归一化以后就得到

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_4)$$

再从 φ_2 开始以同样方法就得到

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_3)$$

对于 A 表示的基就是以上这些对称性匹配函数, 因为如果从 φ_3 开始得到的结果为 $\varphi_3 + \varphi_2$, 显然此函数不是一个线性无关的函数, 它等于 ψ_2 。

对于 B 表示, 除掉必须用 χ_B 以外其他的方法都与上述相同, 得到的结果为

$$\sum_R \chi_B(R) R \varphi_4 = \chi_B(E) \varphi_1 + \chi_B(C_2) \varphi_1 = \varphi_1 - \varphi_4$$

$$\therefore \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_4)$$

同样方法可求得

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4)$$

所以丁二烯的分子轨道就是上述的 ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4 。

例2 造出 NH_3 分子的三个氢原子的对称性匹配函数。

步骤(1) 因为 NH_3 属于 C_{3v} 点群, 将 NH_3 分子的三个氢原子的 $1s$ 轨道分别标记为 φ_a, φ_b 和 φ_c , 根据附录得知, C_{3v} 点群的特征标表为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

步骤(2) 将 C_{3v} 群的元素分别作用在 φ_a, φ_b 和 φ_c 上去对于 E , 三个函数都不变, 因此 $\chi(E)=3$, 对于 C_3 三个函数都变成了另外的函数, 所以 $\chi(C_3)=0$, 对于 σ_v , 总有一个函数不变。例如 σ_{va} 就将使 φ_a 保持不变, 却使 φ_b 和 φ_c 交换关于 C_{3v} 群的各个变换矩阵可以参看前面, 所以就得到以 $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ 为基函数的表示的特征标为

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \chi=3 & 0 & 1 \end{array}$$

步骤(3) 将步骤2得到的结果与 C_{3v} 的特征标比较立刻可以看出 $\chi = \chi_{A_1} + \chi_E$, 即 $\Gamma = A_1 + E$, 如果用(10-79)式则可得

$$A_1: a = \frac{1}{6} [3 \times 1 + 2(0 \times 1) + 3(1 \times 1)] = 1$$

$$A_2: a = \frac{1}{6} [3 \times 1 + 2(0 \times 1) - 3(1 \times 1)] = 0$$

$$E: a = \frac{1}{6} [3 \times 2 - 2(0 \times 1) + 3(1 \times 0)] = 1$$

所得结果也是 $\Gamma = A_1 + E$

步骤(4) 应用(10-98)式因为 R 操作作用于 φ_a 上和 φ_b 上的结果分别为

	E	C_3	C_3^2	σ_{va}	σ_{vb}	σ_{vc}
作用于 φ_a	φ_a	φ_b	φ_c	φ_a	φ_c	φ_b
作用于 φ_b	φ_b	φ_c	φ_a	φ_c	φ_b	φ_a

(i) 对于 A_1 表示 可以用 A_1 的特征标乘第一行, 并将结果相加, 就得到

$$\psi_1(A_1) = A_1(2\varphi_a + 2\varphi_b + 2\varphi_c)$$

归一化后就得到

$$\psi_1(A_1) = \sqrt{\frac{1}{3}}(\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c)$$

如果用第二行的结果计算则得到相同的结果。

(ii) 对于 E 表示 E 类(这里的 E 不是恒等元素, 而是二维的不可约表示) 对称性匹配函数需要有两个, 我们分别设它们为 ψ_2 和 ψ_3 , 将 E 的特征标乘第一行并将各项相加就得到

$$\psi_2(E) = A_E(2\varphi_a - \varphi_b - \varphi_c)$$

归一化后就得到

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}(2\varphi_a - \varphi_b - \varphi_c)$$

对第二行用同样方法就可以得到

$$\psi_3(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2\varphi_b - \varphi_c - \varphi_a)$$

因为 ψ_2 和 ψ_3 不正交, 可利用(7-285)式的希密脱方法来使之正交。设

$$\psi'_3 = \psi_3 + c\psi_2$$

并使之与 ψ_2 正交, 因此就有

$$\int \psi_2 \psi'_3 d\tau = \int \psi_2 \psi_3 d\tau + c \int \psi_2 \psi_2 d\tau = 0$$

若使

$$c = - \int \psi_2 \psi_3 d\tau$$

则 $\int \psi_2 \psi'_3 d\tau = 0$ 的条件得以满足

$$\text{因为} \quad \int \psi_2 \psi_3 d\tau = \frac{1}{6} \int (\varphi_c^2 - 2\varphi_a^2 - 2\varphi_b^2) d\tau = -\frac{1}{2}$$

所以

$$\psi'_3(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2\varphi_b - \varphi_c - \varphi_a) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{6}}(2\varphi_a - \varphi_b - \varphi_c)$$

将上式归一化就得到

$$\psi'_3(E) = \sqrt{\frac{1}{2}}(\varphi_b - \varphi_c)$$

例 3 造出环丁二烯的分子轨道(对称性匹配函数)。

步骤(1) 环丁二烯分子的结构如图10-11所示, 和1, 3-丁二烯一样,

这里讨论的也只是 π 电子。设分别属于四个原子的原子轨道为 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$, 从此分子所具有的对称元素得知这分子属于 D_2 点群它的特征标表为

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

步骤(2) 以 $\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \varphi_4$ 为基函数将 D_2 点群中的四个元素分别作用于它们, 事实上很清楚, 当 E 作用在以上四个原子轨道上时, 将使它们保持不变所以 $\chi(E) = 4$, 而 $c_2(z)$, $c_2(y)$, $c_2(x)$ 作用在各个原子轨道上时它们都将发生位置交换, 因此 $\chi(c_2(z)) = 0$, $\chi(c_2(y)) = 0$, $\chi(c_2(x)) = 0$, 如果把它们的变换矩阵写出来, 即

$$E \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} \quad c_2(z) \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix}$$

$$c_2(y) \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} \quad c_2(x) \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix}$$

根据以上讨论就得到以 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 为基函数的表示的特征标为

原子轨道	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$
φ_1	φ_1	φ_3	$-\varphi_3$	$-\varphi_4$
φ_2	φ_2	φ_4	$-\varphi_1$	$-\varphi_3$
φ_3	φ_3	φ_1	$-\varphi_4$	$-\varphi_2$
φ_4	φ_4	φ_2	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$
χ	4	0	0	0

步骤(3) 用视察法将步骤(2)的结果与 D_2 的特征标对照来看时立刻可以看出

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

也可用公式(10-79)式得到的结果是相同的, 因为

$$A_1: a = \frac{1}{4}(4 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times 1) = 1$$

$$A_2: a = \frac{1}{4}[4 \times 1 + 0 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times (-1)] = 1$$

$$B_1: a = \frac{1}{4}[4 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times 1 + 0 \times (-1)] = 1$$

$$B_2: a = \frac{1}{4}[4 \times 1 + 0 \times (-1) + 0 \times (-1) + 0 \times 1] = 1$$

步骤(4) 先求出属于 A_1 表示的对称性匹配函数, 就得到

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_2 - \varphi_4$$

$$\psi_2 = \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_3 - \varphi_1$$

$$\psi_3 = \varphi_3 + \varphi_1 - \varphi_4 - \varphi_2$$

$$\psi_4 = \varphi_4 + \varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_3$$

但是显而易见的是 $\psi_1 = -\psi_2 = \psi_3 = -\psi_4$, 因此本征函数实际上只有一个, 即

$$\psi(A_1) = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4)$$

用同样方法求得属于 A_2 , B_1 和 B_2 表示的对称性匹配函数分别为

$$\psi(A_2) = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\psi(B_1) = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\psi(B_2) = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$

3. 久期方程的简化

(1) 直接乘积表示的特征标 若 R_1 和 R_2 分别为对称群 G_1 和 G_2 中的对称操作, 当将它们分别作用在作为群表示的基 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 和 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ 上时(它们可以是两个相互无作用的分子的薛定谔方程的本征函数), 根据(10-87)式, 就可写成

$$R_1 \psi_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} \psi_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (10-104)$$

$$R_2 \varphi_j = \sum_{l=1}^m b_{jl} \varphi_l \quad (j=1, 2, \dots, m) \quad (10-105)$$

根据前面讲过的群的直接乘积 $G = G_1 \times G_2$, 因此一定有 $R = R_1 R_2$, 而 $R \in G$ 。

当 $R_1 R_2$ 作用在 $\psi_i \varphi_j$ 上由于 ψ_i 和 φ_j 为两个相互无作用的体系的本征函数, 所以就得到

$$R_1 R_2 (\psi_i \varphi_j) = R_1 \psi_i R_2 \varphi_j = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m a_{ik} b_{jl} \psi_k \varphi_l = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m c_{kl, ij} \psi_k \varphi_l \quad (10-106)$$

由上式得知 $G_1 \times G_2$ 的表示(即 G 的表示)可以由每个群所相应的表示(矩阵)的直接乘积而得到, 也就是说 $\psi_k \varphi_l$ 组成了群 G 的基, 而 $c_{kl, ij}$ 是 $(nm) \times (nm)$ 阶矩阵 C 的元素, $C(R) = A(R_1) \times B(R_2)$ 称为矩阵的直接乘积。如果属于同一个群的两个不同表示则也可以证明两个表示的直接乘积(即矩阵的直接乘积)也是这个群的表示。这种矩阵直接乘积和矩阵的乘法规则显然是不相同的, 下面就是一个矩阵直接乘积的例子。

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{bmatrix}$$

从这里可以看出每个元素都需要乘上另一个矩阵的所有元素, 因此如果原来的矩阵阶数是 m 和 n , 则直接乘积的阶数就是 mn , 而直接乘积的特征标为

$$(a_{11}b_{11} + a_{11}b_{22} + a_{22}b_{11} + a_{22}b_{22}) = (a_{11} + a_{22})(b_{11} + b_{22})$$

这一结论可以归纳成量子化学中应用到的一条有关特征标方面的重要定理。

定理: 两个群的直接乘积表示的特征标等于各个群的表示的特征标的乘积。

证明

$$\chi_C(R) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m c_{kl, kl} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m a_{kk} b_{ll} = \chi_A(R_1) \chi_B(R_2) \quad (10-107)$$

对于同一个群的情况则此定理也可写为

$$\chi(R) = \chi_1(R) \chi_2(R) \quad (10-108)$$

因此如果要求某一个表示的特征标, 而这个表示又是其它两个表示的直接乘积, 那末只要将此

两个表示的特征标相乘就可得到所求表示的特征标。

例1 已知 $D_{3h} = C_{3v} \times C_s$ 试从 C_{3v} 和 C_s 的特征标表来求出 D_{3h} 的特征标表。从附录中得出 C_s 和 C_{3v} 特征标, 将它们分别列出在 D_{3h} 表的两边, 因为 C_s 只有2类和两个一维的不可约表示, 因此将 C_s 的各个表示的特征标分别乘 C_{3v} 的各个表示的特征标, 就得到 D_{3h} 的各个表示的特征标。

表10-7 D_{3h} 特征标表与 C_{3v} 和 C_s 特征标表的关系

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$	D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$3C_2 = 3\sigma_v \sigma_h$	$2S_6 = 2C_3 \sigma_h$	C_s	E	σ_h
A_1	1	1	1	A'_1	1	1	1	1	1	1	A'	1	1
A_2	1	1	-1	A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	A''	1	-1
E	2	-1	0	A'_2	1	1	-1	1	-1	1			
				A''_2	1	1	-1	-1	1	-1			
				E'	2	-1	0	2	0	-1			
				E''	2	-1	0	-2	0	1			
				$A'_2 \times A''_2$	1	1	1	-1	-1	-1			
				$E' \times E''$	4	1	0	-4	0	-1			

(注意: 表中下面的部分为 D_{3h} 两个表示的直接乘积) 一般说来两个或多个不可约表示的直接乘积总是可约的, 例如上面给出的群的表示的直接乘积则可以进行如下的约化。(用视察法就可看出):

$$A'_2 \times A''_2 = A''_1 \quad E' \times E'' = E'' + A''_1 + A''_2$$

例2 试求出 C_{3v} 群中下列各表示的直接乘积: $A_1 \times A_1$, $A_1 \times A_2$, $A_1 \times E$, $A_2 \times A_2$, $A_2 \times E$, $E \times E$ (注意: 一般常将 $A_1 \times A_2$ 写作 $A_1 A_2$)。

从上述 C_{3v} 的特征标表中得知 A_1 表示的特征标分别为1, 1, 1, 因此当它们分别乘以1, 1, 1时, 仍为1, 1, 1即依旧是 A_1 , A_2 的特征标分别为1, 1, -1, 当分别乘以 A_1 的特征标时, 则得1, 1, -1, 以同样方法就可得到: $A_1 A_1 = A_1$, $A_1 A_2 = A_2$, $A_1 E = E$, $A_2 A_2 = A_1$, $A_2 E = E$, $E E = A_1 + A_2 + E$ 。

关于各个对称群的不可约表示的直接乘积可以在一些专著中查到⁽²⁾⁽⁸⁾。

(2) 积分值的判断 上述表示的直接乘积可以应用来判断量子化学中遇到的一些积分是否等于零。过去我们曾经讨论过若 $f(x)$ 为奇函数则 $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 0$ 。现在我们将讨论另一类积分即 $\int f_A f_B d\tau$ 是否等于零的问题。

我们知道被积因子 $f_A f_B$ 中的 f_A 和 f_B 在分子轨道等理论中都是属于群的一定的不可约表示的(参阅前面对称性匹配函数一节中的例子)。当然它们的直接乘积也隶属于一定的表示。现在从两方面来考虑 $\int f_A f_B d\tau$ 是否等于零。

(i) 当被积因子 $f_A f_B$ 对于所有的分子所属的对称群的对称操作不变时, 也就是说它组成了群的全对称基(例如 C_{3v} 中的 A_1 就是全对称表示)。只有被积因子在分子所属的对称群的对称操作作用下不变或被积因子的某一项保持不变时积分 $\int f_A f_B d\tau$ 才不等于零。换句话说

就是要表示的直接乘积等于全对称表示积分才不等于零。

从前面的 C_{8v} 群的情况来看, 只有 $A_1 A_1 = A_1$ 或 $A_2 A_2 = A_1$ 才有全对称表示出现, 从这里我们可以归纳出如下的一条定理。

定理: 只有当不可约表示 $\Gamma_A =$ 不可约表示 Γ_B 时, 直积 Γ_{AB} 中才包含着全对称表示。

证明: 从(10-79)式得知第 i 个不可约表示 Γ_i 出现在可约表示中 Γ_{AB} 中的次数

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{AB}(R) \chi_i(R) \quad (10-109)$$

假定全对称表示在表示 Γ_{AB} 中出现的次数为 a_1 , 其特征标为 χ_1 。由于不管任何操作的 $\chi_1(R)$ 都等于 1, 所以

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{AB}(R) \quad (10-110)$$

但是从(10-107)式得知

$$\chi_{AB}(R) = \chi_B(R) \chi_A(R)$$

所以

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi_A(R) \chi_B(R)$$

从不可约表示的特征标可以看作是矢量分量的这个性质来看[参阅(10-73)式]就得到

$$a_1 = \delta_{AB} \quad (10-111)$$

因此我们看到要判断 $\int f_A f_B d\tau$ 是否等于零只要看全对称表示是否在直接乘积表示 Γ_{AB} 中出现, 而这又可由 Γ_A 表示是否与 Γ_B 表示相同来决定, 如果 Γ_A 不等于 Γ_B 则 $\int f_A f_B d\tau = 0$ 。

(ii) 可以直接从 f_A 和 f_B 是否属于群的同一个不可约表示来决定, [结论和(1)相同, 但推导的出发点不同]它是基于下面的一条定理。

定理: 只有当 f_A 和 f_B 属于分子点群的同一不可约表示时,

$$\int f_A^* f_B d\tau \text{ 才不等于零}$$

证明: 我们用 $\varphi_i^{(i)}$ 和 $\varphi_t^{(j)}$ 来代表上述的 f_A 和 f_B , 其中 i 和 j 标记着它们属于第 i 和第 j 个不可约表示, s 和 t 分别为第 i 个和第 j 个不可约表示中的第 s 个和第 t 个基矢量, 所以 $\int f_A f_B d\tau = (\varphi_s^{(i)}, \varphi_t^{(j)})$, 因为算符 R 具有 U 矩阵的特性, 因此就有

$$(\varphi_s^{(i)}, \varphi_t^{(j)}) = (R \varphi_s^{(i)}, R \varphi_t^{(j)}) \quad (10-112)$$

应用(10-92)式就有

$$(\varphi_s^{(i)}, \varphi_t^{(j)}) = [\sum_m \Gamma_i(R)_{ms} \varphi_m^{(i)}, \sum_n \Gamma_j(R)_{nt} \varphi_n^{(j)}] = \sum_{mn} \Gamma_i(R)_{ms}^* \Gamma_j(R)_{nt} (\varphi_m^{(i)}, \varphi_n^{(j)}) \quad (10-113)$$

现在我们在(10-113)式的右边对所有群 G (阶数为 h) 的操作 R 求和, 并应用不可约表示矩阵元素的正交性质(10-64)式就可得到

$$(\varphi_s^{(i)}, \varphi_t^{(j)}) = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{st} \sum_n (\varphi_n^{(i)}, \varphi_n^{(j)}) \quad (10-114)$$

从(10-114)式可以看出, 只要 $i \neq j$, 或 $s \neq t$ 上式右边就将等于零。因此只有在 $i=j$ 和 $s=t$ 时, $(\varphi_s^{(i)}, \varphi_t^{(j)})$ 才不等于零。

正如我们在前几章中所看到的那样,在量子化学中经常要遇到 $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ 或 $\int \psi_i \psi_j d\tau$ 类型的积分,在前面已经介绍对于所有的对称操作, H 都是不变的,因此哈密顿算符属于全对称表示,所以对于积分 $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ 将和 $\int \psi_i \psi_j d\tau$ 一样完全由 ψ_i 和 ψ_j 是否属于同一不可约表示来决定,只有 ψ_i 和 ψ_j 属于相同的不可约表示时, $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ 才可能不为零,如果在积分中出现的不是 H ,而是其它算符或 x, y 和 z 时,则将首先根据所讨论分子的所属群来决定它们所属的不可约表示,然后再来判断积分是否等于零。

在讨论到有关分子光谱的选择定则时,经常会遇到 $\int \varphi_a x \varphi_b d\tau, \int \varphi_a y \varphi_b d\tau, \int \varphi_a z \varphi_b d\tau$ 等一类积分,现举例说明如何判断这些积分是否等于零。

例 若所讨论的分子是顺式丁二烯,试判断

$$\int \varphi_a x \varphi_b d\tau \text{ 是否等于零。}$$

显然顺式丁二烯属于 C_{2v} 点群我们先来看在 C_{2v} 群的各个对称操作作用下, x 的变换情况。

E : 不变
 C_2 : 改变符号
 σ_v : 不变
 σ'_v : 改变符号

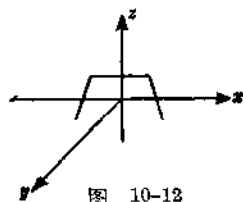


图 10-12

对照 C_{2v} 群的特征标表可以看出 x 应属于 B_1 表示。因此只有当 φ_a 和 φ_b 都属于 B_1 表示时, $\int \varphi_a x \varphi_b d\tau$ 才不等于零。

(3) 久期方程的简化

从以上各节的讨论中我们得知,由于分子总是具有某种对称性的,所以它属于某一个点群因此原子轨道以及由原子轨道线性组合而成的分子轨道也就属于这种对称群的某一不可约表示。为此只要我们求出组成分子轨道的原子轨道和那些对称性匹配函数属于何种不可约表示,再利用上述判断积分的方法就可把久期方程简化。

例 设在 H_2O 分子中,参与分子轨道组合的有氧原子的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 以及两个氢原子的 $1s$ 轨道(以 $H_1 1s$ 和 $H_2 1s$ 来标记),试简化由此 6 个原子轨道的组合的分子轨道的久期方程。

解: 从 H_2O 分子的对称性得知它属于 C_{2v} 点群,应用前面讲过的求对称性匹配函数的方

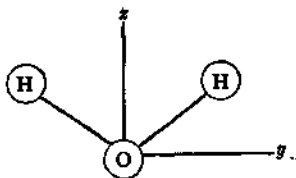


图 10-13 水分子中原子的位置

法可以求出 H_2O 中两个氢原子的对称性匹配函数和它们所属的不可约表示, 从原子轨道的分类的例 1 中已经知道氧原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 等轨道分属何种表示现将它们分类列在 C_{2v} 的特征标表中:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$	
A_1	1	1	1	1	$2s, \quad 2p_z, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (H_1 1s + H_2 1s)$
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	$2p_x$
B_2	1	-1	-1	+1	$2p_y, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (H_1 1s - H_2 1s)$

从表中得知 s , p_z , $\frac{1}{\sqrt{2}}(H_1 1s + H_2 1s)$ 属于 A_1 , p_x 则属于 B_1 , 而 p_y , $\frac{1}{\sqrt{2}}(H_1 1s - H_2 1s)$ 则属于 B_2 。

设 $\varphi_1 = s$, $\varphi_2 = 2p_z$, $\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_1 1s + H_2 1s)$, $\varphi_4 = p_x$, $\varphi_5 = p_y$, $\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_1 1s - H_2 1s)$, 因此水分子如果应用这 6 个原子轨道来组合分子轨道时得到的久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55}-E & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-115)$$

式中 $H_{ik} = \int \varphi_i H \varphi_k d\tau \quad (i, k=1, 2, \dots, 6)$

已知 ψ_i 和 ψ_j 属于不同的不可约表示时, H_{ik} 为零。

从上面讨论中得知 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \in A_1$, $\varphi_4 \in B_1$, $\varphi_5, \varphi_6 \in B_2$ 所以 (10-105) 式就可化简为

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-E & H_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-116)$$

显然 (10-116) 式可分解为下列三个矩阵

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-117)$$

$$H_{44}-E=0 \quad (10-118)$$

$$\begin{vmatrix} H_{55}-E & H_{56} \\ H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10-119)$$

由此可见, 利用群论久期方程得到了简化。必须指出群论在量子化学方面的应用是很广泛的, 除掉以上这几方面的应用以外还有能级和谱项的分裂即过渡金属的原子或离子在外场作用下, 能使它的 d 轨道能级分裂(配位场理论)杂化轨道的组成以及分子的振动等。我们将在以后各章中分别地予以讨论。

习 题

1. 试用三阶矩阵和三维矢量的运算, 表示下列方程组:

$$(1) \quad ax=u,$$

$$(2) \quad x+2y+5z=u,$$

$$(3) \quad x-y=u,$$

$$by=v,$$

$$y=-v,$$

$$x+y=v,$$

$$cz=w;$$

$$z=w;$$

$$4z=w。$$

$$2. \text{ 设 } A=\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B=\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad C=\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix},$$

$$D=\begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}, \quad E=\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}。$$

试计算下列表达式:

$$(1) \quad AB, BA, A^2+AB-2B;$$

$$(2) \quad (A+B-E)(A-B+E)-(A+2B)(B-A);$$

$$(3) \quad DB, AC, AD;$$

$$(4) \quad \text{验证分配律: } A(B+C+D)=AB+AC+AD。$$

$$3. \text{ 设 } A=\begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 1 & 3 & 2 \\ 1 & 4 & 6 \end{bmatrix}, \quad B_1=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$B_2=\begin{bmatrix} 1 & 0 & k \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B_3=\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}。$$

试计算下列乘积: $AB_1, AB_2, AB_3, B_2B_3, B_1B_3。$

$$4. \text{ 设自旋算符 } S_x=\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_y=\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad S_z=\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}。$$

试证明: (1) $S_xS_y-S_yS_x=iS_z$, (2) $S_x^2=S_y^2=S_z^2=\frac{1}{4}E。$

$$S_yS_x-S_xS_y=iS_z,$$

$$S_xS_z-S_zS_x=iS_y;$$

5. 试证明:

$$(1) \quad \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ -1 & 3 \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 3 & -3 \\ 1 & 2 \end{bmatrix},$$

$$(2) \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$(3) \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix},$$

$$(4) \quad \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{14} \begin{bmatrix} 8 & -1 & -3 \\ -4 & 4 & -2 \\ 2 & -2 & 8 \end{bmatrix},$$

$$(5) \quad \begin{bmatrix} 2 & 4 & 5 \\ 0 & 1 & 6 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 3 & -12 & 19 \\ 0 & 6 & -12 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}。$$

6. 设 $A = [1, -1, 2]$, $B = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 3 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$.

试验证下列关于转置矩阵的重要性质: $(AB)^T = B^T A^T$.

7. 证明下列四个方阵 A, B, C, D 对于矩阵乘法作成一群 G_4 , 写出 G_4 的乘法表.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

8. 证明 C_{2v} 群与 C_{2h} 群同构.

9. 试指出在 CH_4 和 SF_6 分子中各存在多少个对称面?

10. 试确定下列离子和分子各属于何种点群:

(1) NH_4^+ , (2) NO_3^- , (3) O_3 , (4) IF_5 , (5) FeF_6^{3-} , (6) $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$.

11. 试作图表明下列分子中存在的非真轴

(1) 丙二烯, (2) 交错构型的乙烷, (3) 交错构型的二茂铁.

12. 试确定下列分子各属于何种点群

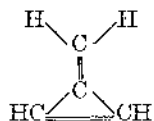
(1) 氯苯, (2) 对称三氯苯, (3) 萘, (4) 菲, (5) 联苯, (6) 环己烷.

13. 试说明 PtCl_4^{2-} 中铂原子的 $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 等轨道各属于何种表示.

14. 已知 $C_{6h} = S_2 \times C_6$, 试从 S_2 和 C_6 的特征标表来造出 C_{6h} 的特征标表.

15. 求出 D_4 群中下列各表示的直接乘积: $A_1 \times A_1, A_2 \times A_1, A_1 \times B_1, A_2 \times B_1, A_1 \times B_2, A_2 \times B_2, B_1 \times B_3, E \times A_1, E \times B_1$ 和 $E \times E$.

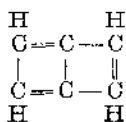
16. 试选出亚甲环丙烯分子中各个碳原子上的 π 电子所组成的分子轨道 (即对称性匹配函数).



17. 试以 N 原子的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 和三个 H 原子构成 NH_3 分子的分子轨道并将所得久期方程加以简化.

(提示: 在久期方程简化时必须应用 (10-114) 式, 即只有当 $i=j, s=t$ 时 $\phi_i^{(s)}, \phi_j^{(t)}$ 才不等于零)

18. 试用求对称性匹配函数的方法造出二环己三烯分子的分子轨道.



参 考 书

1. Morton Hamermesh, Group Theory And Its Application To Physical Problems (1962).
2. E. Wigner, Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra (1959).
3. R. Meeuwse, Symmetry (1963).
4. 米泽贞次郎等著, 量子化学入门 (1964).
5. E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, Molecular Vibration (1955).
6. C. Sandorfy, Electronic Spectra and Quantum Chemistry (1964).
7. 群论在化学中的应用, F. A. 科顿著, 刘春万等译 (1975).
8. Г. Я. ЛЮБАРСКИЙ, ТЕОРИЯ ГРУПП И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИКЕ (1957).
9. 小谷正雄等著, 化学物理 (1959).
10. H. Eyring, L. J. Walter and G. E. Kirnball, Quantum Chemistry (1944).

11. IRA N. Levine, Quantum Chemistry (1975).
12. H. Margenau and G. M. Murphy, The Mathematics Of Physics And Chemistry (1943).
13. Andrew Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists (1961).
14. D. R. Bates, Quantum Theory II. Aggregates of Particles (1962).
15. 原子价理论, J. N. 默雷尔等著, 文振翼等译(1978)。

参 考 文 献

1. J. B. Calvert, *Am. J. Phys.* **31**, 569.
2. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II. pp. 125~131(1945).
3. E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* p. 331 (1955).

第十一章 双原子分子的电子结构

从这一章开始,我们将讨论分子量子力学,也就是将量子力学应用于研究分子结构和化学键,这是量子化学中的主要部分。六十年代以前,由于计算方面的困难,分子量子力学进展迟缓。六十年代以后,因为电子计算机的广泛应用,分子量子力学得到蓬勃的发展。

在本章中,我们将从最简单的分子——氢分子离子开始进行讨论,然后在引入波恩-奥本汉近似的基础上,介绍 H_2^+ 的近似解法,随后再讨论双原子分子的分子轨道理论,一些同核和异核的双原子分子的电子结构,海特勒-伦敦对氢分子的处理和双原子分子的价键理论。最后将介绍最近十几年以来迅速得到发展的自洽场分子轨道理论。

一、氢分子离子 H_2^+

1. H_2^+ 的薛定谔方程及其解

在研究原子结构时,氢原子的解曾作为我们进一步研究其他原子的电子结构的基础,在分子结构的研究中情况有些类似,因为在 H_2^+ 中也只有一个电子在相互间具有固定距离的两个质子的场中运动着(原子核实际上并不是固定不动的,我们将要在下面讨论这个问题)因此对 H_2^+ 的详细研究,对分子结构的讨论具有重要意义,为此我们将首先研究 H_2^+ 的电子结构。 H_2^+ 是由汤姆逊(J. J. Thomson)在阴极射线中发现的,布罗⁽¹⁾首先用共焦椭球坐标(也称椭圆坐标)将 H_2^+ 问题加以变数分离、从布罗和其他人的工作中可以得到 H_2^+ 的本征函数和本征值的精确解,现在我们先来看 H_2^+ 的哈密顿算符

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (11-1)$$

上式中我们应用了原子单位,其中 r_a 和 r_b 是电子到 a 核和 b 核间的距离, R 是以 a_0 为单位的核间距。(11-1)式中的第一项是电子的动能算符,后面的两项是电子和核之间的吸引势能,最后一项是核间的排斥势能,图 11-1 表示 H_2^+ , 图中的原点 o 设在核的联线的中点,由于在球极坐标中,薛定谔方程中的变数无法分离,因此我们必须用椭圆坐标来求解,在椭圆坐标中我们引入下列量作为变量。

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}; \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}; \quad \varphi$$

这种坐标常用来处理包含两个中心 a 和 b (其间的距离为 R) 的问题,不难证明 $\mu = \text{常数}$ 的曲面就是一个以 a 和 b 为焦点的回转椭圆球面, $\nu = \text{常数}$ 的曲面就是绕键轴的回转双曲面,第三个坐标就是绕键轴旋转的角度 φ , 图 11-2 就是椭圆坐标,显然

$$0 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq +1 \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

在椭圆坐标系中拉普拉斯算符为^[注]

〔注〕 坐标系的变换可参阅 Eyring Walter and Kimball Quantum Chemistry p. 363 (1944)。

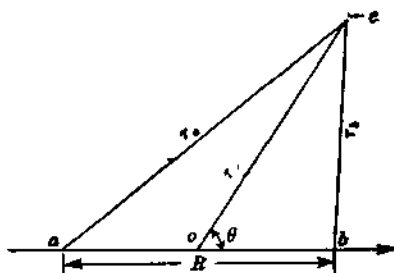


图 11-1 氢分子离子

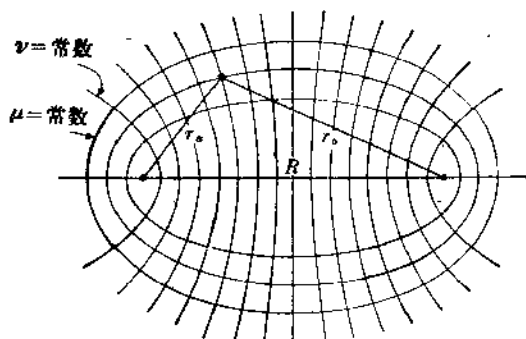


图 11-2 两中心问题的椭圆坐标

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (11-2)$$

体积元

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \quad (11-3)$$

将(11-2)式代入(11-1)式并写成薛定谔方程的形式就得到

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right] + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ & + \{ -(\mu^2 - \nu^2)\epsilon + 2\mu R \} \psi = 0 \end{aligned} \quad (11-4)$$

其中

$$\epsilon = -\frac{R^2}{2} \left(E - \frac{1}{R} \right);$$

我们现在设法进行变数分离, 设

$$\psi = L(\mu)M(\nu)\Phi(\varphi) \quad (11-5)$$

由于在(11-4)式中只有在 $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$ 的项中才出现 φ 。将(11-4)式写成如下的形式

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right] + \{ -(\mu^2 - \nu^2)\epsilon + 2\mu R \} \psi \\ & = -\frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (11-6)$$

将(11-6)式两边各乘以 $\frac{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}{(\mu^2 - \nu^2)}$, 并将(11-5)式代入(11-6)式就得到:

$$\begin{aligned} & \frac{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}{(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial L}{\partial \mu} \right] + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial M}{\partial \nu} \right] - [(\mu^2 - \nu^2)\epsilon - 2\mu R] \right\} \\ & = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \end{aligned} \quad (11-7)$$

上式左边只是 μ 与 ν 有关, 右边只是与 φ 有关, 因此方程的两边必须都等于一个常数, 令此常数为 λ^2 , 则得

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -\lambda^2 \Phi \quad (11-8)$$

$$\frac{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}{(\mu^2-\nu^2)} \left\{ \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2-1) \frac{\partial L}{\partial \mu} \right] + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1-\nu^2) \frac{\partial M}{\partial \nu} \right] - [(\mu^2-\nu^2)\epsilon - 2\mu R] \right\} = \lambda^2 \quad (11-9)$$

将(11-9)式两边各乘以 $\frac{(\mu^2-\nu^2)}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}$ 则得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2-1) \frac{\partial L}{\partial \mu} \right] + \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1-\nu^2) \frac{\partial M}{\partial \nu} \right] - [(\mu^2-\nu^2)\epsilon - 2\mu R] \\ &= -\frac{\lambda^2(\mu^2-\nu^2)}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)} = -\frac{\lambda^2}{(\mu^2-1)} + \frac{\lambda^2}{(1-\nu^2)} \end{aligned} \quad (11-10)$$

将(11-10)式中的 μ, ν 再进行分离, 就得到

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \mu} (\mu^2-1) \frac{\partial L}{\partial \mu} - \frac{\lambda^2}{\mu^2-1} - \mu^2\epsilon + 2\mu R \\ &= -\frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1-\nu^2) \frac{\partial M}{\partial \nu} \right] + \frac{\lambda^2}{1-\nu^2} - \nu^2\epsilon \end{aligned} \quad (11-11)$$

设此方程的两边都等于 $-A$, 我们就可得到 $M(\mu)$ 和 $N(\nu)$ 的微分方程如下

$$\frac{d}{d\mu} \left[(\mu^2-1) \frac{dL}{d\mu} \right] + \left(-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1} - \mu^2\epsilon + 2\mu R + A \right) L = 0 \quad (11-12)$$

$$\frac{d}{d\nu} (1-\nu^2) \frac{dM}{d\nu} + \left(-\frac{\lambda^2}{1-\nu^2} + \nu^2\epsilon - A \right) M = 0 \quad (11-13)$$

方程(11-8)、(11-12)和(11-13)式只有在参数 λ, A 和 ϵ 具有一定值时才具有满意的解, 自从布罗开始对 H_2^+ 的基态进行了研究以来, 许多研究工作者做了这方面的工作⁽²⁾ 从这些研究中得知 $M(\nu)$ 的解是一个联属勒让德函数的无穷级数, 这些无穷级数的系数已由斯屈顿⁽³⁾ 等人列成了表格, $L(\mu)$ 的解也是一个无穷级数可以由一个包含三个项的环连公式求得这里就不详述。至于 Φ 方程的解则具有大家所熟知的形式

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\lambda\varphi} \quad (11-14)$$

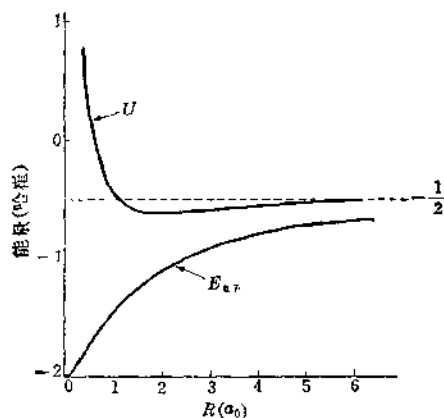


图 11-3 用 U 表示的 H_2^+ 基态的电子能量和 E_{e+} (不包括核间的斥力) 的曲线

其中 λ 可以取正的或负的整数, 因为需要使得到的波函数有良好的性质, 因此导致了只有固定的 R 值才是许可的, 这样也就给出了一系列的电子态, 所以对于电子的能量也没有一定的代数式来表示, 它必须对每一个电子态的每一个固定的 R 值来进行计算。在一些作者的文献 (例如文献 (2) 中所列出的 D. R. Bates 等人的文章) 中就有关于能量值的表格。

对于电子的基态, 量子数 λ 等于零, 在 $R=\infty$ 时, H_2^+ 的基态离解为一个质子和一个基态的氢原子, 因此 $E_{e+} = -\frac{1}{2}$ 哈崔, 在 $R=0$ 时两个质子合在一起形成了 He^+ 的基态, 其能量为 $-\frac{1}{2}(2)^2$ 哈崔 =

-2 哈崔。如果将核间的斥力 $\frac{1}{R}$ (用原子单位表示) 加在电子的能量上就可作出势能 $U(R)$ 随

核间距离改变而变化的曲线图 11-3 就是将由上述精确解得的 H_2^+ 基态的电子能量 $E_{\text{电子}}$ 和 U 对核间距作的曲线, 从图中可以看出, 在 $R=\infty$ 时, 核间的斥力为零, 所以 $U=-\frac{1}{2}$ 哈崔。

$U(R)$ 曲线在 $R_0=1.9972a_0\approx 2a_0$ (即相当于 1.06\AA) 处有一最小值⁽⁴⁾, 这表明 H_2^+ 的基态是一个稳定的束缚态, 在 R_0 处的 $E_{\text{电子}}$ 的计算值为 -1.1033 哈崔, 再加上核间的斥力 $1/R$ 就得到 $U(R_0)=-0.6026$ 哈崔, 再与 $R=\infty$ 处的 $E_{\text{电子}}=-0.5$ 哈崔相比较就可得到 H_2^+ 基态时的结合能为:

$$D_0=0.1026 \text{ 哈崔}=2.79 \text{ eV}=64.4 \text{ 千卡/摩尔}$$

由此可见, 在 H_2^+ 中的单个电子完全可以得到一个稳定的束缚态。从图 11-1 中可以看出, H_2^+ 的势能具有绕 ab 轴的转动对称性, 因为波函数通过函数 $e^{i\lambda\varphi}$ 而与 φ 相关连, 这与氢原子的波函数与 ϕ 的关系相类似, 恰如氢原子的情况一样, 量子数 λ (在氢原子中是量子数 m) 决定着沿分子的键轴 ab 的角动量的分量 (注意: 有不少量子化学书中都用 m 来表示双原子分子的这个量子数, 为了避免与原子中所使用的量子数 m 相混淆起见, 现在国际上标准的记号是 λ)。由于体系中的两个核都作用于电子而产生转动力矩, 因此电子的总角动量将不是常数, 但是从经典力学中得知角动量沿键轴的分量将仍旧是常数, 而在量子力学中这个角动量的分量将是量化的。

每一个 λ 值导致一个不同的能量值, 因为相当于 $\pm\lambda$ 有着相同的能量值, 因此除 $\lambda=0$ 以外, 所有的 λ 所相应的能级都是二重简并的, 在双原子分子中通常应用下列与原子中的表示原子轨道 s, p, d, f 等记号相仿的方法来表示 λ 的绝对值的大小:

λ	0	1	2	3	4
希腊字母	σ	π	δ	φ	γ

因此 H_2^+ 的最低量子态就是 σ 态, 除掉按照 λ 来对 H_2^+ 的态进行分类以外, 我们也可以根据它的宇称性来分类, 当我们将波函数对核联线的中点 (原点) 进行倒反时, 它将不变或仅改变符号, 这只要用对称性的基本观点就能证明, 因为当我们将 $\psi=L(\mu)M(\nu)\Phi(\varphi)$ 进行倒反时, 从图 11-2 中可以看出这相当于把 ν 改变符号, 并使 φ 增加 π , 如果 λ 等于奇数, 则当 φ 增加 π 时, $e^{i\lambda\varphi}$ 的因子就要乘上 -1 , 如果 λ 等于偶数, 则当 φ 增加 π 时, $e^{i\lambda\varphi}$ 将不变。因此 λ 是奇数进行倒反时函数 ψ 是偶函数或奇函数的含义就是 $M(\nu)$ 是 ν 的奇函数或偶函数, 通常用 g 和 u 来表示函数是奇函数还是偶函数, 所以 σ_g 就表示 $\lambda=0, \psi$ 是偶函数, 而 π_u 则表示 $\lambda=1, \psi$ 是奇函数, 但是各个态的波函数 (或 $M(\nu)$) 是奇函数还是偶函数除掉要根据函数本身的 g 或 u 来决定以外, 还必须考虑到 λ 值这个因素 (因为不同的 λ 值将使整个波函数乘上 1 或 -1), 因此对于 $\sigma_g, \pi_u, \delta_g, \dots$ 等态 $M(\nu)$ 都是偶函数, 而对于 $\sigma_u, \pi_g, \delta_u, \dots$ 等态 $M(\nu)$ 则为奇函数, 上述规则不仅适用于 H_2^+ , 而且适用于其它同核双原子分子。

图 11-4 表明了从薛定谔方程解得的 H_2^+ 的起始的几个电子能级的 $U(k)$ 曲线。

2. 波恩-奥本汉 (Born-Oppenheimer) 近似

图 11-4 中的曲线是应用了量子力学中的波恩-奥本汉⁽⁵⁾ 近似处理后才获得的。对于一个

分子体系来说, 它的哈密顿函数应当包含分子中各个核的动能和势能, 以及电子的动能和势能。

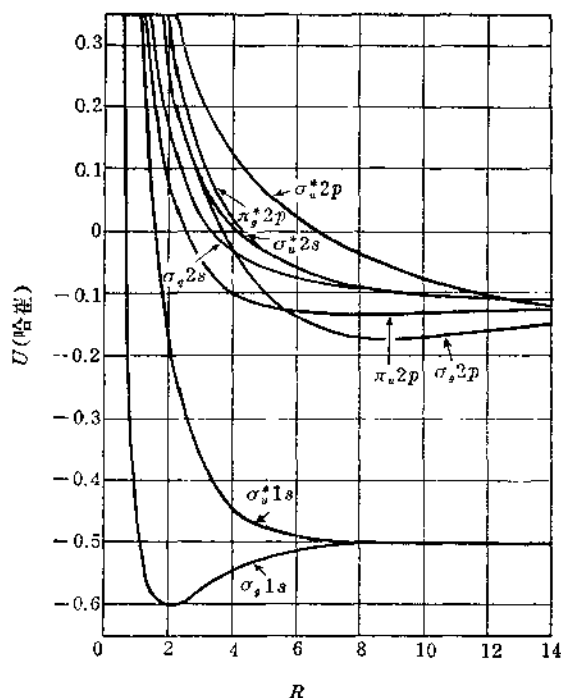


图 11-4 一些 H_2^+ 电子态的势能曲线

但是显然(11-1)式并没有包含核的动能部分, 这就是采用了波恩-奥本汉近似的结果。所谓波恩-奥本汉近似就是将电子和核的运动分开来考虑的一种近似方法, 也就是将整个体系的波函数 ψ 用只包含核的坐标的 ψ_n 和只包含电子坐标的 ψ_e 的乘积来表示, 而 ψ_e 则是在核固定在空间的情况下求解电子运动的薛定谔方程所得来的, 因此在 ψ_e 中核的坐标只是作为参数而引入, 现在我们就来看一下波恩-奥本汉近似的基本思想。

因为核的质量比电子要大好多倍, 所以电子的运动速度要比核大得多, 现在我们对图 11-4 中 H_2^+ 的 $\sigma_g^+ 1s$ 态来进行考虑。因为 H_2^+ 分子中的核和电子是一个整体, 当核处于平衡距离时, 就相应于能量曲线的最低点, 当慢慢地增加核间距离时, 从图中可以看出, 体系的能量将逐渐增加, 这只有在力作用在核上并推动它们分开才能做到, 换句话说要保持核在固定的位置或者以无限慢的速度慢慢地增加它们间的距离, 都需要一个外力作用在核上。这个力必须是 dE/dR , 它就等于能量的增加 dE 。

如果需要从外界得到一个力 dE/dR 来使核保持平衡的话, 那末显然这种外力是不存在的, 但是从体系本身的静电吸引来看则有着一种与之相等但方向却相反的力 $-\frac{dE}{dR}$ 作用在核上, 这种吸引力是由于电子的电荷集结在核间而产生的, 它将吸引着两个核, 这种吸引是可以计算的, 它除平衡掉两个核之间的斥力以外还吸引着边上的两个核, 这种吸引当然将使核产生运动。

这就意味着假如我们用量子力学来对上述问题进行处理时, 我们就将用 $E(R)$ 来作为核运动的薛定谔方程的势能函数, 当然我们应该认识到 $E(R)$, 并不恰好是核的势能, 它还包含着电子运动的动能, 当距离 R 在变化时, 正象势能一样, 电子的动能也在变化。

我们现在用数学的语言来对上述波恩-奥本汉近似的思想加以证明, 为了使讨论的问题具有普遍的意义, 我们将对含有任意数目的核 (α, β, \dots) 和电子 (i, j, \dots) 的分子进行讨论, 设核的位置由坐标 X_α 来决定 (对于每个核来说都具有 x, y, z 三个坐标), 电子的位置则由 x_i 来决定, 体系的总势能将包含所有的电子和核之间的库仑静电相互作用, 如果用 $V(X_\alpha, x_i)$ 来表示, 则

$$V(X_\alpha, x_i) = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11-15)$$

上式中的第一第二第三项各表示核与核之间, 核与电子之间和电子之间的相互作用对势能的

贡献,显然整个体系的薛定谔方程为:

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(X_{\alpha}, x_i) \right] \psi(X_{\alpha}, x_i) = \varepsilon \psi(X_{\alpha}, x_i) \quad (11-16)$$

上式第一项为各个核的动能,第二项为电子的动能,波函数 $\psi(X_{\alpha}, x_i)$ 显然与核与电子的位置都有关。波恩-奥本汉近似的第一步就是将核的位置看作是固定的,这样就可将(11-16)式中的第一项省略掉,而剩下的部分就将是电子在核固定情况下的运动方程,即

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(X_{\alpha}, x_i) \right] \psi_e(X_{\alpha}, x_i) = E(X_{\alpha}) \psi_e(X_{\alpha}, x_i) \quad (11-17)$$

注意这里的 $\psi_e(X_{\alpha}, x_i)$ 和(11-16)式的 $\psi(X_{\alpha}, x_i)$ 是不同的,因为(11-17)式和(11-16)式是不相同的,在 $\psi_e(X_{\alpha}, x_i)$ 和 $E(X_{\alpha})$ 中核的位置仅作为与它们有关的参数而引入,在双原子分子中,绕着核转动的电子的能级是与核间距离有关的,但却与分子在空间的取向无关,因此 $E(X_{\alpha})$ 和 $E(R)$ 是相同的,其次在波恩-奥本汉近似中就将电子的能量 $E(X_{\alpha})$ 作为讨论核的问题时的势能函数,所以就得到

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + E(X_{\alpha}) \right] \psi_n(X_{\alpha}) = \varepsilon \psi_n \quad (11-18)$$

其中的动能项是对核而言的,波函数 $\psi_n(X_{\alpha})$ 则是一个核所处位置的函数,能量 ε 将不依赖于任何参数。

当我们将对电子运动和核运动的薛定谔方程(11-17)和(11-18)式求解出来后,波恩-奥本汉近似告诉我们,作为一种较好的近似方法就可将(11-18)式求得的能量 ε 作为整个体系的能量(即薛定谔方程(11-16)式中的 ε)而(11-16)式的波函数 $\psi(X_{\alpha}, x_i)$ 则可表示成(只要 $\left(\frac{m}{M_{\alpha}}\right)^{1/4} \ll 1$):

$$\psi(X_{\alpha}, x_i) = \psi_e(X_{\alpha}, x_i) \psi_n(X_{\alpha}) \quad (11-19)$$

对于(11-19)式是否是一种好的近似,能不能适合(11-16)式,我们可以通过将(11-19)式代入(11-16)式,看它是否满足该方程来加以证明,为此就有:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \psi_e \psi_n - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \psi_e \psi_n + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \psi_e \psi_n = \varepsilon \psi_e \psi_n \quad (11-20)$$

因为 ψ_e 和 ψ_n 都与核的坐标有关,而 ψ_e 又与电子的坐标有关,所以其中

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha}^2 \psi_e \psi_n &= \psi_e \nabla_{\alpha}^2 \psi_n + 2 \nabla_{\alpha} \psi_e \cdot \nabla_{\alpha} \psi_n + \psi_n \nabla_{\alpha}^2 \psi_e \\ \nabla_i^2 \psi_e \psi_n &= \psi_n \nabla_i^2 \psi_e \end{aligned}$$

因此(11-20)式就可写成

$$\begin{aligned} &\left\{ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \psi_e \cdot \nabla_{\alpha} \psi_n - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \psi_n \nabla_{\alpha}^2 \psi_e \right\} + \psi_e \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \psi_n \right) \\ &+ \psi_n \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_e \right) + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \psi_e \psi_n = \varepsilon \psi_e \psi_n \end{aligned} \quad (11-21)$$

如果第一个大括号中的各个项可以忽略,则(11-21)式就可化为(11-16)式,也就是说(11-19)式满足了(11-16)式,从(11-21)式可以看出大括号中的各个项比起后面各项是要小得多,以其中的第二项中的 $\nabla_{\alpha}^2 \psi_e$ 来看,它的数值数量级与 $\nabla_i^2 \psi_e$ 相同,但是后者前面乘上的是 $\frac{\hbar^2}{m}$,前

者乘上的却是 $\frac{\hbar^2}{M_\alpha}$, 所以二者相差了几千倍, 因此作为一级近似, 将这些小上几千倍的项略去是完全可以的。当然波恩-奥本汉近似也有不适用的情况⁽⁶⁾ 这里就不详述, 在上述对波恩-奥本汉近似方法进行讨论的过程中, 我们曾用了二种不同的方法来描述核的运动。

(1) 用 $E(X_\alpha)$ 作为核运动的势能, 而 $E(X_\alpha)$ 则由解 (11-17) 式求得。(也就是将电子的总能量, 包括动能和势能来作为核的势能)

(2) 用不同核之间的斥力, 和核与电子间的吸引力来求出作用在每个核上的力, 其中我们假定电子的分布是服从 (11-17) 式的波函数 ψ_e 的, 当求得了这个力以后, 就可以象通常那样, 令核的能量函数的负的梯度等于力(见(6-172)式)。

上述关于能量函数的二种定义, 似乎是各不相同的, 然而从霍曼-富曼(H-F)定理⁽⁷⁾ 可以证明二者是一致的, 这是一个很值得注意的定理, 因为它指出如果我们知道了电子电荷的分布就可以用静电作用的方法来求出力, 并由此而求得包括动能在内的电子总能量。

3. H_2^+ 基态的近似处理

H_2^+ 是唯一的可以在假定核固定不动时, 从薛定谔方程精确地求得它的电子运动波函数和能量的分子, 那末如何来求解其它具有多个电子的分子呢? 在多电子原子一章中, 我们讨论到用自洽场(SCF)法来求解多电子原子时曾经讲起用原子轨道也就是单个电子的状态函数(包含自旋在内)来组成斯莱脱行列式, 很自然地, 人们当然会联想到, 对于多电子分子一定也是可以应用 SCF 法的许多观点的, 这样就引进了分子轨道的概念, 人们就把分子中的单电子的状态函数称为分子轨道。它和原子轨道一样, 在每个分子轨道中可以有二个电子。现在的问题是分子轨道将用怎样的函数? 当然我们可以从 SCF 法来得到每个分子轨道的解析形式, 然而这种计算只有在 1960 年以后应用了电子计算机才付之实现。在这里我们将寻求可以对化学键作定性理解的简单而近似的分子轨道。正如我们在原子轨道中用类氢离子的角度部分一样, 在双原子分子的分子轨道中我们也可以取 H_2^+ 中的 $(2\pi)^{1/2}e^{i\mu\phi}$ 来作为它的角度部分。由于在 H_2^+ 中 μ 和 ν 的因子极为复杂, 因此在分子轨道的计算中就不能应用, 所以我们将考虑一个较简单的函数, 它既是 H_2^+ 的合理的正确解, 又可作为构成多电子的双原子分子的分子轨道之用, 这就是为什么在已经有了 H_2^+ 的确切解以后我们还要讨论用变分法来处理 H_2^+ 基态的原因。

现在先来选择变分函数, 从 (11-1) 式可以看出, 如果原子 b 是在很远的地方则其中的 $\left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{ab}}\right)$ 就可以略去, 于是 (11-1) 式就可写为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right)\varphi = E\varphi \quad (11-22)$$

这就是氢原子 a 的薛定谔方程, 若以 φ_a 表示 a 原子的基态, 则

$$\varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

同样的考虑就可得到 a 原子在很远处时 (11-1) 式的解可以写成

$$\varphi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

事实上 a 与 b 相距是很近的, 所以 (11-1) 式中所有的项都不能忽略不计, 因此 φ_a 和 φ_b 当然都

不能作为(11-1)式的解,但我们可以尝试用它们的线性组合来作为变分函数,即

$$\phi = c_1 \varphi_a + c_2 \varphi_b \quad (11-23)$$

其中 c_1 和 c_2 都是变分参数,根据我们在氢原子基态的变分法处理的讨论中得知将核电荷 z 换成变分参数 ζ 将对结果有很大的改进,也就是选用下列函数:

$$\varphi_a = \zeta^{3/2} \pi^{1/2} e^{-\zeta r_a}$$

$$\varphi_b = \zeta^{3/2} \pi^{1/2} e^{-\zeta r_b}$$

这里的 $\zeta^{3/2}$ 是 φ_a 和 φ_b 的归一化因子,上述分子轨道首先是由芬克斯坦和霍罗威茨⁽⁸⁾在1928年应用的根据变分法原理,当以(11-23)式作为线性变分函数时,就必须求解下列久期方程(见(7-89)式)

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - WS_{aa} & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ba} - WS_{ba} & H_{bb} - WS_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (11-24)$$

其中

$$H_{aa} = \int \varphi_a H \varphi_a d\tau \quad H_{bb} = \int \varphi_b H \varphi_b d\tau \quad (11-25)$$

$$H_{ab} = \int \varphi_a H \varphi_b d\tau \quad H_{ba} = \int \varphi_b H \varphi_a d\tau \quad (11-26)$$

$$S_{aa} = \int \varphi_a \varphi_a d\tau \quad S_{bb} = \int \varphi_b \varphi_b d\tau \quad (11-27)$$

$$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau \quad S_{ba} = \int \varphi_b \varphi_a d\tau \quad (11-28)$$

其中 H 为 H_2^+ 的哈密顿函数[见(11-1)式],由于积分的值只与被积函数的形式有关而与积函数的命名无关,因此 $H_{aa} = H_{bb}$, 因为 H 是厄米算符,而且在这些积分中的函数都是实数,所以 $H_{ab} = H_{ba}$, 又因为 φ_a 和 φ_b 都是归一化的函数,而且都是实数,所以 $S_{aa} = S_{bb} = 1$, $S_{ab} = S_{ba}$, 这些积分在文献中常用各种名词来称呼它们, H_{aa} 称为库仑积分(这名字不大合适), H_{ab} 称为共振积分, S_{ab} 则称为重叠积分,应用上述这些关系(11-24)式就可写成

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{bb} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (11-29)$$

$$H_{aa} - W = \pm (H_{ab} - S_{ab}W) \quad (11-30)$$

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (11-31)$$

现在来求(11-23)式中系数 c_1 和 c_2 根据(7-86)式就可得到

$$\begin{aligned} (H_{aa} - W)c_1 + (H_{ab} - S_{ab}W)c_2 &= 0 \\ (H_{ab} - S_{ab}W)c_1 + (H_{bb} - W)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (11-32)$$

将(11-31)式中的 W , 代入(11-32)式就得到

$$\pm [(H_{aa}S_{ab} - H_{ab})c_1 + (H_{ab} - S_{ab}H_{aa})c_2] = 0 \quad (11-33)$$

只有当 $c_1 = c_2$ 时,才能使 c_1 和 c_2 对(11-33)式中的两个式子都能得到满足。为了使变分函数(11-23)式归一化因此根据归一化的定义就有

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{ab} = 1$$

所以

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}} \quad (11-34)$$

用同样的方法来将第二个根代入(11-32)式就可得到

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}} \quad (11-35)$$

将(11-34)和(11-35)式代入(11-23), 再根据(11-31)式就得到 H_2^+ 的波函数和能量

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{\varphi_a + \varphi_b}{\sqrt{2+2S_{ab}}} & W_1 &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S_{ab}} \\ \psi_2 &= \frac{\varphi_a - \varphi_b}{\sqrt{2-2S_{ab}}} & W_2 &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S_{ab}} \end{aligned} \quad (11-36)$$

现在我们来计算 H_{aa} , H_{ab} 和 S_{ab} , 在计算这些积分时可以将坐标变换为椭圆坐标, 然后积分, 因为从 φ_a 和 φ_b 可以得到

$$S_{ab} = \frac{\zeta^3}{\pi} \int e^{-(r_a+r_b)} d\tau \quad (11-37)$$

由于 $\mu = \frac{r_a + r_b}{R}$, 再根据(11-3)式就可得到

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \frac{\zeta^3 R^3}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty e^{-i\mu R} (\mu^2 - \nu^2) d\mu \\ &= \frac{\zeta^3 R^3}{4} \left(\int_{-1}^1 d\nu \int_1^\infty \mu^2 e^{-i\mu R} d\mu - \int_{-1}^1 \nu^2 d\nu \int_1^\infty e^{-i\mu R} d\mu \right) \end{aligned} \quad (11-38)$$

由于

$$\int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} = A_n(a) \quad (11-39)$$

所以

$$\int_1^\infty \mu^2 e^{-i\mu R} d\mu = \frac{2e^{-iR}}{\zeta^3 R^3} \left(1 + \zeta R + \frac{\zeta^2 R^2}{2} \right) \quad (11-40)$$

$$\int_1^\infty e^{-i\mu R} d\mu = \frac{e^{-iR}}{\zeta R} \quad (11-41)$$

将(11-40)和(11-41)式代入(11-38)式就得到

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \frac{e^{-iR}}{2} \left[1 + \zeta R + \frac{\zeta^2 R^2}{2} \right] \int_{-1}^1 d\nu - \frac{\zeta^2 R^2}{4} e^{-iR} \int_{-1}^1 \nu^2 d\nu \\ &= e^{-iR} \left[1 + \zeta R + \frac{\zeta^2 R^2}{2} \right] - \left[\frac{\zeta^2 R^2}{4} e^{-iR} \frac{2}{3} \right] = e^{-iR} \left[1 + \zeta R + \frac{\zeta^2 R^2}{2} \right] - \frac{1}{6} \zeta^2 R^2 e^{-iR} \\ &= e^{-iR} \left[1 + \zeta R + \frac{1}{3} \zeta^2 R^2 \right] \end{aligned} \quad (11-42)$$

现在再来计算 H_{aa} , 将(11-1)式加上和减去 ζ/r_a 就得到

$$H = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta}{r_a} \right] + \frac{(\zeta-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} = H_a + \frac{(\zeta-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (11-43)$$

这里的 H_a 表示一个放置在 a 处, 核电荷为 ζ 的类氢离子的哈密顿算符, 由于 φ_a 就是核电荷为 ζ 的类氢离子的波函数, 因此

$$H_a \varphi_a = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{\zeta}{r_a} \right) \varphi_a \quad (11-44)$$

因为在球极坐标中

$$\nabla^2 f(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df}{dr} \right) \quad (11-45)$$

现在 $f(r) = e^{-\zeta r}$ 所以

$$\nabla^2 e^{-\zeta r} = \left(\zeta^2 - \frac{2\zeta}{r_a} \right) e^{-\zeta r_a} \quad (11-46)$$

将(11-46)式代入(11-44)式就得到

$$H_a \varphi_a = -\frac{\zeta^2}{2} \varphi_a \quad (11-47)$$

$$H_{aa} = \int \varphi_a^* \left[H_a + \frac{(\zeta-1)}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right] \varphi_a d\tau \quad (11-48)$$

将(11-47)式代入(11-48)式, 即得

$$H_{aa} = -\frac{\zeta^2}{2} + (\zeta-1) \int \frac{\varphi_a^* \varphi_a}{r_a} d\tau - \int \frac{\varphi_a^* \varphi_a}{r_b} d\tau \quad (11-49)$$

(11-49)式中的第一个积分也可以用椭圆积分来计算, 但用以球极坐标做得更为方便, 即

$$\int \frac{\varphi_a^2}{r_a} d\tau = \frac{\zeta^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-2\zeta r_a}}{r_a} r_a^2 dr_a \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{\zeta^3}{\pi} \times \frac{1}{4\zeta^2} \times 2\pi \times 2 = \zeta \quad (11-50)$$

其中我们应用了积分公式(6-298)式, 现在再来求(11-49)式中的第二个积分。将坐标变换为椭圆坐标, 并应用(11-3)式就得:

$$\begin{aligned} \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau &= \frac{\zeta^3}{\pi} \int \frac{e^{-2\zeta r_a}}{r_b} d\tau = \frac{\zeta^3 R^3}{8\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{e^{-\zeta R(\mu+\nu)}}{R(\mu-\nu)/2} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \\ &= \frac{\zeta^3 R^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 e^{-\zeta R\nu} \left[\int_1^\infty e^{-\zeta R\mu} (\mu+\nu) d\mu \right] d\nu \\ &= \frac{\zeta^3 R^2}{2} \int_{-1}^1 e^{-\zeta R\nu} \left[\frac{e^{-\zeta R}}{\zeta^2 R^2} (1+\zeta R) + \frac{e^{-\zeta R}}{\zeta R} \nu \right] d\nu \end{aligned} \quad (11-51)$$

在上式中我们应用了(11-39)式, 所以

$$\int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau = \frac{\zeta}{2} e^{-\zeta R} (1+\zeta R) \int_{-1}^1 e^{-\zeta R\nu} d\nu + \frac{\zeta^2 R}{2} e^{-\zeta R} \int_{-1}^1 e^{-\zeta R\nu} \nu d\nu \quad (11-52)$$

我们可应用如下的两个积分公式来求(11-52)式中的积分

$$\int_{-1}^1 e^{-ax} dx = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a}) \quad (11-53)$$

$$\int_{-1}^1 x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2} \{ e^a - e^{-a} - a(e^a + e^{-a}) \} \quad (11-54)$$

因此

$$\int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau = \frac{1}{R} - e^{-2\zeta R} \left(\frac{1}{R} + \zeta \right) \quad (11-55)$$

将(11-50)和(11-55)式代入(11-49)式就得到

$$H_{aa} = -\frac{1}{2} \zeta^2 - \zeta - \frac{1}{R} + e^{-2\zeta R} \left(\zeta + \frac{1}{R} \right) \quad (11-56)$$

用类似求 H_{aa} 的方法可以求得

$$H_{ab} = -\frac{1}{2} \zeta^2 S_{ab} + \zeta(\zeta-2)(1+\zeta R)e^{-\zeta R} \quad (11-57)$$

将 S_{ab} , H_{aa} 和 H_{ab} 的值代入(11-31)式即得

$$W_{1,2} = -\frac{1}{2}\zeta^2 + \frac{\zeta^2 - \zeta - R^{-1} + R^{-1}(1+\zeta R)e^{-2\zeta R} \pm \zeta(\zeta-2)(1+\zeta R)e^{-\zeta R}}{1 \pm e^{-\zeta R}(1+\zeta R + \zeta^2 R^2/3)} \quad (11-58)$$

其中有正负号的地方上面的符号表示 W_1 , 下面的表示 W_2 , 有了 W_1 和 W_2 后再应用下列两个条件就可以求出在各个 R 的 ζ 值, 即

$$\frac{\zeta W_1}{\partial \zeta} = 0, \quad \frac{\zeta W_2}{\partial \zeta} = 0 \quad (11-59)$$

对于(11-36)式中的 ψ_1 来说, 当 R 从 ∞ 减少到 0 时, ζ 单调地从 1 增加到 2, 而对于 ψ_2 则当 R 从 ∞ 减小到 0 时, ζ 单调地从 1.0 减小到 0.4。

从(11-57)式显然可以看出 H_{ab} 总是负值, 这是因为 ζ 是正值, 且不超过 2, 而 S_{ab} 又是正值, 因此从(11-36)式就可以得知 W_2 的能量比 W_1 来得低, 所以 ψ_1 相应于 H_2^+ 的基态, 而 W_1 则相应于基态的能量, 对于 $\sigma_g 1s$ 态来说参数 ζ 与 R 的关系则如图 11-5 所示。

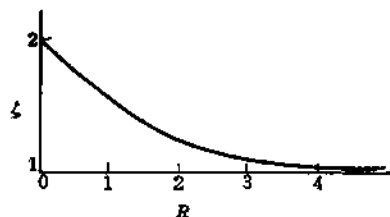


图 11-5 H_2^+ 的 $\sigma_g 1s$ 态中参数 ζ 与 R 的关系
(由 LCAO 变分法的计算结果作图)

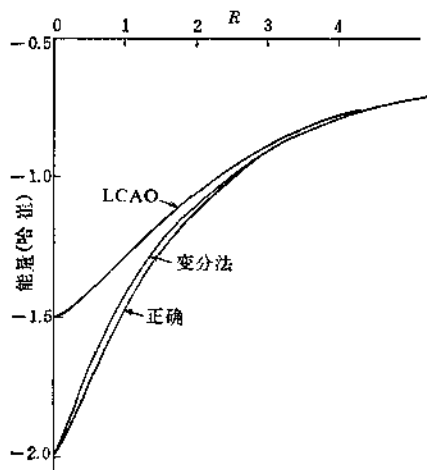


图 11-6 用简单 LCAO 法, 变分法所得 H_2^+ 的 $\sigma_g 1s$ 态的能量曲线和正确的能量曲线的比较

计算的结果表明在 ϕ_a 和 ϕ_b 中应用了变分参数 ζ 以后, 可以使能量值接近真正的能量值, 如果在(11-23)式的 ϕ_a 和 ϕ_b 中用的是普通氢原子的基态的状态函数, 结果就要差一些, 通常我们把(11-23)式所组成的分子轨道称为原子轨道的线性组合, 用缩写 LCAO (Linear Combination of atomic orbitals) 来表示, 图 11-6 表示了不应用变分参数 ζ 的简单 LCAO 法和应用 ζ 作为变分参数所得的 $\sigma_g 1s$ 能量曲线和正确的能量曲线的比较, 但这里并没有包含核间斥力, 如果将核间斥力加上, 就可得到势能 $U(R)$ 曲线, 根据计算得到的基态的 U 曲线其最小值在 $2.02a_0$ 处, 与正确值 $2.00a_0$ 相符合, 在此 R 值时总能量为 15.95eV 。因此结合能为 2.35eV (正确值为 2.79eV)。

现在来看 ψ_1 和 ψ_2 所相应的电子概率密度, 首先作出 ϕ_a^2 和 ϕ_b^2 在 z 轴 (核联线) 上的分布图 (图 11-7)。和图 6-11 一样, 它们在 a 核和 b 核处各有一个尖点。



图 11-7 H_2^+ 中单个原子电荷概率密度

我们再来看 $\psi_1 = \varphi_a + \varphi_b$ 和 $\psi_2 = \varphi_a - \varphi_b$, 在 z 轴上的电荷概率密度分布图(图 11-8)。

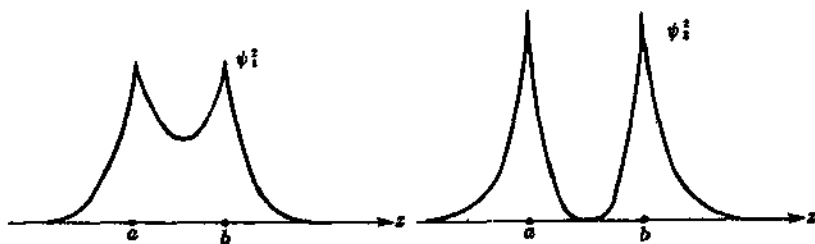


图 11-8 H_2^+ 的 LCAO 分子轨道的电荷概率密度

对于此图需要作二点说明:

(1) 从图中可以看出 ψ_1^2 在核联线各处的分布与单独的原子电荷密度 φ_a^2 和 φ_b^2 的沿核联线的分布不同(图 11-7), 显然 ψ_1^2 在核间更为密集。这是为什么呢? 因为 $1s$ 原子轨道中一个电子的电荷概率密度为 $-(\varphi_a)^2$ (在原子单位中电子的电荷为 -1)。如果我们将 φ_a 原子轨道中的一个电子电荷的概率密度的一半和在 φ_b 原子轨道中的电子的电荷的概率密度的一半加在一起就可得到

$$-\frac{1}{2}[\varphi_a^2 + \varphi_b^2] \quad (11-60)$$

但是从(11-36)式则得到 H_2^+ 的 ψ_1 的电荷概率密度为

$$-\psi_1^2 = -\frac{1}{2(1+S_{ab})}[\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a\varphi_b] \quad (11-61)$$

(11-61)和(11-60)式的差为

$$-\frac{1}{2(1+S_{ab})}[2\varphi_a\varphi_b - S_{ab}(\varphi_a^2 + \varphi_b^2)] \quad (11-62)$$

因为在平衡距离 R_0 (即 $R=2.00$, $\zeta=1.24$) 时, $S_{ab}=0.46$ 可将 R 和 ζ 值代入(11-42)式而求得, 但必须注意, S_{ab} 不能应用波函数的正交性, 因为 φ_a 和 φ_b 是不同的二个氢原子哈密顿算符的本征函数, 所以 $S_{ab} \neq 0$, 现在再来考虑在核联线各点上(11-62)式中二项的相对大小, 在核 a 的左边, φ_a 是很小的, 而在 b 核的右边, φ_a 又非常小, 因此在核以外的区域 $\varphi_a\varphi_b$ 是小的, 所以第二项应占主要地位。因此在与单独原子的电荷概率密度的和相比较时, ψ_1^2 多出来的项 [即(11-62)式], 在核以外的区域可以忽略不计, 在核间区域中, 当在核联线的中点以及在垂直并两等分联线的平面上的任何处, φ_a 都等于 φ_b , 因此(11-62)式可写成 $2\varphi_a^2 - (2 \times 0.46)\varphi_a^2 \approx \varphi_a^2$ 。显然也是正值, 这就说明了为什么 ψ_1^2 比单个原子的电荷概率密度的和在核间密集得多, 这一核间电子电荷的密集, 相当于电子同时吸引着二个核, 因而降低了它的势能, 这一点可加以推广。当两个原子轨道形成键时, 在核间区域重叠得愈多, 则此区域电子的电荷密度就密集得愈多, 当然形成的化学键也愈牢固, 这就是通常所说的“最大重叠原理”。值得指出的是我们这里仅将在 H_2^+ 中键的形成归之于电子处于核间由两个核共有, 从而降低了平均势能。但是这种描述是不完全的, 因为近年来对 H_2^+ 的计算表明共有电子而使电子势能降低的数量级和核相斥能 $1/R$ 是一样大小的, 因此仅将它看成是形成键的原因是不够的。除此以外还有其他两个因素影响共价键的形成, 一个就是轨道指数 ζ 的增加(在 R_0 处 $\zeta=1.24$, 在 ∞ 处 $\zeta=1.0$) 将使电

荷更积聚在核的边上,这样就进一步降低了电子的势能,另一个因素就是电子动能在成键中所起的作用。由于电荷在核间密集,将使在核联线的中点 $\frac{\partial\psi}{\partial z}$ 为零,同时在靠近中点区域的部分 $\frac{\partial\psi}{\partial z}$ 很小,因此电子的平均动能在 z 方向的分量(可表示为 $\frac{1}{2}\int\left|\frac{\partial\psi}{\partial z}\right|^2 d\tau$)比单个原子在 z 方向的动能要来得低,关于这方面的讨论读者可以参阅有关文献⁽⁹⁾。上述情况充分说明对过去认为已经基本上解决了的共价键的本质问题还必须作进一步的研究。

(2) ψ_2 态在核间的电荷概率密度要比 ψ_1 态的电荷概率密度小得多(见图 11-8),也就是说 ψ_2 态得不到在核间电荷密集的结论,这可从下列分析看出来,对于 ψ_1 态来说,它的电子密度为

$$\rho_1 = \psi_1^* \psi_1 = \frac{1}{2+2S} (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a \varphi_b) \quad (11-63)$$

同样对子 ψ_2 态则电子密度为

$$\rho_2 = \psi_2^* \psi_2 = \frac{1}{2-2S} (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a \varphi_b) \quad (11-64)$$

在核联线的中点,则 $\varphi_a = \varphi_b$, 因此在这一点

$$\rho_1 = \frac{4}{2+2S} \varphi_a^2 \quad \rho_2 = 0 \quad (11-65)$$

所以不仅在中点上而且在过中点的垂直于联线的平面上 ρ_2 都等于零,也就是该处存在着一个节面,而 ψ_2 态的 $U(R)$ 曲线则没有最低点,根据上述讨论我们称 $\sigma_g 1s$ 为成键轨道, $\sigma_u 1s$ 则为反键轨道(注意: $\sigma_u 1s$ 通常用 $\sigma_u^* 1s$ 来表示即用 * 来表示反键)。现在把 (11-36) 式中成键轨道和反键轨道的能量 W_1 和 W_2 写成如下的形式:

$$W_1 = H_{aa} + \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1+S_{ab}}, \quad W_2 = H_{aa} - \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1-S_{ab}} \quad (11-66)$$

令

$$\beta = \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1+S_{ab}} \quad (11-67)$$

$$\beta^* = \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1-S_{ab}} = \left(\frac{1+S_{ab}}{1-S_{ab}} \right) \beta \quad (11-68)$$

所以 (11-66) 式就可写成

$$W_1 = H_{aa} + \beta \quad (11-69)$$

$$W_2 = H_{aa} - \beta^* \quad (11-70)$$

因为 H_{ab} 为负值, S_{ab} 为正值(介于 0 与 1 之间)若忽略 S_{ab} 不计,则 β 和 β^* 就等于 H_{ab} , 所以 β 和 β^* 都等于负值,因此能量值为 W_1 和 W_2 的成键轨道 ψ_1 和反键轨道 ψ_2 , 以及它们对于键轴的中点的对称性都可表示如图 11-9 所示。

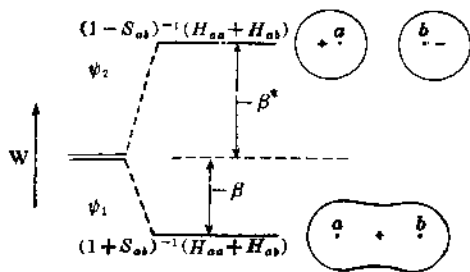


图 11-9 H_2^+ 的分子轨道

我们也可以用等密度面的方法来表示 H_2^+ 中电子在空间的电荷概率密度分布, 图 11-10 就表示 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 态的等密度线, 在各条线上的电荷概率密度都相等, 愈靠近核的等密度线密度愈大, 如果将等密度线绕键轴旋转 360° 就得到等密度面。

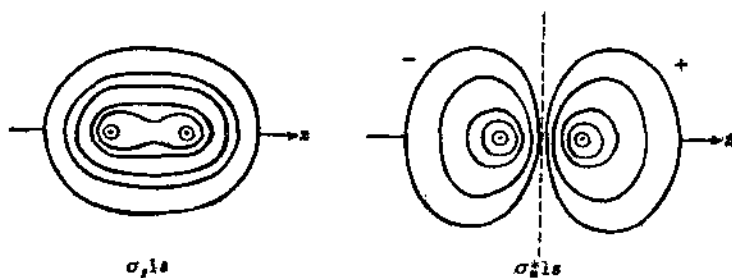


图 11-10 H_2^+ 的 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 态的等密度线

从上述关于能量的讨论中可以看出,共振积分 H_{ab} (有时也称为交换积分)是很重要的,有人将 H_2^+ 中键的形成归之于它,并且从它考虑出这样一个物理图象,即电子不仅局限在 a 原子或 b 原子的 $1s$ 轨道上运动,它可以交换地在这两个轨道上运动,这就是为何称它为共振或交换积分的原因。事实上这些观点都是不正确的,不管是 S_{ab} , H_{aa} 还是 H_{ab} 都只是在线性变分法的近似计算中产生的数学项,因此严格说来它并不代表客观存在的物理量,所以不能把它看作成键的原因,显然,如果不用线性变分法而是用处理薛定谔方程求精确解时就不会出现什么共振积分。其次这种所谓“共振”或“交换”的说法,将导致处理的体系是非稳定态的体系,然而我们处理的却是分子的稳定态。

必须注意共振(交换)积分和以前讲到的交换积分有明显的区别,这里的 H_{ab} 只包含着一个电子的轨函,其中的 ψ_a 和 ψ_b 是由于这个电子在空间的不同位置而不相同的两个函数。但 $K_{1a, 2a}$, $K_{1a, 2b}$ 等却包含着二个电子的函数,当二个电子交换时,在 $\frac{e^2}{r_{1,2}}$ 二边的函数就互换一下, [见(7-263)式]。上面我们已从氢原子状态函数出发得到了 H_2^+ 的两个能量最低的近似状态函数 $\psi_1(\sigma_g 1s)$ 和 $\psi_2(\sigma_u^* 1s)$, 从(11-69)和(11-70)式得知 W_1 和 W_2 与 β 和 β^* 有关,而 β 积分又是核间距 R 的函数,因此当 R 逐渐增加,电子云重叠减小, β 值也就减小,最后就变成能量相等的两个原子轨道 φ_a (因为在简单的 LCAO 法中可粗略地把 $H_{aa} \cong E_a$) 这种从增加 R 至无穷大来看分子轨道变化的极限情况的观点叫做“分离原子”观点,如果 R 逐渐减小,则分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 的差别就愈大,当 $R=0$, 就变成了联合原子, ψ_1 就变成了联合原子的 $1s$ 轨道而 ψ_2 则变成了联合原子的 $2p_0$ 轨道(即 He^+ 的 $2p_0$)⁽¹⁰⁾, 这种从减小 R 至零来看分子轨道变化的极限情况的观点叫做“联合原子”观点。通常我们表示的分子轨道的符号,例如 $\sigma_g 1s$ 是从分离原子的观点出发的,如果从联合原子的观点出发则 $\sigma_g 1s$ 就应写成 $1s\sigma_g$, 而 $\sigma_u^* 1s$ 则应写成 $2p_0\sigma_u^*$ (这里用不到写成 $2p_0\sigma_u^*$, 因为 σ 态告诉我们它与联合原子 $2p_0$ 态相关,但是星号还是要写的,它表示反键轨道)。在联合原子的符号描述中,下标 g 和 u 已成多余,因为凡与 $s, d, g \dots$ 等原子态相关的分子态都一定是 g , 而与 $p, f, h \dots$ 等原子态相关的分子态则一定是 u 。但是当用分离原子的符号表示时我们如果不加以标记就不知道这些函数何者是 u 何者是 g , 因此对于 H_2^+ 就有 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 两个分子轨道。

以上我们只是从氢原子的 $1s$ 态来组成 H_2^+ 的分子轨道,早在量子化学发展的初期就有人在 H_2^+ 的变分函数中加进了 $2p_0$ 轨道⁽¹¹⁾。也有人用了其它变分函数,得到了与离解能的准确值极为符合的结果⁽¹²⁾。威霍特在1971年也用了包含 $2p_0$ 的变分函数⁽¹³⁾得到的 $D_e = 2.73 \text{ eV}$, 这

与正确值 2.79eV 很符合的。

4. H_2^+ 激发态的分子轨道

从上面得到的反键轨道 ψ_2 , 可以看出是 H_2^+ 的一个近似激发态, 但它是不稳定的。除此以外, H_2^+ 还有其他的激发态, 它们都可以由除 1s 轨道以外的其它氢原子轨道的线性组合来求得, 因为这些 H_2^+ 激发态的分子轨道对于我们讨论其它较复杂的双原子分子时都要用到, 因此我们将扼要地介绍一下。

前面讲到过应用变分参数 ζ 的方法比简单分子轨道法要来得准确, 但是由于简单 LCAO 法在计算方面容易进行, 因此通常都采用简单 LCAO 法, 下面的讨论也都是用这种方法。

如果用 2s 轨道组合成分子轨道时, 将得到与 1s 轨道相同的情况, 即 $2s_a + 2s_b$ 为成键轨道, $2s_a - 2s_b$ 为反键轨道 (这里的 $2s_a, 2s_b$ 就是 a 原子和 b 原子的 2s 状态函数)。两个原子的 2p 轨道可以组成 6 个分子轨道, 我们先来讨论 $2p_z$ 轨道沿 z 轴互相靠拢而组成的分子轨道, $2p_{za} + 2p_{zb}$ 将是成键分子轨道, 而 $2p_{za} - 2p_{zb}$ 将是反键分子轨道。前者对于核连线中点是对称的, 后者是反对称的, 图 11-11 就作出了从 $2p_z$ 原子轨道形成的 $\sigma_2 2p$ 和 $\sigma^*_2 2p$ 的界面图。

另外两对垂直于核联线的 2p 轨道 ($2p_x$ 和 $2p_y$) 它们也分别可以组成 $2p_{xa} + 2p_{xb}$, $2p_{ya} + 2p_{yb}$

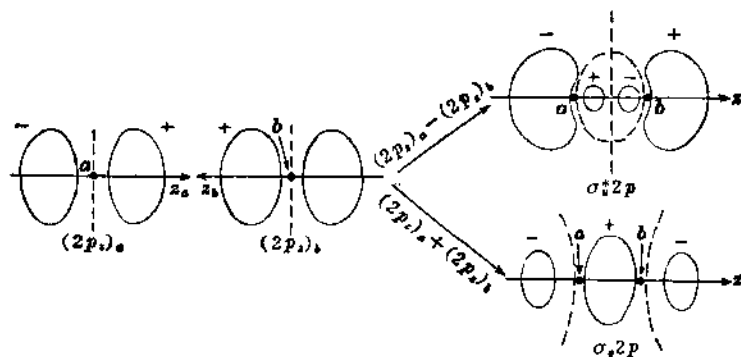


图 11-11 由 $2p_z$ 原子轨道组成的 $\sigma_2 2p$ 和 $\sigma^*_2 2p$ 虚线表示节面, 界面边上的正负号表示波函数的正或负, 界面对 z 轴是对称的

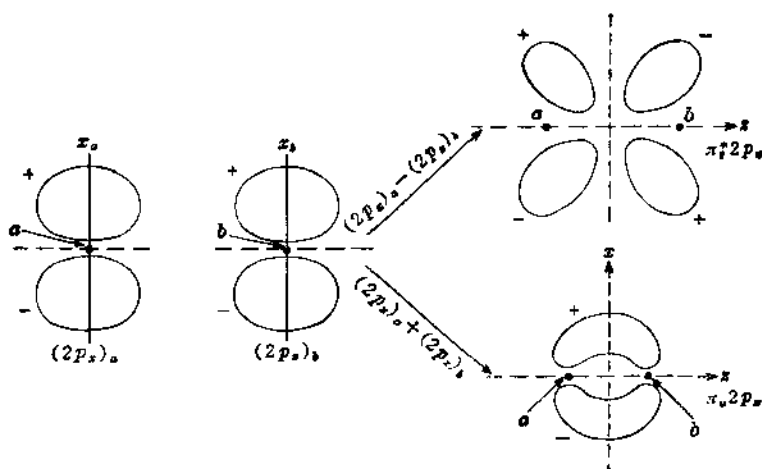


图 11-12 由 $2p_x$ 原子轨道组成的 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi^*_g 2p_x$, 它们对 z 轴并不对称

和 $2p_{xa}-2p_{xb}$, $2p_{ya}-2p_{yb}$, 前者对于核联线的中点是反对称的后者却是对称的, 因此前者将是 $\pi_u 2p_x$ 或 $\pi_u 2p_y$, 后者是 $\pi_g^* 2p_x$ 或 $\pi_g^* 2p_y$, 图 11-12 作出了由两个 $2p_x$ 轨道组成的 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_g^* 2p_x$ 的界面图。

必须指出, 由于实际上存在着 $2s-2p$ 轨道的杂化, 上述这些分子轨道的界面图的形状并不确切地表示出真实的分子轨道的形状, 图 11-13 为由 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 组成同核双原子分子的分子轨道时能量的变化情况 (a) 为 $2s-2p$ 无杂化的情况, (b) 为 $2s-2p$ 有杂化的情况。

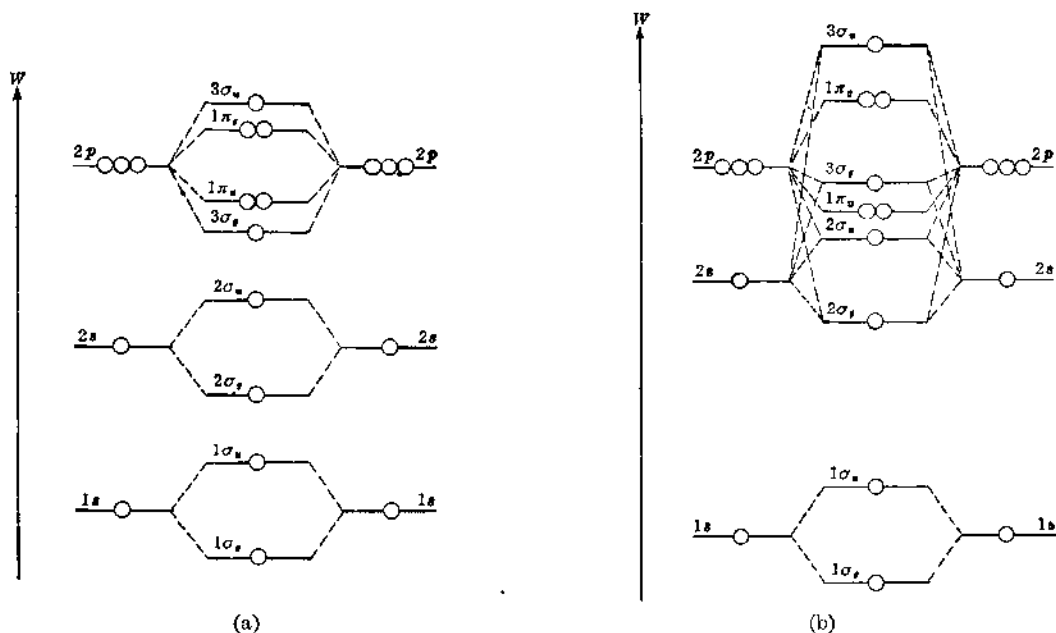


图 11-13 同核双原子分子的分子轨道与原子轨道的能量关系图
(a) 无 $2s-2p$ 杂化 (b) 有 $2s-2p$ 杂化

二、双原子分子的电子结构

1. 分子轨道的能量次序和相关图

H_2^+ 的分子轨道也可以用来讨论多电子的同核双原子分子, 如果忽略掉电子间的互斥作用, 那末类似 H_2^+ 的单电子的波函数 (包含自旋函数和轨道函数) 所组成的斯莱脱行列式就可作为零级波函数。犹如以前讨论多电子原子那样, 如果我们知道了分子轨道的能量次序, 我们就可以将分子中的电子逐个填入这些轨道。

决定分子轨道能量大小的因素有两个, 首先是构成这些分子轨道的原子轨道的类型, 例如, $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 都比 $\sigma_g 2s$ 能量低, 因为 $1s$ 轨道比 $2s$ 轨道能量低得多, 同样的道理 $\sigma_g 2s$ 又比 $\sigma_g 2p$ 能量低 (注意在氢原子中 $2s$ 和 $2p$ 能量相等, 但在其它原子中 $2s$ 的能量总是低于 $2p$)。其次核间距 R 或原子轨道的重迭程度也与分子轨道能量有关, 除在极小的核间距以外, $2s$ 轨道间的重迭总是比二个 $2p_x$ 或 $2p_y$ 轨道间重迭 (指垂直于核联线的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道) 来得大, 因此 $\pi_u 2p_x$ 和 $\pi_g 2p_x$ 的能量比 $\sigma_g 2s$, $\sigma_u 2s$ 的能量来得高。但是由于 R 随着不同的分子而有所不同, 因此分子轨道的能量次序也发生许多交叉的情况, 通常分子轨道的能量次序如下:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_u^* 2p$$

其中 $\sigma_g 2p$ 和 $\pi_u 2p_x$ (或 $\pi_u 2p_y$) 的能量次序常有颠倒的情况。

除掉用分离分子的符号表示分子轨道以外, 还可以用其他的符号来表示。表 11-1 列出了双原子分子轨道的各种符号表示的对照。第一、第二列符号的意义已经在前面讨论过, 第三列则将能量最低的 σ_g 分子轨道称为 $1\sigma_g$, 能量第二低的 σ_g 称为 $2\sigma_g$ 等, 对于 σ_u 和 π_u , π_g 等也都以此方法表示, 第四列为缪列根所提出的表示方法, 他将 k 来表示内层的 $1s$ 电子 (可看作非键的轨道) 用英文字母 u, v, w, x, y, z 等来表示能量依次降低的各个轨道, 因此 z 所表示的轨道能量最低。

表 11-1 同核双原子分子轨道的各种表示符号

分离原子的符号	联合原子的符号	按对称性的符号	缪列根的符号
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$	k
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$	k
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$	$z\sigma$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$	$y\sigma$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$	$w\pi$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$	$x\sigma$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$	$y\pi$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$	$u\sigma$

用分离原子和联合原子两种不同的观点可以把分子轨道的性质随着 R 而变化的情况, 用图来定性地表示出来, 这种图叫做分子轨道和联合原子轨道及分离原子轨道的相关图, 简称相关图, 图 11-14 就是同核双原子分子的相关图。

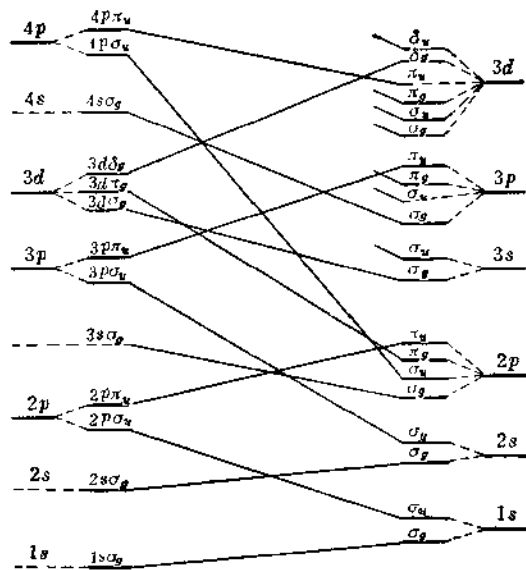


图 11-14 同核双原子分子的相关图

图 11-14 就是同核双原子分子的相关图。

在相关图中横坐标定性表示核间距 R 的大小, 纵坐标定性表示能量的高低, 图的右端第一列为分离原子轨道 ($R=\infty$), 第二列为用分离原子的符号表示的分子轨道, 也就是随着 R 的减小, 原子轨道组成了分子轨道。第三列为用联合原子的符号表示的分子轨道, 它们都各自和第二列的分子轨道相关联, 当 $R=0$ 时就变成了联合原子。从图中可以看出三点:

- (1) 当 R 改变时, 分子轨道的对称性不变, 因此具有 σ 或 π 、 g 或 u 对称性的分子轨道必须和具有相同对称性的原子轨道相关联。
- (2) 具有相同对称性的轨道的能量曲线决不相交 (此即分子光谱中的“不相交原理”)。
- (3) 一个原子轨道只能和一个分子轨道相关联, 若能与二个分子相关联, 则在此二个分子

轨道上就可以容纳四个电子, 则当 $R \rightarrow 0$ 时, 它们就将趋于同一原子轨道, 这将违背保里原理。

上述列出的第二点是很重要的, 通常称为不相交规则, 我们要问为什么不同对称性轨道的能量曲线不能相交? 在证明这一点以前我们先来看一下, 前面讲起过的一些分子轨道在对称操作作用下的情况。

设 $\psi_1 = N(1s_a + 1s_b)$, $\psi_2 = N(1s_a - 1s_b)$, 其中 $1s_a$ 和 $1s_b$ 分别为 a 原子和 b 原子的 $1s$ 轨道, N 为归一化因子, 则当对称操作 E , σ_v , c_2 , i 等作用在 ψ_1 和 ψ_2 上就可得到 (c_φ 为旋转任意角度 φ):

$$\left. \begin{aligned} E\psi_1 &= \psi_1 = 1 \cdot \psi_1 & E\psi_2 &= \psi_2 = 1 \cdot \psi_2 \\ \sigma_v\psi_1 &= N(1s_a + 1s_b) = 1 \cdot \psi_1 & \sigma_v\psi_2 &= N(1s_a - 1s_b) = 1 \cdot \psi_2 \\ c_\varphi\psi_1 &= \psi_1 = 1 \cdot \psi_1 & c_\varphi\psi_2 &= \psi_2 = 1 \cdot \psi_2 \\ i\psi_1 &= N(1s_b + 1s_a) = 1 \cdot \psi_1 & i\psi_2 &= N(1s_b - 1s_a) = -1 \cdot \psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (11-71)$$

又因为 $i\sigma_v = c_2$, 所以又可得到

$$\left. \begin{aligned} ic_\varphi\psi_1 &= \psi_1 = 1 \cdot \psi_1 & ic_\varphi\psi_2 &= \psi_2 = -1 \cdot \psi_2 \\ i\sigma_v\psi_1 &= c_2\psi_1 = \psi_1 = 1 \cdot \psi_1 & i\sigma_v\psi_2 &= c_2\psi_2 = \psi_2 = -1 \cdot \psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (11-72)$$

前面讨论 H_2^+ 时曾经讲到过, 根据对称算符的本征值的不同, 我们给以不同的标记符号, 例如当对称中心 i 作用在波函数上时如果是不变的也就是本征值是 $+1$ 则以 g 来标记, 如果改变符号也就是本征值是 -1 , 则以 u 来表示。与此类似当 σ_v 作用在波函数上时, 本征值是 $+1$ 则用 $+$ 来标记, 如果本征值是 -1 则用 $-$ 来标记, 因此 ψ_1 和 ψ_2 可以通过下列记号来标明它们的对称性质:

$$\psi_1 = \sigma_g^+ \quad \psi_2 = \sigma_u^+ \quad (11-73)$$

设 $\psi_3 = N(2p_{xa} + 2p_{xb})$ 和 $\psi_4 = N(2p_{xa} - 2p_{xb})$ 则

$$\left. \begin{aligned} E\psi_3 &= 1 \cdot \psi_3 & E\psi_4 &= 1 \cdot \psi_4 \\ \sigma_v\psi_3 &= 1 \cdot \psi_3 & \sigma_v\psi_4 &= 1 \cdot \psi_4 \\ c_\varphi\psi_3 &= 1 \cdot \psi_3 & c_\varphi\psi_4 &= 1 \cdot \psi_4 \\ i\psi_3 &= 1 \cdot \psi_3 & i\psi_4 &= -1 \cdot \psi_4 \end{aligned} \right\} \quad (11-74)$$

由此可见 ψ_3 是 σ_g^+ 轨道, 而 ψ_4 是 σ_u^+ 轨道现在再来看 π 轨道。

设 $\psi_5 = N(2p_{xa} + 2p_{xb})$ 和 $\psi_6 = N(p_{ya} + p_{yb})$, 则

$$\left. \begin{aligned} E \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} & \sigma_{v(xz)} \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} \\ c_\varphi \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} & i \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_5 \\ \psi_6 \end{bmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (11-75)$$

显然 $\sigma_{v(xz)}$ 和 $\sigma_{v(yz)}$ 的变换矩阵是一样的。从上述讨论得此 ψ_5 和 ψ_6 是二重简并的分子轨道可用记号 π_u 来标记。将以上各个对称操作作用在 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 和 ψ_5 , ψ_6 上的所得到的矩阵的特征标归并在一起就得到同核双原子分子所隶属的 $D_{\infty h}$ 群的特征标表(见附录)。

现在我们再回过头来证明不相交规则, 假定不同对称性的分子轨道可以组合起来, 即

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

其中 ψ_1 属于 σ_g^+ , ψ_2 属于 σ_u^+ , a 和 b 是变分参数, 按照线性变分法如果上列线性组合成立

则将可由下列久期方程求得相应的变分函数的最低能量(见(7-87)式),即

$$\begin{vmatrix} H_{11}-W & H_{12}-WS \\ H_{21}-WS & H_{22}-W \end{vmatrix} = 0 \quad (11-76)$$

如果 ψ_1 和 ψ_2 是互相正交的(若不正交,则可用希密脱方法使之正交)则 $S=0$, 根据群论一章中所述,由属于不同的不可约表示的波函数 ψ_1 和 ψ_2 构成的积分 H_{12} 应该等于零,所以就得到 $W=H_{11}$ 或 $W=H_{22}$ 这说明 ψ_1 和 ψ_2 所相应的能量没有变化这就证明了不同对称性的分子轨道不能进行线性组合。

如果 ψ_1 和 ψ_2 具有相同的对称性(即 ψ_1 和 ψ_2 属于同一个不可约表示)则(11-76)式中的 H_{12} 显然不等于零,因此就有

$$W^2 - W(H_{11} + H_{22}) - H_{12}^2 + H_{11}H_{22} = 0 \quad (11-77)$$

所以就可得到

$$W_1 - W_2 = \Delta W = \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (11-78)$$

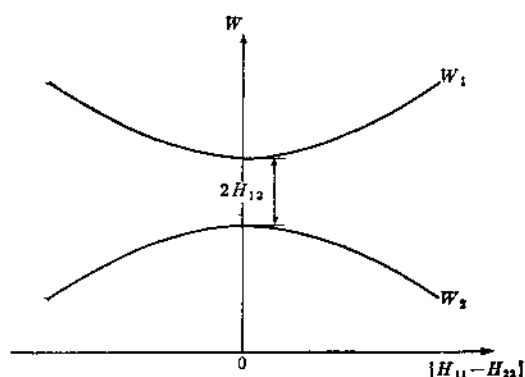


图 11-15 不相交规则:二个具有相同对称性的分子轨道的能量曲线将互相排斥而永不相交

这样 W_1 和 W_2 两个能级就将相互排斥, W_1 和 W_2 的能量曲线就可用 $(H_{11} - H_{22})$ 作为变量而作出的双曲线来表示(见图 11-15), 当 $H_{11} = H_{22}$ 时, ΔW 为最小, $W = H_{11} \pm H_{22}$ 由此可见这两个能量曲线是永远不会相交的。

2. 同核双原子分子的电子组态

在研究双原子分子的电子结构时,我们将应用过去讨论多电子原子结构时所述及的一些概念,例如:态、能级、谱项、电子组态、总轨道角动量和总自旋角动量等,在双原子分子中总是把总的自旋多重性 $2S+1$ 写作上标(象在原子结构中标记态时一样)而总的轨道角动量(为各个电子的轨道角动量之和)则用大写的希腊字母加以标明,即

$\Lambda = \Sigma \lambda $	0, 1, 2, 3, 4, ...
字 母	$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$

和原子结构的情况一样,如果一个分子的电子组态,它的所有轨道是全满(它的各个简并轨道也都填满)则称为满壳层结构。这时若有 n 个 α 自旋的电子也就一定有 n 个 β 自旋的电子,且若有 m 个电子的角动量是 $\lambda\hbar/2\pi$, 则一定也有 m 个电子的角动量是 $-\lambda\hbar/2\pi$, 因此具有这种结构的分子一定呈 Σ 态,现将第一第二周期的同核双原子分子基态的电子组态列在表 11-2 中。

现在对其中某些分子作一些说明。

H_2^+ 是单电子键, H_2 是叁电子键,在 H_2 中没有净成键的电子,这和 H_2 基态是不稳定

表 11-2 同核双原子分子的基态

分 子	电 子 组 态	净成键电子数	基 态	离解能(电子伏)	键长(埃)
H ₂ ⁺	$\sigma_g 1s$	1	$2\Sigma_g^+$	2.65	1.06
H ₂	$(\sigma_g 1s)^2$	2	$1\Sigma_g^+$	4.48	0.74
He ₂ ⁺	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)$	1	$2\Sigma_u^+$	(3.1)	1.08
He ₂	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$	0	$1\Sigma_g^+$	—	—
Li ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2$	2	$1\Sigma_g^+$	1.1	2.67
Be ₂	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$	0	$1\Sigma_g^+$	—	—
B ₂	$[Be_2](\pi_u 2p)^2$	2	$3\Sigma_g^-$	3.0±0.5	1.59
C ₂	$[Be_2](\pi_u 2p)^4$	4	$1\Sigma_g^+$	6.2	1.24
N ₂ ⁺	$[Be_2](\pi_u 2p)^4\sigma_g 2p$	5	$2\Sigma_g^+$	8.73	1.12
N ₂	$[Be_2](\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	6	$1\Sigma_g^+$	9.76	1.09
O ₂ ⁺	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4\pi_g 2p$	5	$2\Pi_g$	6.48	1.12
O ₂	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^2$	4	$3\Sigma_g^-$	5.08	1.21
F ₂	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^4$	2	$1\Sigma_g^+$	1.6±0.35	1.44
Ne	$[Be_2](\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$	0	$1\Sigma_g^+$	—	—

的实验事实是一致的,但是如果有一个反键电子被激发到较高的成键轨道上去,则 He₂ 就有三个成键电子,因此将有成键的激发态,这些激发态的 $U(R)$ 曲线都有一个最低值,在用气体放电管做的光谱实验中已经观察到有二十多个 He₂ 的激发态,当然它们都要衰变成基态,随后分子就分解了。在 Li₂ 中 1s 原子轨道的轨道指数随着核电荷的增大将比 H₂⁺ 或 H₂ 来得大,这就意味着 1s_a 和 1s_b 更靠拢相应的原子核,所以它们之间的重叠将是很少的。这就使 S_{ab} 和 H_{ab} 的值很小,因此在 Li₂ 中分子轨道 $\sigma_g 1s$ 和 $\sigma_u^* 1s$ 的能量近似地相等而且都与 Li 的 1s 原子轨道的能量相近,所以在 Li₂ 形成过程中可将内层的 1s 电子能量变化加以忽略而仅考虑它的价电子的成键作用,Be₂ 的基态时的电子组态说明它有二个净成键的 π 电子这与实验结果(基态是稳定的)是一致的。从表中可以看出,成键的二个电子是 π 电子,由于 $\pi_u 2p$ 分子轨道是二重简并的,根据洪特规则,二个电子,一个在 $\pi_u 2p_x$ 轨道上,另一个在 $\pi_u 2p_y$ 轨道上,且自旋是平行的,因此 Be₂ 的基态应该是三重态的,但是实验结果未能确定,并且培特等人⁽¹⁴⁾ 通过理论计算认为五重态(即电子组态为 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)(\pi_u 2p)^2(\sigma_g 2p)$ 的能量低于三重态,所以 Be₂ 的基态尚未最后确定。

由于在许多分子中 $\pi_u 2p$ 和 $\sigma_g 2p$ 轨道能量相近,因此可以认为 C₂ 基态的电子组态是 $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3(\sigma_g 3p)$ 这个组态将有二个自旋平行的电子,因此它将是三重态,因为这二个电子间的互斥作用,所以三重态的组态将比只能给出单态的 $(\pi_u 2p)^4$ 能量来得低,可是实验证明气相 C₂ 分子基态的电子组态却是 $(\pi_u 2p)^4$ 。

N₂ 的成键电子比反键电子多六个,因此 N₂ 中的键是很强的,当在 N₂ 分子中移去一个电子时,它的键就变弱了,因此键长也增加了。从光谱证明 O₂ 分子(F₂ 分子也是如此)中 $\sigma_g 2p$ 的能量比 $\pi_u 2p$ 低,在 $(\pi_g^* 2p)^2$ 中的二个电子,一个在 $\pi_g^* 2p_x$, 另一个在 $\pi_g^* 2p_y$, 因此 O₂ 分子中的键是一个 σ 键和二三个电子 π 键, O₂ 分子的电子结构成功地说明了 O₂ 的顺磁性,因为 O₂ 中的反键轨道 $\pi_u^* 2p$ 的电子极易失去,所以 O₂⁺ 中的键要比 O₂ 的键来得强,键长也短一些。

用同样的方法可以讨论第三周期元素的原子所组成的双原子分子,例如 Na 为 $KKLL$

$(\sigma_g 3s)^2$, Si_2 为 $KKLL(\sigma_g 3s)^2(\sigma_u^* 3s)^2(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^2$ 等, 表中还列出了各个分子的键级, 它是净成键电子数(即成键电子数和反键电子数的差)的一半, 按此定义, 一般的单键双键和叁键的键级分别为 1, 2 和 3。

3. 分子的电子谱项

在多电子原子一章中我们曾经讨论过各种不同的组态具有不同的谱项(多重态)。对于电子的双原子分子的不同组态, 也具有不同的谱项。现在我们就来研究这个问题。

如果一个双原子分子只具有一个 σ 电子, 则此电子的 $s = \frac{1}{2}$, 所以 $S = \frac{1}{2}$, 因为 $\Lambda = 0$, 所以只有一个谱项 $^2\Sigma$ 。 H_2^+ 就是一个例子, 如果只有一个 π 电子, 则给出的谱项就是 $^2\Pi$ 。对于多于一个电子的情况就比较复杂, 首先我们先将电子象多电子原子那样分为等价电子和非等价电子, 凡属于同一分层的电子就称为等价的, 不同分层的就称为非等价的, 当然分子轨道的分层和原子轨道的分层不同, 在原子轨道中分层是按照不同的角量子数 l 来进行划分的, 例如 $2p_{+1}$, $2p_{+2}$ 和 $2p_{-1}$ 就属于一个分层。在双原子分子中, 每一个简并的分子轨道就构成了一个分子的分层。例如每个 σ 分层就只有一个分子轨道, 而 $\pi_u 2p$ 分层就有 $\pi_u 2p_{+1}$ 和 $\pi_u 2p_{-1}$ 两个分子轨道, 除 σ 分层外, 其他 π 、 δ 、 ϕ 、 \dots 等分层都具有两个分子轨道。如果分子具有两个非等价的 σ 电子, 即 $\sigma\sigma$ 组态, 则由于每个电子的 $\lambda = 0$, $\Sigma\lambda = 0$, 又因为 s 为 $\frac{1}{2}$, 所以 S 可以是 1, 也可以是 0, 因此我们就得到谱项 $^1\Sigma$ 和 $^3\Sigma$ 。

如果是 $\sigma\pi$ 组态, 则具有的谱项为 $^1\Pi$ 和 $^3\Pi$, 对于一个 $\pi\delta$ 组态, 则将具有单态和三重态, 因为 π 电子具有 $\lambda = \pm 1$, 而 δ 电子具有 $\lambda = \pm 2$, 因此可能的 $\Sigma\lambda$ 值为 $+3$, -3 , $+1$ 和 -1 , 这就使 $\Lambda = 3$ 或 1, 因此就有谱项 $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$ 。

如果具有两个非等价的 π 电子, 即 $\pi\pi$ 组态, 则每个电子具有 $\lambda = \pm 1$, 因此 $\Sigma\lambda$ 值就可以有 2, -2 , 0, 0。而 Λ 就等于 2, 0 和 0, 所以谱项就是 $^1\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, 和 $^3\Sigma$ 。其中 $+2$ 和 -2 相应于相同 Δ 谱项的二个简并态, 然而 Σ 谱项是非简并的, 因此两个 $\Sigma\lambda$ 值都是零就表明它们是两个不同的 Σ 谱项。当考虑到电子的自旋时, 就可写成上述的四个 Σ 谱项。对于具有 π^3 组态的分子, 则它所具有的谱项将和一个 π 电子一样, 因为我们可以用“空穴”来代替电子, 表 11-3 中列出了各个组态具有的谱项。

表 11-3 分子的电子谱项

组 态	谱 项
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$
$\pi\delta$	$^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$
σ	$^2\Sigma^+$
σ^2 ; π^4 ; δ^4	$^1\Sigma^+$
π ; π^3	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$
δ ; δ^3	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Gamma$

表 11-2 中的各个分子的基态的谱项, 从表 11-3 是很容易推得的, 例如 O_2 具有 π^2 组态, 它具有谱项 $^1\Sigma_g^-, ^3\Sigma_g^-$ 和 Δ_g 等。从洪特规则得知 $^3\Sigma_g^-$ 的能量最低, 因此 O_2 的基态为 $^3\Sigma_g^-$ 。

现在我们来讨论一下各个谱项的波函数。如果我们把 π 分层两个轨道称为 π 和 π' 并用一个下标来表示 λ 的值。对于谱项 Δ 则二个电子的 λ 值必须都等于 $+1$ 或都等于 -1 。

我们如果将波函数的空间部分写成 $\pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2)$ 或 $\pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1)$, 则电子交换时都是既非对称又非反对称, 因此这些波函数是不能加以应用的, 所以它们必须加以线性组合, 即

$$^1\Delta: \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (11-79)$$

$$^3\Delta: \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \quad (11-80)$$

这里都没有乘上归一化因子, 如果二个电子的 λ 值都等于 -1 则我们也可得到

$$^1\Delta: \quad \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (11-81)$$

$$^3\Delta: \quad \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \quad (11-82)$$

显然(11-79)和(11-81)式对于电子 1 和 2 的变换是对称函数, 因此必须乘上反对称的自旋函数(8-50)式, 所以有二个二重简并的谱项 $^1\Delta$ 。(11-80)和(11-82)式是反对称函数, 因此必须乘上对称的自旋函数(8-47)(8-48)和(8-49)式, 这样就得到 6 个谱项 $^3\Delta$ 。

现在再来看谱项 Σ 的波函数, 这些波函数中的一个电子具有 $\lambda = +1$, 另一个电子则具有 $\lambda = -1$, 若从下列四个波函数出发, 即

$$\pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2), \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1), \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2), \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)$$

将此四个函数组合起来, 就可得到

$$\begin{aligned} ^1\Sigma^+: & \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\ ^1\Sigma^-: & \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\ ^3\Sigma^+: & \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\ ^3\Sigma^-: & \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \end{aligned} \quad (11-83)$$

(11-83)式头上两个函数是对称函数, 因此都需乘上反对称的自旋函数(8-50)式。当然这两个空间函数的能量是不相同的, 后面的两个函数是反对称函数, 因此必须乘上对称的自旋函数, 对称操作 $\sigma_{v(xz)}$ 作用在(11-83)式中第一和第三个函数上得到的本征值是 $+1$, 作用在第二第四个函数上则为 -1 。

如果仔细地观察一下, 我们就会发现(11-79) - (11-82)式的四个函数不是 $\sigma_{v(xz)}$ 的本征函数, 如果将(11-79)和(11-81)式加以线性组合即

$$(11-79) + (11-81) \quad \text{和} \quad (11-79) - (11-81)$$

这两个线性组合就都是 $\sigma_{v(xz)}$ 的本征函数, 当 $\sigma_{v(xz)}$ 作用在上面第一个函数上得到的本征值是 $+1$ 作用在第二个函数上时本征值是 -1 , 因此我们可用 $^1\Delta^+$ 和 $^1\Delta^-$ 来表示。因为它们具有相同的能量, 所以 $+$ 和 $-$ 的上标无关紧要, 因此 $+$ 和 $-$ 的标记只有在谱项 Σ 中应用(注意: 当我们考虑到分子的转动角动量和电子轨道角动量间的相互作用时, 谱项 $^1\Delta$ 的两个态就略有不同。)

4. 氢分子的分子轨道法(M. O)处理

虽然氢分子只比 H_2^+ 多一个电子, 但是 H_2 就只能用近似方法来加以处理, H_2 是包含电子

对的最简单的分子,也是研究得最多的分子,由于处理氢分子中的许多观点都可用于处理其他的分子,因此我们将较详细地讨论对 H_2 的处理,在本节中,我们将先讨论分子轨道法,以后再讨论价键理论对 H_2 的处理。

氢分子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (11-84)$$

其中 a 和 b 是氢原子核, 1 和 2 是电子, $\frac{1}{r_{12}}$ 表示电子间的相斥项, 其它各项的意义与 H_2^+ 类似。

现在我们从分子轨道近似法出发来考虑问题, 因为基态为 $(\sigma_g 1s)^2$ 。如果用 $\varphi_g(1)$, $\varphi_g(2)$ 分别表示电子 1 和电子 2 处于 $\sigma_g 1s$ 轨道则 H_2 基态的近似波函数就可由下列斯莱脱行列式来表示:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_g(1)\alpha(1) & \varphi_g(2)\alpha(2) \\ \varphi_g(1)\beta(1) & \varphi_g(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \varphi_g(1)\varphi_g(2) \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \quad (11-85)$$

当然最理想是用 SCF 方法来求出 φ_g , 但是为简单起见我们可以采用 H_2^+ 的分子轨道, 因为如果略去 $\frac{1}{r_{12}}$ 项以后就可将 H_2 的哈密顿函数 $\left(\frac{1}{R} \text{ 一项不考虑在内} \right)$ 看成是二个 H_2^+ 的哈密顿函数的和, $\left(\frac{1}{R} \text{ 一项也不考虑在内} \right)$ 根据 (11-36) 式 H_2^+ 基态的分子轨道为

$$\frac{\zeta^{3/2}}{(2\pi)^{1/2}(1+s_{ab})^{1/2}} (e^{-\zeta r_a} + e^{-\zeta r_b}) \quad (11-86)$$

如果用二个这样 LCAO 函数的乘积来作为 H_2 的变分函数就可得到

$$\begin{aligned} \phi &= N[\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \\ \phi &= \frac{\zeta^3}{2\pi(1+s_{ab})} (e^{-\zeta r_{a1}} + e^{-\zeta r_{b1}})(e^{-\zeta r_{a2}} + e^{-\zeta r_{b2}}) \end{aligned} \quad (11-87)$$

当然这里的有效核电荷 ζ 与 H_2^+ 的 ζ 不相同, 如果在 H_2 和 H_2^+ 的哈密顿函数中都不将 $\frac{1}{R}$ 一项考虑在内, 则

$$H = H_1^{(0)} + H_2^{(0)} + \frac{1}{r_{12}} \quad (11-88)$$

其中 $H_1^{(0)}$ 和 $H_2^{(0)}$ 是相应于电子 1 和电子 2 的 H_2^+ 的哈密顿函数, 因此就有

$$\iint \phi^* H \phi d\tau_1 d\tau_2 = 2W_1 + \iint \frac{\phi^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (11-89)$$

上式中的 W_1 可以用 (11-58) 式来求, 不过其中的 ζ 要用 H_2 的 ζ 来代入, 上式中第二项积分比较繁复这里就不讨论了, 考迪很早就曾应用 (11-87) 式进行过变分法计算, 得到在 $R_e = 0.732 \text{ \AA}$ 的离解能 $D_e = 3.49 \text{ eV}$ (实验值为 0.742 \AA , D_e 为 4.745 eV) 而在 0.732 \AA 处的 ζ 为 1.197 , 比 H_2^+ 中的 ζ 来得小。

显然这是由于 H_2 中的二个电子, 各受到另一个电子的屏蔽所致。关于 H_2 的其它分子轨道法的定量处理, 都综合在表 11-4 中, 从表中可以看出在选择变分函数方面经过了各种改进, 得到的离解能非常接近于实验值。

表 11-4 用分子轨道法处理 H_2 的结果

$$\phi = (\sigma_g 1s)_1 (\sigma_g 1s)_2$$

用作 $\sigma_g 1s$ 的分子轨道(以椭圆坐标表示)	离解能 (eV)	参 考 值	作 者
$e^{-r_a} + e^{-r_b}$	2.681	—	考逊 ^[注 1]
$e^{-\zeta r_a} + e^{-\zeta r_b}$	3.49	$\zeta = 1.197$ $R = 0.732 \text{ \AA}$	考 逊
$e^{-\zeta R u} (1 + a v^2)$	3.096	$\zeta = 0.535$ $a = 0.23342$ $R = 0.74 \text{ \AA}$	考 逊
$e^{-\zeta R u} (1 + a v^2 + b \mu)$	3.535	$\zeta = 0.535$ $a = 0.21948$ $b = -0.79575$ $R = 0.74 \text{ \AA}$	考 逊
$e^{-\zeta R u} (1 + a v^2 + b \mu + c \mu^2)$	3.546	—	考 逊
$e^{-\zeta R u} (1 + a v^2 + b \mu + c \mu^2 + d \mu v^2)$	3.603	$\zeta = 0.535$ $a = 0.2787$ $b = -0.12863$ $c = 0.012503$ $d = -0.039589$ $R = 0.74 \text{ \AA}$	考 逊
“最佳分子轨道”	3.64	—	考逊, 罗申
$(e^{-r_a} + e^{-r_b})$ 加上与 $(2p\sigma_u^*)^2$ 的组态相互作用的项	3.21	—	淮恩鲍姆注 ^[注 2]
$(e^{-\zeta r_a} + e^{-\zeta r_b})$ 加上与 $(2p\sigma_u^*)^2$ 的组态相互作用	4.02	$\zeta = 1.193$	淮恩鲍姆
包括 33 个组态的组态相互作用	4.71	—	哈格斯屈姆注 ^[注 3]

[注 1] C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1479 (1937); *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34**, 204 (1938).

[注 2] S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.* **1**, 593 (1933).

[注 3] S. Hagstrom and H. Shull, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 624 (1963).

因为 H_2^+ 的正确波函数的形式为 $N e^{i\lambda z} L(\mu) M(\nu)$ 当基态时 $\lambda = 0$, 所以表中的最佳分子轨道取 $\lambda = 0$ 时的 ϕ_g , 因为此时 ϕ_g 仅为 μ 与 ν 的函数, 所以可将 ϕ_g 取成

$$\phi_g = e^{-\zeta u} \sum_{p,q} a_{pq} \mu^p \nu^q$$

其中 p 和 q 是整数, ζ 和 a_{pq} 是变分参数。克罗斯和罗申在 1960 年曾改进了考逊的计算, 但结果无多大变化。

三、异核双原子分子的分子轨道法处理

在异核双原子分子中由于 a 原子和 b 原子的不同, 所以 H_{aa} 不等于 H_{bb} , 因此应用 (7-87) 式就可得到

$$(H_{aa} - W)(H_{bb} - W) - (H_{ab} - WS)^2 = 0 \quad (11-90)$$

假定 $S = 0$, 则上式就可化成

$$W^2 - (H_{aa} + H_{bb})W + H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2 = 0 \quad (11-91)$$

若 $H_{ab} < |H_{aa} - H_{bb}|$, 则上式又可写成

$$\left(W - H_{aa} + \frac{H_{ab}^2}{H_{bb} - H_{aa}}\right) \left(W - H_{bb} - \frac{H_{ab}^2}{H_{bb} - H_{aa}}\right) = 0 \quad (11-92)$$

因为 $H_{ab} < |H_{aa} - H_{bb}|$ 所以 (11-92) 式在展开时得到的 $\frac{H_{ab}^4}{(H_{bb} - H_{aa})^2}$ 这一项就可忽略不计, 因此 (11-92) 式显然就等于 (11-91) 式从 (11-92) 式就得到

$$W_1 = H_{aa} - \frac{H_{ab}^2}{H_{bb} - H_{aa}} \quad (11-93)$$

$$W_2 = H_{bb} + \frac{H_{ab}^2}{H_{bb} - H_{aa}} \quad (11-94)$$

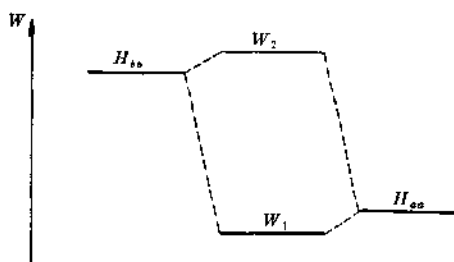


图 11-16 $H_{bb} \gg H_{aa}$ 时的成键轨道和反键轨道的能量

从 (11-93) 和 (11-94) 式可以看出 W_1 较 a 原子的能量 $E_a (H_{aa} = E_a)$ 稍低一些, 而 W_2 则较 b 原子的能量 $E_b (H_{bb} = E_b)$ 稍高一些, 因此 W_1 就相应于成键轨道的能量, 而 W_2 则相应于反键轨道的能量 (见图 11-16)。

从 (11-93) 和 (11-94) 式可以得到以下结论:

(1) $|H_{bb} - H_{aa}|$ 的值愈小, 则组成的成键轨道的能量 W_1 就愈低, 因此若要有效地组成分子轨道, 则 $|E_a - E_b|$ 要愈小愈好, 也就是二个原子的能量愈相近愈好, 此即能量近似条件。

(2) H_{ab} 的值愈大则 W_1 愈低, 因此 H_{ab} 要愈大愈好, 显然 H_{ab} 的值与 φ_a 和 φ_b 的重迭有关, 因为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_a e^2}{r_a} - \frac{Z_b e^2}{r_b} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \quad (11-95)$$

而 φ_a 和 φ_b 都是原子 a 和 b 的本征函数, 所以

$$H\varphi_b = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_b e^2}{r_b}\right) \varphi_b - \frac{Z_a e^2}{r_a} \varphi_b + \frac{Z_a Z_b e^2}{R} \varphi_b$$

$$\varphi_a H \varphi_b = \left(E_b + \frac{Z_a Z_b e^2}{R}\right) S - Z_a e^2 \int \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} d\tau \quad (11-96)$$

其中 $S = \int \varphi_a \varphi_b d\tau$, 显然 S 和 $\int \frac{\varphi_a \varphi_b}{r_a} d\tau$ 都与 φ_a 与 φ_b 的重迭有关, 原子轨道重迭得愈多则 H_{ab} 的值就愈大, 就愈能有效地组成分子轨道。

(3) 原子轨道不仅需要重迭, 而且还要满足一定的对称条件, 例如 p_x 轨道与 s 轨道之间虽然重迭, 但从图 11-17 中可以看出 $S = \int \varphi_{p_x} \varphi_s d\tau$ 中任何一个微体积 $d\tau_1$ 都可以找到另一个对应的微体积 $d\tau_2$, 在此二个微体积中, φ_s 的值相等且符号相同, 而 φ_{p_x} 的值虽相等但符号却相反, 因此重迭积分 $S = 0$, 因此 φ_{p_x} 和 φ_s 虽然重迭仍不能有效地组成分子轨道, 图 11-17 中表明了根据对称性条件, 一些原子轨道的重迭积分 S 等于零 (不能有效组成分子轨道), 一些原子轨道的重迭积分 S 不等于零 (能够有效组成分子轨道) 这种必须具有相同的对称性才能使 S

不等于零的条件称为“对称性条件”。

通常除按以前讲过的以角动量沿键轴的分量(即按 λ 值)来对分子轨道进行分类以外, 还常按照由原子轨道组成的分子轨道的电子云分布的情况来进行分类。如果是圆柱对称的就称为 σ 轨道, 例如 $s-s$, $s-p_z$, p_z-p_z , p_z-d_z 等组成的分子轨道, 都是 σ 轨道, 如果组成的分子轨道通过键轴具有一个结面, 就称为 π 轨道, 例如 $p_{x_a}-p_{x_b}$, $p_{y_a}-p_{y_b}$ 等组成的分子轨道, 如果组成的分子轨道通过键轴具有两个结面就称为 δ 轨道, 例如 $d_{xy}-d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ 等组成的分子轨道 (见图 11-17 中左边的最后一图)。关于重迭积分具体计算所用的公式和表格读者可以参阅有关专著^(15~19) 这里就不详述。

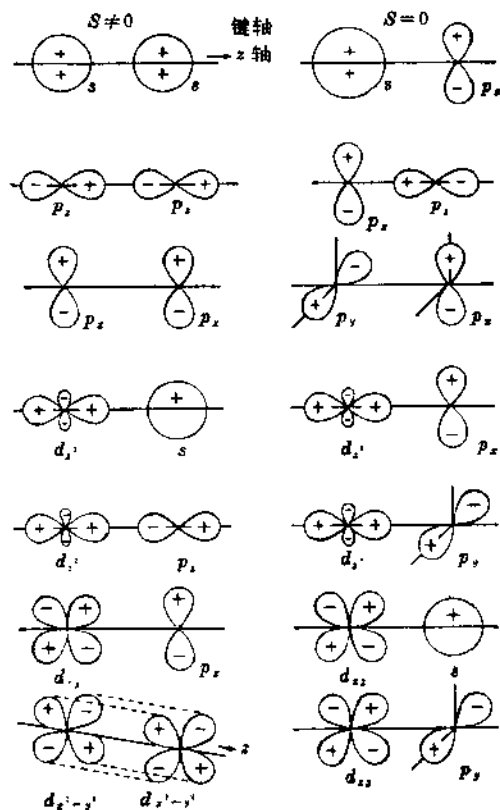


图 11-17 原子轨道和重迭积分的关系

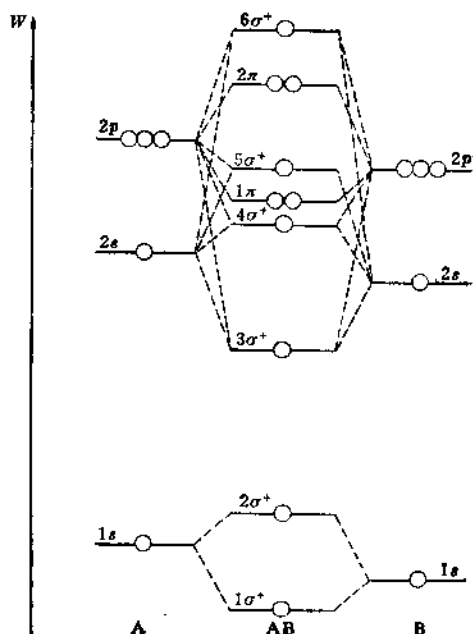


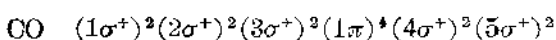
图 11-18 异核双原子分子的原子轨道和分子轨道的能量关系图

因为异核双原子分子属于 $C_{\infty v}$ 点群, 所以只有 E , C_{∞} 和 σ_v 三个对称元素。与同核双原子分子的情况一样, 我们也可将 E , C_{∞} 和 σ_v 等作用在 σ^+ , π 等轨道上就可得到 $C_{\infty v}$ 群的特征标表(见附录)。

因为具有较大有效核电荷的原子轨道的能量低于另一个原子相应的原子轨道的能量, 所以由各个原子轨道形成的异核双原子分子的分子轨道的能量图如图 11-18 所示, 图中 b 原子的各个轨道的能量低于 a 原子相应轨道的能量, 在作出异核双原子分子的能量图时, 必须记住具有相同对称性轨道的能量曲线是互斥的, 对于在周期表中相近的元素原子所组成的双原子分子则如图 11-18 所示。

图中表明 $4\sigma^+$ 与 $5\sigma^+$ 互斥, 导致 $5\sigma^+$ 较 1π 来得不稳定, 因为在异核双原子分子中, 通过核连线中点进行倒反时, 已经不存在对称和反对称的性质 (即无对称中心 i) 所以 g 和 u 的符号已无必要, 因此所有的 σ 和 π 轨道不分 u 和 g 都归并在一起, 从能量最低的轨道按 1, 2, 3... 等依次类推, 各个分子就可按图 11-18 中所列的能量次序将电子逐个填入各个轨道

例如:



NO

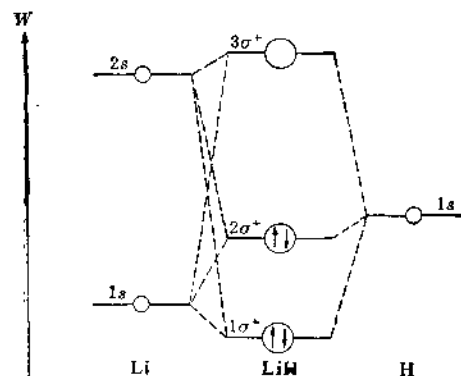
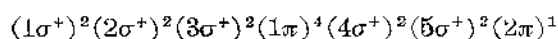


图 11-19 LiH 的原子轨道和分子轨道能量关系图

在 NO 中最后的一个电子是在反键 π 轨道上, 它是不成对的, 因此 NO 具有顺磁性, 另外 LiH 的分子轨道的形成可以用图 11-19 来表示, 其中 Li(1s) 轨道可以看作是非键轨道, 同时可以认为 Li 和 H 形成化学键时只是在 Li(2s) 和 H(1s) 原子轨道间组成分子轨道。

四、双原子分子的价键理论

1. 海特勒-伦敦 (Heitler-London) 对 H_2 的处理

海特勒-伦敦在量子力学建立以后不久对 H_2 的处理是近代价键理论的基础。价键理论是由海特勒-伦敦提出, 斯莱脱和鲍林加以发展的, 所以有时也称为 HILSP 理论。为此我们将在讨论价键理论以前先介绍一下海特勒-伦敦对 H_2 的处理。

设 φ_a 和 φ_b 是 a 原子和 b 原子的 1s 轨道, 则 $\varphi_a(1)$ 表示第一个电子在 a 原子的 1s 轨道, $\varphi_b(2)$ 表示第二个电子在 b 原子的 1s 轨道, 假使 a 原子离开 b 原子很远, 则此二个原子组成的体系的波函数应为

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \quad (11-97)$$

显然下列函数也是整个体系的波函数

$$\psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (11-98)$$

但是在氢分子中二个氢原子实际上相距并非很远, 所以 (11-97) 和 (11-98) 式都不能代表氢分子的状态, 但可将它们线性组合作为变分函数, 即

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1\varphi_a(1)\varphi_b(2) + c_2\varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (11-99)$$

应用 (7-87) 式就可得到久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (11-100)$$

其中 $H_{12} = H_{21}$, $S_{12} = S_{21}$, $S_{11} = S_{22} = 1$

$$H_{11} = \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | H | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle$$

$$H_{22} = \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H | \varphi_a(2)\varphi_b(1) \rangle$$

(11-100) 式的解显然与 (11-86) 式类似, 即

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} & W_1 &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \\ \Psi_2 &= \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} & W_2 &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}\end{aligned}\quad (11-101)$$

其中

$$S_{12} = \int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \int \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

$$S_{12} = \langle \varphi_a(1) | \varphi_b(1) \rangle \langle \varphi_a(2) | \varphi_b(2) \rangle = S_{ab}^2 \quad (11-102)$$

因为

$$\psi_1 \pm \psi_2 = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \pm \varphi_b(2) \varphi_a(1) \quad (11-103)$$

由此得知 Ψ_1 是对称函数, 所以 Ψ_1 要乘上反对称的自旋函数 (即 (8-50) 式) 就相当于 H_2 的基态, 这就是 H_2 的光谱中的 Σ 态, 因此 H_2 基态的完全波函数为

$$\frac{\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \quad (11-104)$$

因为 Ψ_2 是反对称函数, 所以必须乘上对称的自旋函数, 即分别乘 (8-47) (8-48) 和 (8-49) 式, 得到的就是 H_2 的排斥态, 即 H_2 光谱中 $^3\Sigma$ 态。所以三个排斥态的完全波函数为

$$\varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \begin{cases} \alpha(1) \alpha(2) \\ \alpha^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)] \\ \beta(1) \beta(2) \end{cases} \quad (11-105)$$

现在我们来求 (11-101) 式中的能量表示式中的有关积分, 我们可以将哈密顿函数 H 分为下列三项之和, 即

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H' \quad (11-106)$$

其中

$$\begin{aligned}H_a(1) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}, & H_b(2) &= -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \\ H' &= -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\end{aligned}\quad (11-107)$$

于是

$$\begin{aligned}H_{11} &= \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H_a(1) + H_b(2) + H' | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H_a(1) | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle + \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H_b(2) | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H' | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle\end{aligned}\quad (11-108)$$

我们先来考虑 (11-108) 式中的第一个积分, 因为在海特勒-伦敦计算时没有引入有效核电荷, 我们在这里也将不考虑它, 因为

$$\begin{aligned}\langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H_a(1) | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle &= \langle \varphi_a(1) | H_a(1) | \varphi_a(1) \rangle \langle \varphi_b(2) | \varphi_b(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_a(1) | H_a(1) | \varphi_a(1) \rangle\end{aligned}\quad (11-109)$$

此即 α 原子的基态能量值, 所以 (11-109) 式等于 $-\frac{1}{2}$ 哈崔, 用同样的方法可以求出 (11-108) 式中的第二个积分也等于 $-\frac{1}{2}$ 哈崔, 因此 (11-108) 式可以写成

$$H_{11} = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | H' | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle - 1 = Q - 1 \quad (11-110)$$

现在再来看积分 Q (通常称为库仑积分, 它的形式和以前讲过的相同, 不过以前的 $\frac{1}{r_{12}}$, 现在换成了 H') 它等于

$$Q = - \int \frac{\varphi_a(1)\varphi_a(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - \int \frac{\varphi_b(2)\varphi_b(2)}{r_{a2}} d\tau_2 + \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_a(1)\varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{R} \quad (11-111)$$

(11-111) 式中的第一第二项积分, 前面在讨论 H_2^+ 时已经用椭圆坐标求得它们的解, 第三个积分在以前讨论用一级微扰理论处理氢原子的基态时曾经遇到过 [见 (7-169) 式] 因此将上述各项积分求出后, 就可得到 Q 值。也就可求得 H_{11} , 对于积分 H_{12} 则可以写成

$$\begin{aligned} H_{12} = H_{21} &= \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H_a(1) + H_b(2) + H' | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H_a(1) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle + \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H_b(2) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H' | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \end{aligned} \quad (11-112)$$

因为

$$\langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H_a(1) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle = \langle \varphi_a(2) | \varphi_b(2) \rangle \langle \varphi_b(1) | H_a(1) | \varphi_a(1) \rangle = -\frac{1}{2} S_{ab}^2 \quad (11-113)$$

用同样方法可求得

$$\langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H_b(2) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle = -\frac{1}{2} S_{ab}^2 \quad (11-114)$$

如果用 A 表示 (11-112) 式中的最后一项积分, (通常称为交换积分。它和以前讲过的形式相同, 但过去的 $\frac{1}{r_{12}}$ 这里换成了 H') 即

$$A = \langle \varphi_a(2)\varphi_b(1) | H' | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \quad (11-115)$$

$$\begin{aligned} A &= \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) H' \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= -S_{ab} \int \frac{\varphi_a(1)\varphi_b(1)}{r_{b1}} d\tau_1 - S_{ab} \int \frac{\varphi_b(2)\varphi_a(2)}{r_{a2}} d\tau_2 \\ &\quad + \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_a(2)\varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 + \frac{S_{ab}}{R} \end{aligned} \quad (11-116)$$

(11-116) 式的第一第二项积分是大家已经熟悉的, 第三项是一个比较难求的双中心积分, 所谓双中心积分就是该积分的被积函数包含着以两个不同的核为原点的函数。如果包含以三个或四个不同的核为原点的函数就称为三中心和四中心积分。在海特勒-伦敦原始文章只是用了近似的方法求得了 (11-116) 式中的第三项积分, 后来苏格莱⁽²⁰⁾ 曾进行了正确的计算, 计算时不仅需要将被积函数和体积元用椭圆坐标表示, 且需要将 $\frac{1}{r_{12}}$ 用椭圆坐标展开, 这里就不详述, 读者可参阅斯莱脱的专著⁽¹⁰⁾ (在该书的表 3-1 中列出了计算上述积分的公式, 附录中有积分的求算, 对于双中心积分已有详细的研究和表格⁽²¹⁾ 唐敖庆等曾对三中心和四中心积分进行了研究⁽²²⁾)。

求出 A 以后就可得到

$$H_{12} = A - S_{ab}^2 \quad (11-117)$$

将 (11-110) 和 (11-117) 式代入 (11-101) 式就得到

$$W_1 = -1 + \frac{Q+A}{1+S_{ab}^2} \quad (11-118)$$

$$W_2 = -1 + \frac{Q-A}{1-S_{ab}^2} \quad (11-119)$$

从海特勒-伦敦法求得的结果为 $D_e = 3.20 \text{ eV}$ 。

$R_e = 0.80 \text{ \AA}$ 与实验值 $D_e = 4.745 \text{ eV}$ 和 $R_e = 0.74 \text{ \AA}$ 相比误差是很大的, 因为海特勒-伦敦的处理中键能主要是由交换积分 A 所决定的, 但正如过去在讨论氦原子问题时所指出过的“交换”并非一个真实的物理过程, 这充分说明选择变分函数的方法有待改进, 但所得的能量曲线的形状基本上和实验所得的能量曲线相符, 图 11-20 作出了相应于 W_1 (基态) 和 W_2 (排斥态) 的能量曲线。在海特勒-伦敦对 H_2 处理的基础上, 很多人对 H_2 进行了研究, 他们引进了各种物理概念来对变分函数加以改进, 表 11-5 列出了一些作者所用的变分函数和结果。

2. 双原子分子的价键 (V. B) 理论

双原子分子的价键理论是以海特勒-伦敦波函数 (11-104) 式为依据的, 它指出假如有两个原子轨道 φ_a 和 φ_b 互相重叠, 在此两个轨道上各有一个电子, 且电子的自旋配成了对, 也就是说构成了单态 $^1\Sigma$ 就可以形成共价键, 但是如果这二个原子轨道中的一个原子轨道 (或两个轨道同时) 已有了二个电子, 那末它们就不能构成共价键, 同时若 φ_a 和 φ_b 的重迭积分等于零 (对称性不一致) 也将不能成键, 因为这就使 (11-116) 式的前面二项等于零, 而这二项又正是对键稳定方面有贡献的项。因此在 S_{ab} 等于零的情况下, 三重态的能量就比单态来得低。

我们先来将 (11-104) 式写成斯莱脱行列式的形式, 若以 $1s_a(1)\alpha(1)$ 表示第一个电子在 a 原子的 $1s$ 轨道上, 且它的自旋是 α , $1s_b(2)\beta(2)$ 等都具有类似的意义, 则海特勒-伦敦波函数就可写成

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(1+S_{ab}^2)^{-1/2} \left\{ \begin{vmatrix} 1s_a(1)\alpha(1) & 1s_b(1)\beta(1) \\ 1s_a(2)\alpha(2) & 1s_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1s_a(1)\beta(1) & 1s_b(1)\alpha(1) \\ 1s_a(2)\beta(2) & 1s_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\} \\ & = (2+2S_{ab}^2)^{-1/2} \{ |1s_a \bar{1}s_b| - |\bar{1}s_a 1s_b| \} \end{aligned} \quad (11-120)$$

上式中我们应用了 (8-63) 式的表示记号, 显然在 (11-120) 式中在 a 原子上的电子与 b 原子上的电子自旋是成对的, 如果略去归一化因子, 则海特勒-伦敦的 H_2 波函数就可写成

$$\text{单态:} \quad |1s_a \bar{1}s_b| - |\bar{1}s_a 1s_b| \quad (11-121)$$

$$\text{三重态:} \quad \begin{cases} |1s_a 1s_b| \\ |1s_a \bar{1}s_b| + |\bar{1}s_a 1s_b| \\ |\bar{1}s_a \bar{1}s_b| \end{cases} \quad (11-122)$$

现在再来看 He_2 , 我们也可以用类似于 H_2 的斯莱脱行列式来表示 He_2 即

$$|1s_a \bar{1}s_a 1s_b \bar{1}s_b| \quad (11-123)$$

表 11-5 一些作者对氢分子计算的改进和结果

作 者	对波函数改进的出发点	变分函数 ϕ 或应用的轨道类型	参数的数目	计算所得 离解能
海特勒-伦敦		$e^{-r/a}$	0	3.14
王 守 竞 ⁽¹⁾	引进有效核电荷	$e^{-Z'r_0}$	1	3.76
罗 申 ⁽²⁾	考虑到极化作用	$e^{-r/a}(1+\alpha r_0 \cos \theta_0)$	1	3.34
罗 申	极化加有效核电荷	$e^{-Z'r_0}(1+\alpha Z'r_0 \cos \theta_0)$	2	4.102
葛龙-玛格 ⁽³⁾	极化加有效核电荷	$e^{-Z'r_0}$ (轨道放置在沿键轴的距离为 x 处)		
依 尔 ⁽⁴⁾	有效核电荷和极化	$e^{-Z'r_0-Z'r_0}$	2	4.04
缪勒-爱林 ⁽⁵⁾	极化加有效核电荷	$(e^{-Z'r_0-Z'r_0} + \lambda e^{-Z'r_0-Z'r_0})$	3	4.20
准恩鲍姆 ⁽⁶⁾	离子项加海-伦的波函数	$\phi = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)]$ $+ [\varphi_a(1) - \varphi_b(1)][\varphi_a(2) - \varphi_b(2)]$	1	3.21
		$= \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ $+ c\{\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)\}$	2	4.081
准恩鲍姆	离子项加有效核电荷		3	4.10
准恩鲍姆	离子项加有效核电荷再加离子函数			
黑许弗尔德-林诺 ⁽⁷⁾	极化作用		2	3.38
黑许弗尔德-林诺	离子项加有效核电荷	$\phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)[1 + \alpha Z^2(X_{a_1}X_{b_2}$ $+ Y_{a_1}Y_{b_2}) + \beta Z^2(Z_{a_1}Z_{b_2})]$ $+ \varphi_a(2)\varphi_b(1)[1 + \alpha Z^2(X_{a_2}X_{b_1}$ $+ Y_{a_2}Y_{b_1}) + \beta Z^2(Z_{a_2}Z_{b_1})]$ $+ \gamma[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)]$	3	3.52
黑许弗尔德-林诺	有效核电荷加极化作用		3	3.92
黑许弗尔德-林诺	有效核电荷加离子项加极化作用		4	4.25
利那-琼斯 ⁽⁸⁾ -波普尔		$\phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)[1 + \alpha Z^2 r_{a_1} r_{b_2}$ $\times \sin \theta_{a_1} \sin \theta_{b_2} \cos(\phi_1 - \phi_2)]$ $+ \varphi_a(2)\varphi_b(1)[1 + \alpha Z^2 r_{a_2} r_{b_1} \sin \theta_{a_2}$ $\times \sin \theta_{b_1} \cos(\phi_2 - \phi_1)]$ $+ \gamma[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)]$	3	4.16
弗罗斯脱-勃郎斯坦 ⁽⁹⁾	有效核电荷加 r_{12} 项 (实际上是 LCAO 的分子轨道加上 r_{12} 的项)	$\phi = [\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)]$ $\times [1 + \alpha r_{12}]$	2	4.10
詹姆斯-库立奇 ⁽¹⁰⁾	引进两个电子的椭圆坐标的和电子间距离 r_{12}	$\phi = e^{-\delta(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{m, n, j, k, p} C_{m, n, j, k, p}$ $\times [\mu_1^m \mu_2^n \nu_1^j \nu_2^k + \mu_1^m \mu_2^n \nu_1^j \nu_2^k] r_{12}^p$ (其中 m, n, j, k 和 p 是正整数, δ 和 $C_{m, n, j, k, p}$ 是变分参数)	5	4.5289
詹姆斯-库立奇			11	4.7043
詹姆斯-库立奇			13	4.7198
克罗默-罗尔 ⁽¹¹⁾ 实验值		具有 100 项的变分函数		4.7467 4.7466

附注: (1) S. C. Wang, *Phys. Rev.*, **31**, 579 (1928). (2) N. Rosen, *Phys. Rev.*, **38**, 2099 (1931). (3) E. F. Gurnee and J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **18**, 142 (1950). (4) T. Inui, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **20**, 770 (1938); **23**, 992 (1941). (5) C. R. Mueller and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1495 (1951). (6) S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.*, **1**, 593 (1933). (7) J. O. Hirschfelder and J. W. Linnett, *J. Chem. Phys.*, **18**, 130 (1950). (8) J. Leonard-Jones and J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. A*, **210**, 190 (1951). (9) A. A. Frost and Braunstein, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1133 (1951). (10) H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, **1**, 825 (1933). (11) W. Kolos and C. G. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960).

在 He_2 的价键理论的波函数中, 每个电子都已成对, 因此两个 He 原子不能成键。

对于 Li_2 来说, 因为 Li 基态的电子组态为 $1s^2 2s$ 其中的 $1s$ 电子在内层, 所以只有外层的 $2s$ 电子参加成键作用。内层的 $1s$ 电子的波函数将如 He_2 的波函数 (11-123) 式一样, 而成键的 $2s$ 电子则将如海—伦的 H_2 的波函数 (11-121) 式, 但是由于电子的不可区分性, 因此对于 Li 中的每个电子都有进入各个轨道的可能, 所以 Li_2 的基态波函数将是 6×6 阶的斯莱脱行列式, 即

$$|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b} 2s_a \overline{2s_b}| - |1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b} 2s_b \overline{2s_a}| \quad (11-124)$$

有时我们也可将上式写成

$$|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b} \widehat{2s_a 2s_b}| \quad (11-125)$$

其中的短曲线表示原子轨道 $2s_a$ 和 $2s_b$ 间配对而成键。有时为了简便起见还可以将 Li_2 的基态波函数写成

$$|2s_a \overline{2s_b}| - |\overline{2s_a} 2s_b| \quad (11-126)$$

对于 N_2 分子的情况就较复杂。因为 N 基态的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^3$, 基态是 $^4S_{3/2}$ 三个 p 轨道各有一个电子。而 N_2 的路易斯结构为: $\text{N} \equiv \text{N}$: 即两个 $2p_x$ 电子, 两个 $2p_y$ 电子和两个 $2p_z$ 电子形成了叁键。怎样将这样的结构用价键理论来描述呢? 因为 N_2 中有三对成键轨道, 每个轨道中的二个电子的自旋都是相反的, 因此对于每个成键轨道来说, 都有二种不同的方法使其中的电子自旋相反, 所以就有 $2^3 = 8$ 个可能的斯莱脱行列式 (如果有 n 个键就需 2^n 个行列式来描写)。正如上而谈到的 Li_2 那样, N_2 中的 $1s$ 和 $2s$ 电子也要写在行列式里面, 例如

$$D_1 = |1s_a \overline{1s_a} 2s_a \overline{2s_a} 1s_b \overline{1s_b} 2s_b \overline{2s_b} 2p_{x_a} \overline{2p_{x_b}} 2p_{y_a} \overline{2p_{y_b}} 2p_{z_a} \overline{2p_{z_b}}| \quad (11-127)$$

当然在这 8 个行列式中头上的 8 列是不变化的, 为了简便起见我们将不把前面的 8 列写在行列式中。先来看 σ 键的波函数, 它应该是

$$|p_{z_a} \overline{p_{z_b}}| - |\overline{p_{z_a}} p_{z_b}| \quad (11-128)$$

即 p_z 轨道和 $\overline{p_z}$ 轨道沿着 z 轴相互靠拢而形成的键。 π_x 键的波函数为

$$|p_{x_a} \overline{p_{x_b}}| - |\overline{p_{x_a}} p_{x_b}| \quad (11-129)$$

而 π_y 的波函数则为

$$|p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| - |\overline{p_{y_a}} p_{y_b}| \quad (11-130)$$

所以整个分子的波函数就可写成

$$(|p_{z_a} \overline{p_{z_b}}| - |\overline{p_{z_a}} p_{z_b}|)(|p_{x_a} \overline{p_{x_b}}| - |\overline{p_{x_a}} p_{x_b}|)(|p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| - |\overline{p_{y_a}} p_{y_b}|) \quad (11-131)$$

因为 (11-131) 式没有考虑轨道间的电子交换 (例如, p_x 和 p_y 原子轨道间的交换), 为此必须用 6×6 阶的行列式来描述, 我们可以不必考虑到 (11-131) 式中的各个因子是行列式, 而将它们进行连乘, 然后把每个乘积都作为一个行列式, 这样就得到

$$\begin{aligned} & \{ |p_{z_a} \overline{p_{z_b}} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| - |\overline{p_{z_a}} p_{z_b} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| - |p_{z_a} \overline{p_{z_b}} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| \\ & - |p_{z_a} \overline{p_{z_b}} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| + |\overline{p_{z_a}} p_{z_b} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| + |\overline{p_{z_a}} p_{z_b} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| \\ & + |p_{z_a} \overline{p_{z_b}} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| - |\overline{p_{z_a}} p_{z_b} p_{x_a} \overline{p_{x_b}} p_{y_a} \overline{p_{y_b}}| \} \quad (11-132) \end{aligned}$$

若将 (11-132) 式中任何成键轨道的一对电子的自旋加以交换则 (11-132) 式就改变符号, 不仅 N_2 的波函数可以用上述方法来求, 其它分子的波函数也可用类似的方法求得, (11-132) 式可

以写成

$$|\widehat{p_{z_a} p_{z_b}} \widehat{p_{x_a} p_{x_b}} \widehat{p_{y_a} p_{y_b}}| \quad (11-133)$$

对于 O_2 , 我们可以把它的波函数写成

$$|\widehat{p_{x_a} p_{x_b} p_{x_b} p_{x_b}} \widehat{p_{z_a} p_{z_b}} \widehat{p_{y_a} p_{y_b}}| \quad (11-134)$$

因为氧原子的 $2p$ 壳层有四个电子, 所以其中只有二个未成对的电子能够成键, 我们预料 $p_{x_a} p_{x_b}$ 是 σ 键而 $\widehat{p_{y_a} p_{y_b}}$ 是 π 键, 也就是 a 原子和 b 原子沿 z 轴靠拢形成了一个 σ 键和一个 π 键。对于异核双原子分子 HF , 我们可以认为只有氟的 $2p\sigma$ 电子和氢的 $1s$ 电子形成一个单键, 因此这个键的波函数为

$$\psi_{\text{共价}} = (2+2s^2)^{-1/2} \{ |1s_H \overline{2p\sigma_F}| - |\overline{1s_H} 2p\sigma_F| \} \quad (11-135)$$

上式中 ψ 的下标表明形成的是共价键, 然而由于氟原子的高的负电性, 使人们有一定的理由认为 HF 中的键有一定的离子结构成分, 我们可以将 HF 中的离子结构的价键波函数写成

$$\psi_{\text{离子}} = |2p\sigma_F \overline{2p\sigma_F}| \quad (11-136)$$

因此成键电子的波函数可以写成

$$\Psi = c_1 \psi_{\text{共价}} + c_2 \psi_{\text{离子}} \quad (11-137)$$

变分参数 c_1 和 c_2 的值可以通过变分法来求得。如果是 $NaCl$ 分子, 则 (11-137) 式中的 $c_2 \gg c_1$, 也许有人认为 $NaCl$ 会离解成 Na^+ 和 Cl^- 离子, 但这是不正确的, 由于 Na 的电离势是 5.1eV , Cl 的电子亲合势是 3.6eV , 所以在气相中, 离解的中性基态原子 $Na+Cl$ 比离解的基态离子较为稳定(在水溶液中的情况就不同, 由于水化能的缘故, 离解的离子甚至比 $NaCl$ 还稳定)如果将 Na 和 Cl 原子的核慢慢地分开, 一个 $NaCl$ 分子就离解为中性原子, 也就是说当 R 从 R_0 开始增大时, (11-137) 式中两个参数的比即 c_2/c_1 就减小, 当 $R=\infty$ 时, $c_2/c_1=0$, 在 R 具有中间值时, 离子间的库仑引力将大于电离势和电子亲合势的差 1.5eV , 因此分子将主要是离子型, 但当 R 值很大时, 离子间的库仑引力将小于 1.5eV , 所以分子主要是共价型。然而如果将两个原子的核很快分开, 电子将来不及作相应于上述离子型变为共价型波函数这样的调整, 所以二个电子都将随氯原子核而去, 分子就离解为离子。其他碱金属的卤化物情况也与此相同, 在 $CsCl$ 和 CsF 中, 因为 Cs 的电离势为 3.9eV , 所以离解的中性基态原子仍比离解的基态离子来得稳定。

3. 双原子分子的价键理论和分子轨道理论的比较

(1) 两种理论对 H_2 基态处理的比较

从上述讨论中得知对于价键理论 H_2 的基态的未归一化波函数为

$$\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (11-138)$$

如果用简单的分子轨道理论即 LCAO 法, 则 H_2 的基态的未归一化波函数为

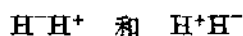
$$[\varphi_a(1) + \varphi_b(1)][\varphi_a(2) + \varphi_b(2)] \quad (11-139)$$

将 (11-139) 式展开就可写成

$$\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) \quad (11-140)$$

在最简单的处理中, 可以将 φ 取作 $1s$ 原子轨道所以上式的后面二项就等于 (11-138) 式。(11-140) 式的物理意义是什么呢? (11-140) 式的头上两项分别表示电子 1 和电子 2 都集积在

a 原子上和都集积在 b 原子上的同一原子轨道上, 也就是说它们是离子项。它们描述了相应于下列的化学结构, 即离子型结构



后面的两项则表示电子 1 和电子 2 分别在 a 原子和 b 原子上, 因此它们相应于共价项, 所以描述的是共价型结构。在(11-140)式中显然离子项和共价项有着同样的比例, 也就是说 H_2 离解成二个中性 H 原子和离解成一个 H^+ 和一个 H^- 的可能性是相同的, 可是实际上氢分子是离解成二个中性 H 原子的, 因此(11-140)式显然不符真实情况。将(11-138)式和(11-140)式进行比较, 可以明显地看出(11-138)式只具有共价项, 即它完全忽略了离子项。但是不论是海特勒-伦敦的波函数还是简单分子轨道理论得到的结果与实验结果相比差距都很大(见前面的表 11-4 和 11-5) 因此对于这两个波函数本身加以比较是没有多大意义的, 不过如果在海特勒-伦敦波函数的基础上加上适当的离子项, 也就是说我们考虑到当核间距较小时, 二个电子也有可能处于同一原子轨道上, 则可选择下列变分函数

$$\phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + k[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad (11-141)$$

也就是表 11-5 中的淮恩鲍姆的波函数, 显然它得到了较好的结果。

如果将类似于表 11-4 中考虑到组态相互作用的分子轨道的波函数展开就得到

$$\begin{aligned} \phi &= \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) + c\sigma_u^* 1s(1)\sigma_u^* 1s(2) \\ &= (\varphi_a(1) + \varphi_b(1))(\varphi_a(2) + \varphi_b(2)) + c(\varphi_a(1) - \varphi_b(1))(\varphi_a(2) - \varphi_b(2)) \end{aligned} \quad (11-142)$$

由于上述波函数并未归一化, 因此可以将各项乘上常数 $\frac{1}{1-c}$, 并将(11-142)式各项重新排列就得到

$$\phi = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \frac{1+c}{1-c}[\varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2)] \quad (11-143)$$

显然令 $\frac{1+c}{1-c} = k$, (11-143)式就等于(11-141)式。这说明从分子轨道理论出发加以一定的改进(组态相互作用)就可得到与海特勒-伦敦波函数加上离子项所得到的波函数相同。

(2) 价键理论和分子轨道理论比较

在过去很长一段时间里, 对于分子轨道和价键理论何者较好的问题发生了许多争论, 究竟哪一个方法比较好呢? 事实上这两种都是比较粗糙的近似方法, 我们无法对它们的优劣加以绝对比较, 而且从上面讲到的对 H_2 的处理中可以看出, 这两种方法各自经过一定的改进后, 所得的结果是接近的, 不过这两种方法还是有一定区别的。简单的 LCAO 分子轨道波函数中没有考虑电子相关, 因此从(11-139)式中可以看出如果 1 个电子在 φ_a , 另一个电子可能在 φ_a , 同样也可能在 φ_b , 但是价键理论却正好相反, 它过于强调了电子相关, 根据海特勒-伦敦的波函数, 如果一个电子在 φ_a , 另一个电子就一定在 φ_b , 因此它丝毫也没有表示出二个电子同在一个原子上的可能性, 所以二者都需要改进, 在分子轨道理论中电子相关问题是引入组态相互作用来解决的, 在价键理论中则由引入离子项来解决过分强调电子相关的问题。

另外价键理论中的单电子函数是原子轨道, 而在分子轨道理论中单电子函数却是分子轨道, 除此以外, 对于全充满原子壳层, 两个理论使用的简单波函数是等同的。例如, 对于 He_2 基

态的电子组态为 $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$ 所以分子轨道理论描述的 He_2 的波函数为

$$\psi(MO) = |(\sigma_g 1s)(\bar{\sigma}_g 1s)(\sigma_u 1s)(\bar{\sigma}_u 1s)| \quad (11-144)$$

显然只要将(11-144)式展开就能得到(11-123)式,从而证实了以上的结论。值得指出的是目前关于化学键理论的大部分工作是以分子轨道理论为基础的,其主要原因是因为分子轨道理论的数学处理比较简单,而且容易编制电子计算机程序,价键理论则不同,它在数学上的处理是相当复杂的,不过简单的价键理论在 R 较大时常常比简单的分子轨道理论的结果来得可靠一些,因为简单分子轨道理论过分强调了离子态,而这在 R 较大时是几乎不可能存在的。最后还必须指出,当我们扩大使用组态相互作用的方法,以及使用包括 13 项甚至 100 项的函数作为变分函数时我们可以得到 He_2 的精确的能量值,可是象詹姆士-库立奇所选用的这一类波函数根本分不出它是分子轨道法还是价键理论法的波函数。因此现代的电子计算机已经可以使我们达到能够精确求解小分子的薛定谔方程的地步,这些精确计算充分说明了量子力学的基本方程是可以用来研究化学体系的,但是波函数的问题则仍然没有解决,因为这些精确计算所应用的波函数并没有告诉我们有关化学键的新的情况,因此还有待于量子化学家们去努力地加以解决。

五、双原子分子的自洽场波函数

在第九章中讨论过的自洽场法也可以用来处理双原子和多原子分子,以求得准确的自洽场波函数,这是近二十年来量子化学中的一个很重要的发展,因此我们将简略地加以介绍,由于开壳层体系的结果更为繁复⁽²³⁾,所以我们将只限于讨论闭壳层体系。

1. 闭壳层体系的能量表示式

如果一个分子是由 $2n$ 个电子所构成的,我们就可以将 $2n$ 个轨道函数和自旋函数(α 或 β)的乘积所得到的电子完全波函数所组成的斯莱脱行列式来表示分子的波函数,即

$$\psi = |\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots\psi_n(2n)\beta(2n)| \quad (11-145)$$

我们把 ψ 写成类似(8-60)式的形式

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \sum_P (-1)^P P \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots\psi_n(2n)\beta(2n) \} \quad (11-146)$$

现在来求能量的期望值 $\langle \psi | H | \psi \rangle$, 我们把 H 分离为单电子和双电子部分,即

$$H = H_1 + H_2 \quad (11-147)$$

上式中

$$H_1 = \sum_P H^*(P) \quad H_2 = \sum_q \sum_{P \neq q} r_{Pq}^{-1} \quad (11-148)$$

其中

$$H^*(P) = -\frac{1}{2} \nabla_P^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{PA}} \quad (11-149)$$

即 H^* 为电子 P 的动能算符和电子 P 与核的吸引项所组成(注意: 这里的哈密顿算符中没有列入核与核的排斥能,有些书上则把它列入在内),将(11-147)式代入能量期望值 $\langle \psi | H | \psi \rangle$, 就可使电子能量分离为单电子和双电子部分,即

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_1 | \psi \rangle + \langle \psi | H_2 | \psi \rangle \quad (11-150)$$

因为电子是不可区分的, 且各个电子在 ψ 中处于同等的地位, 因此 $2n$ 个电子 (即不同的 P) 的期望值必须相同, 所以只需考虑 $H^*(1)$, 求出 $\langle \psi | H^*(1) | \psi \rangle$ 后再乘上 $2n$ 就可求得 $\langle \psi | H_1 | \psi \rangle$ 即

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = \sum_{P=1}^{2n} \langle \psi | H^*(1) | \psi \rangle = 2n \langle \psi | H^*(1) | \psi \rangle \quad (11-151)$$

将(11-146)式代入就得到

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= [(2n-1)!]^{-1} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \times \int \cdots \int P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} H^*(1) \\ &\quad \times P' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad (11-152)$$

通过对电子 2, 3, ..., $2n$ 的空间坐标和自旋坐标的积分, 可以去掉双重展开中 $P \neq P'$ 的所有项, 由于轨道的正交性, 与全部电子相关联的空间和自旋函数, 在乘积 $P\{\}$ 和 $P'\{\}$ 中必须匹配, 否则积分将等于零, 若数 1, 2, ..., $2n$ 中的任一置换, 则将得到除一个符号以外其余 $(2n-1)$ 个的符号都不变的结果, 这时, 由于两个 P 而重复改变一个符号, 所以最后的符号仍旧不变, 因此只有 $P=P'$ 的项存在, (11-152) 式可写为

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= [(2n-1)!]^{-1} \sum_P \int \cdots \int P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} \\ &\quad \times H^*(1) P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} d\tau_1 \cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad (11-153)$$

因为 $H^*(1)$ 只对电子 1 有关, 因此(11-153)式中每一项对电子 2, 3, 4, ..., $2n$ 积分都得到 1, 由于 H^* 与自旋也无关, 所以对自旋坐标积分也得到 1, 所以

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_u \quad (11-154)$$

上式中 H_u 是对应于分子轨道的单电子实哈密顿函数的期望值, 即

$$H_u = \int \psi_i(1)^* H^*(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (11-155)$$

(11-154) 式中的 2 是因为每个分子轨道 ψ_i 中都有二个电子的缘故, 现在再来求 $\langle \psi | H_2 | \psi \rangle$, 其计算方法与上述相同, 因为总共有 $2n$ 个电子, 相互作用的 2 个电子共有 c_{2n}^2 个组合形式, 所以就有 $\frac{1}{2}(2n)(2n-1)$ 个电子——电子排斥能的项, 由于电子的不可区分性, 每一项的贡献都是相同的, 所以

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2}(2n)(2n-1) \langle \psi | r_{12}^{-1} | \psi \rangle = \frac{1}{2} [(2n-2)!]^{-1} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \\ &\quad \times \int \cdots \int P \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} r_{12}^{-1} \\ &\quad \times P' \{ \psi_1(1) \alpha(1) \psi_1(2) \beta(2) \cdots \} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad (11-156)$$

因为只有在进行置换 P 和 P' 以后除电子 1 和 2 以外其他完全相同的项才不为零, 所有其他的项由于波函数的正交性都将使(11-156)式等于零, 对于各个置换 P 存在下列两种可能性:

(1) 当 P' 和 P 完全相同

这时除电子 1 和 2 的轨道以外其它的电子轨道和自旋轨道都可分别积分, 因为共有 $(2n-2)!$ 个置换, 就可得到因子 $(2n-2)!$ 这就可与(11-156)式中的因子 $[(2n-2)!]^{1/2}$ 相抵

消, 如果电子 1 和 2 指定为不同的空间分子轨道, 两者都可能具有 α 或 β 自旋, 因此就有以下四种贡献

$$\begin{aligned} \psi_i(1) & \begin{cases} \alpha(1) \\ \beta(1) \end{cases} \begin{cases} \psi_j(2) \alpha(2) \\ \psi_j(2) \beta(2) \end{cases} \\ \psi_j(2) & \begin{cases} \alpha(2) \\ \beta(2) \end{cases} \begin{cases} \psi_i(1) \beta(1) \psi_j(2) \alpha(2) \\ \psi_i(1) \beta(1) \psi_j(2) \beta(2) \end{cases} \end{aligned}$$

其中每一项贡献等于 $\frac{1}{2} J_{ij}$, 总的贡献为 $2J_{ij}$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11-157)$$

如果电子 1 和 2 指明为相同的分子轨道 ψ_i , 则它们必须具有相反的自旋, 否则将不符合保里原理, 即

$$\psi_i \begin{cases} \alpha(1) \\ \beta(2) \end{cases} \quad \text{或} \quad \psi_i \begin{cases} \alpha(2) \\ \beta(1) \end{cases}$$

所以贡献只有二项 $\frac{1}{2} J_{ii}$, 即 J_{ii} 于是当 $P' = P$ 时总贡献为

$$2 \sum_i \sum_{j(i \neq i)} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \quad (11-158)$$

(2) 当交换电子 1 和 2 时, P' 和 P 不同

对于指定电子 1 和电子 2 为不同空间分子轨道 ψ_i 和 ψ_j 时则可以有以下四种可能性,

P	P'
$\psi_i(1) \alpha(1) \psi_j(2) \alpha(2)$	$\psi_j(1) \alpha(1) \psi_i(2) \alpha(2)$
$\psi_i(1) \alpha(1) \psi_j(2) \beta(2)$	$\psi_j(1) \beta(1) \psi_i(2) \alpha(2)$
$\psi_i(1) \beta(1) \psi_j(2) \alpha(2)$	$\psi_j(1) \alpha(1) \psi_i(2) \beta(2)$
$\psi_i(1) \beta(1) \psi_j(2) \beta(2)$	$\psi_j(1) \beta(1) \psi_i(2) \beta(2)$

对上述这些项中的自旋坐标进行积分时, 第二第三项就等于零, 而第一和第四项的贡献则等于

$$-\frac{1}{2} K_{ij} \quad (11-159)$$

其中

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11-160)$$

因为 P 和 P' 的字称是不相同的, 所以 P' 可由 P 进行一次单独的交换而得到, 因此 $(-1)^P (-1)^{P'} = -1$ 若电子 1 和 2 指明为相同的空间轨道, 则它们的自旋必须不同, 当对自旋坐标求积时就等于零, 将(11-154), (11-158)和(11-159)式收集在一起就得到

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j(i \neq i)} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11-161)$$

因为 $J_{ii} = K_{ii}$ 所以就可以将 K_{ii} 并到 K_{ij} 中去而将求和号中 $j \neq i$ 的限制去消, 这样(11-161)式就可写成

$$\varepsilon = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11-162)$$

若将下式定义为单电子轨道能量, 即

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j \{2J_{ij} - K_{ij}\} \quad (11-163)$$

实际上这是 ψ_i 中的一个电子与核及其余 $2n-1$ 个电子的相互作用能, 假定电离时其余 $2n-1$ 个电子都没有变化, 我们就可把 $-\epsilon_i$ 看作是 ψ_i 中一个电子的电离势, 通常称为库普曼电离势⁽²⁴⁾应用 (11-163) 式就可将 (11-162) 式写成

$$E = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11-164)$$

2. 分子轨道的哈崔-福克方程和罗申方程

当我们导出了电子的能量表示式后, 接着的问题就是将变分原理应用于 (11-146) 式, 求得能量 (11-162) 式为极小的条件, 并应用这个条件以确定最优分子轨道。按照变分原理若调整 (11-146) 式的近似波函数以降低能量, 就将使此近似波函数逼近分子的波动方程的正确解, 因此通过变化行列式中全部有贡献的单电子函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, 直至能量达到最小值, 就可得到最优分子轨道, 这种轨道称为自洽的或哈崔-福克分子轨道。因此核心的问题是给出 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ 定态值的轨道。

考虑某一个特殊的 ψ_i , 设它的变化为 $\psi_i + \delta\psi_i$, 并总是满足正交条件 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$ (这是限制条件) 对于由 (11-162) 式所给出的能量 E 的一级变分应该使 $\delta E = 0$, 但是由于有限制条件所以这类变分问题在数学上要用不定乘因子 (拉格拉乘因子) 方法的变分运算来处理, 这就需要对以下函数取极小,

$$G = E - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (11-165)$$

上式第一第二项就是 (11-162) 式的能量表示式, 最后一项的 ϵ_{ij} 是待定常数, 右端最后一项中的 2 是为了方便才引进的。函数 G 的定态点是使 G 的变分 δG 在一项近似下为零, 即

$$\delta G = 0 \quad (11-166)$$

我们将不再进行详细的推导而只将其具体结果列在下面,

(i) 由于总哈密顿函数 H 的厄米特性, 因此矩阵 ϵ 将是厄米矩阵, 即

$$\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^* \quad (11-167)$$

(ii) 满足 ψ_i 的微分方程为

$$F(1)\psi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j(1) \quad i=1, 2, \dots, n, \quad (11-168)$$

其中

$$F(1) = H^*(1) + \sum_j (2J_j(1) - K_j(1)) \quad (11-169)$$

此处 F 可看作电子在分子环境中的有效单电子的哈密顿函数, 它的各项的简单物理意义为: H^* 是运动于纯核场中的单个电子的哈密顿量, $J_i (=K_i)$ 是占据同一分子轨道的另一电子产生的势能, 同理 $2J_j$ (其中 $j \neq i$) 是轨道 ψ_j 中的二个电子的平均静电势, 即

$$J_j(1)\psi_i(1) = \psi_i(1) \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (11-170)$$

K_j 则无简单的物理意义, 它来源于总波函数的反对称效应产生的自旋平行电子间的相关作

用,它可以表示为

$$K_j(1)\psi_i(1) = \left[\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad (11-171)$$

(iii) 因为 ε_{ij} 构成厄米矩阵,因此一定存在着一个 U 矩阵,使 ε_{ij} 矩阵对角化,也就是除非 $i=j$, 否则所有的 $\varepsilon_{ij}=0$, 应用这样的变换, (11-169) 式可以化为类似于标准本征值问题的形式即

$$F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad i=1, \dots, n \quad (11-172)$$

这些方程通常称为分子的哈崔-福克方程,它表明最优分子轨道是哈崔-福克哈密顿算符 F 的全部本征函数, F 是用这些轨道通过库仑算符 J_j 和交换算符 K_j 逐一定义的,求解哈崔-福克方程就和以前在多电子原子中讲到的自洽场法类似,先假设一组试探解, ψ'_1, ψ'_2, \dots , 然后由它们来计算库仑算符和交换算符,从而可以由 (11-172) 式进行哈崔-福克的哈密顿算符的第一轮计算,然后再用此算符的本征函数 $\psi''_1, \psi''_2, \dots$ 再组成第二组试探函数全部手续一直进行到轨道不再变化为止,哈崔-福克的哈密顿算符的本征值的通式为

$$\varepsilon_i = H_{ii}^0 + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11-173)$$

它恰好与轨道 ψ_i 中单个电子的能量 (11-163) 式相联系,因此称为轨道能量。

1951 年罗申⁽²⁵⁾ 提出了将空间轨道展开成一个完全集合的基函数的线性组合(实际上就是 LCAO 法),即

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (11-174)$$

将 (11-174) 式代入 (11-172) 式就得到

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} F\varphi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (11-175)$$

将上式两边乘上 φ_j^* 并积分就可得到

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (F_{j\mu} - \varepsilon_i S_{j\mu}) = 0 \quad j=1, 2, 3, \dots \quad (11-176)$$

其中

$$F_{j\mu} = \langle \varphi_j | F | \varphi_{\mu} \rangle, \quad S_{j\mu} = \langle \varphi_j | \varphi_{\mu} \rangle \quad (11-177)$$

方程 (11-176) 式是一组未知数 $c_{\mu i}$ 的联立线性齐次方程,如果要有非零解,就必须使

$$|F_{j\mu} - \varepsilon_i S_{j\mu}| = 0 \quad (11-178)$$

从这个久期方程的根就可得到轨道能量, (11-176) 式就称为罗申方程,由于 $F_{j\mu}$ 积分依赖于轨道 ψ_i , 而 ψ_i 又依赖于 $c_{\mu i}$, 因此我们就可以象上述求解哈崔-福克方程那样来求解罗申方程,先以 (11-174) 式的形式将基函数加以线性组合,然后按 (11-177) 式算出矩阵元,再根据久期方程求出一组 ε_i , 并用这些 ε_i 来解出 (11-176) 式,就可得到一系列改进的系数 $c_{\mu i}$, 这样又可得到一组改进了的分子轨道,然后再按 (11-177) 式计算矩阵元,并用与上述相同的手续进行第二轮循环,将此全部手续一直进行到进一步迭代时(即从这一轮到下一轮循环)分子轨道的系数(在一定范围内)和能量不再变化为止。

我们现在再来讨论一下应该怎样选择基函数的问题,通常每个分子轨道都可写作以各个原子为中心的单电子函数(即原子轨道)的线性组合,对于双原子分子最常用的原子轨道,就是斯莱脱轨道[见 (9-58) 式]。对于一个完全集合的原子轨道基函数必须应用无数个斯莱脱轨道,

但是如果选择得恰当真实的哈崔-福克波函数可以用合理的少数斯莱脱轨道来逼近它。在分子的自洽场计算中通常我们遇到三种类型的基集合。

(i) 极小基集合: 由体系的每个原子的价壳层和内层的原子轨道组成。例如:

$$\begin{aligned} & \text{H}; \quad 1s \\ & \text{C, N, O, F}; \quad 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z \end{aligned}$$

(ii) 扩张基集合: 相当子在极小基集合上再加入任意数目的每个原子价壳层外的原子轨道。

(iii) 价基集合: 只由体系的每一原子的价壳层轨道所组成。例如, LiH 的价基集合是 Li 的 $2s, 2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ 等原子轨道, 如果加上 H 的 $1s$ 轨道再加上 Li 的 $1s$ 轨道就可使价基集合成为极小基集合, 若再加上锂的 $3s, 3p, 3d, \dots$ 和氢的 $2s, 2p, 3s \dots$ 等轨道就得到了一个扩张基集合。

通常我们常常应用到自洽场波函数和哈崔-福克波函数这二个名称。自洽场波函数是用来称呼基集合选择得比较少并且不足以得到正确的哈崔-福克波函数的那种由罗申方程迭代解而得到的函数, 而由自旋-轨道(即完全波函数)的斯莱脱行列式所描述的最佳波函数才是唯一的真实哈崔-福克自洽场波函数。某些扩张基集合的计算, 由于我们认为它们已非常接近真实哈崔-福克波函数, 因此常称为“近似哈崔-福克波函数”或者不严格地称为“哈崔-福克波函数”。

雷息⁽²⁰⁾应用极小基集合计算了一些双原子分子的自洽场波函数。

例如 Li_2 的基态的自洽场分子轨道 [Li_2 的分子轨道组态为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$] 在 $R=R_e$ 处为:

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 0.706(1s_a + 1s_b) + 0.009(2s_{1a} + 2s_{1b}) + 0.0003(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \\ 1\sigma_u &= 0.709(1s_a + 1s_b) + 0.021(2s_{1a} - 2s_{1b}) + 0.003(2p\sigma_a - 2p\sigma_b) \\ 2\sigma_g &= -0.059(1s_a + 1s_b) + 0.523(2s_{1a} + 2s_{1b}) + 0.114(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \end{aligned} \quad (11-179)$$

(11-179)式中的原子轨道除 $2s_{1\perp}$ 以外都是斯莱脱轨道。一个斯莱脱型的 $2s$ 原子轨道是没有径向节点并且不与 $1s$ 斯莱脱轨道正交的, 但是哈崔-福克 $2s$ 原子轨道是有一个节点的 ($n-l-1=1$) 并且与 $1s$ 原子轨道正交, 我们可以用同一个原子的已经归一化的 $1s$ 和 $2s$ 的斯莱脱轨道的线性组合来构成一个具有一定数目节点的正交化的 $2s$ 轨道(应用希密脱法)即

$$2s_{1\perp} = (1 - S^2)^{-1/2}(2s - S \cdot 1s) \quad (11-180)$$

其中 S 是重叠积分 $\langle 1s | 2s \rangle$ 雷息是用非正交的 $2s$ 斯莱脱轨道, 但是正交化了的 $2s_{1\perp}$ 函数比 $2s$ 原子轨道的表示来得好, 因此这里用了 $2s_{1\perp}$ 。这使得 $1s$ 和 $2s$ 轨道的系数发生了改变, 但真实的轨道当然是不会改变的。这里的 $2p\sigma$ 原子轨道是指的 $2p_z$ 轨道, 而 (11-179) 式中各轨道的合适轨道指数为: $\zeta_{1s}=2.689$, $\zeta_{2s}=0.634$, $\zeta_{2p\sigma}=0.671$ 。因为用了 6 个原子轨道作为基函数, 因此从罗申方程就可得到近似的 L_2 基态的 6 个分子轨道; 其中只有 3 个被电子占有[即 (11-179) 式], 这里没有列出的另外 3 个可以在雷息的文章中找到。

如果将 (11-179) 式和以前讲过的简单分子轨道

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= \sigma_g 1s = 2^{-1/2}(1s_a + 1s_b) \\ 1\sigma_u &= \sigma_u^* 1s = 2^{-1/2}(1s_a - 1s_b) \end{aligned} \quad (11-181)$$

$$2\sigma_g = \sigma_g 2s = 2^{-1/2}(2s_a + 2s_b)$$

加以比较就可发现简单分子轨道作为最小基集合自洽场分子轨道的一级近似是合理的, 这一点对 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 两个分子轨道是很明显的, 但分子轨道 $2\sigma_g$ 则主要应该是 $2s$ 原子轨道加上 $2p\sigma$ 原子轨道。

在以前讨论 H_2^+ 和 H_2 中我们曾经看到同一原子的不同原子轨道的混合(即杂化)对分子波函数的改进是有作用的, 从自洽场的计算中表明, 所有的分子轨道都具有一定范围的杂化, 因此任何双原子分子的 σ 分子轨道都是分离原子的原子轨道 $1s, 2s, 2p\sigma, 3s, 3p\sigma, 3d\sigma \dots$ 等的线性组合, 华尔⁽²⁷⁾曾作出了从 H_2 到 F_2 的近似哈崔-福克分子轨道的电子密度界面图, 图 11-21 是 H_2 和 Li_2 基态的这种图形。

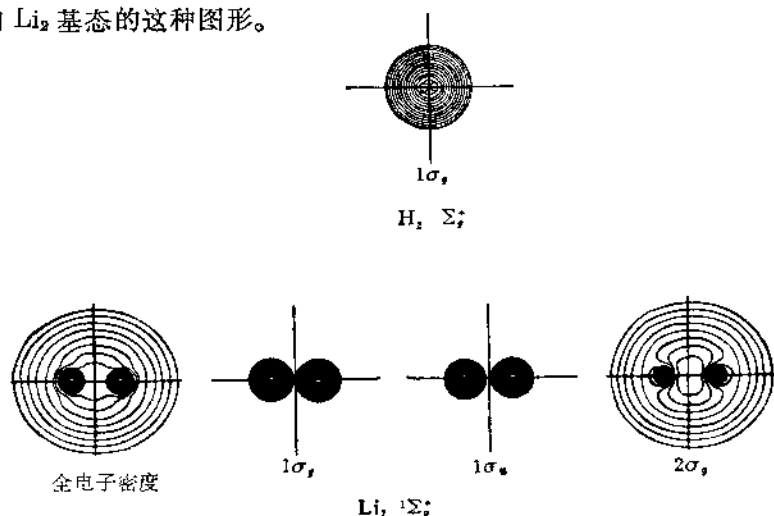


图 11-21 H_2 和 Li_2 基态的哈崔-福克分子轨道的电子等密度面

近年来从自洽场波函数的研究中可以总结出以下两点:

(i) 虽然哈崔-福克波函数只是对真实波函数的一种近似, 但是自哈崔-福克波函数可以得到比较好的近似电子概率密度 $\rho(x, y, z)$ 这可以从下列事实获得证明: 因为一个只包含单电子算符的分子性质(如偶极矩)可以表示成一个包含 ρ 的积分, 因此这些性质都可以从这个包含 ρ 的积分来进行计算(ρ 通过近似波函数求得), 计算的结果表明计算值和实验值基本一致, 例如 LiH 计算值是 6.00D (狄拜), 而实验值是 5.8D , NaCl 的计算值是 9.18D , 实验值是 9.02D 。

(ii) 由哈崔-福克波函数进行计算分子的离解能时, 不能得到较好的数值, 例如对于 N_2 的扩张基态集合计算所得 $D_0 = 5.3\text{eV}$, 但实验值却为 9.9eV 。对于 F_2 , 计算的 $D_0 = -1.4\text{eV}$, 实验值是 1.65 , 由此可见哈崔-福克波函数的计算结果表明离解状态的原子比氟分子更为稳定, 这就又暴露了哈崔-福克波函数的另一个缺点, 即当 R 增大时能量将趋近于一个错误的极限值。为了克服上述哈崔-福克波函数的缺点, 必须引入组态相互作用, 因此近年来又发展了一种多组态自洽场法(MCSCF), 华尔和达斯⁽²⁸⁾等人提出了一种近似计算双原子分子 D_0 的 MCSCF 法, 他们称为最优价组态(OVC)法, 应用这种方法对一些双原子分子的偶极矩进行计算时就可以得到和实验值很一致的结果。

习 题

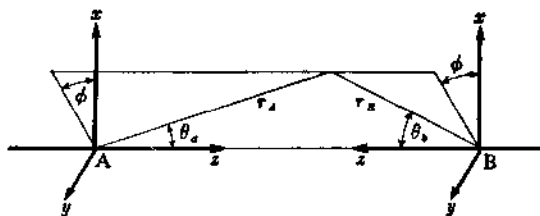
1. 试证明 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_b - \varphi_a)$ 与 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a - \varphi_b)$ 一样都是 H_2^+ 的反键轨道。

2. 根据椭圆坐标 μ, ν 的定义可得下列关系(见右图)

$$r_A \cos \theta_a = \frac{R}{2}(1 + \mu\nu)$$

$$r_B \cos \theta_b = \frac{R}{2}(1 - \mu\nu)$$

$$r_A \sin \theta_a = r_B \sin \theta_b = \frac{R}{2}[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2}$$



试计算 S_σ 和 S_π [$S_\sigma = S_{ab}(2p_{za}, 2p_{zb})$; $S_\pi = S_{ab}$

$(2p_{xa}, 2p_{xb})$]。解可用(11-39)式表示, 若 $Z=4$, $R=2a_0$, 试求 S_σ 和 S_π 的值。(提示: $2p_x = R(r) \cos \theta$,

$$2p_x = R(r) \sin \theta \cos \phi, \text{ 其中 } R(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-(Z/2a_0)r}$$

3. 试考虑当 $R \rightarrow 0$ 时 H_2^+ 的第一激发态(即(11-36)式中的 ψ_2)的极限, 将此结果与 $2p_x$ 的类氢离子轨道比较可得出什么结论?
4. 在下列各对分子和离子中, 两个中的哪一个的 D_e 较大?
(1) Li_2 和 Li_2^+ (2) C_2 和 C_2^+ (3) O_2 和 O_2^+ (4) F_2 和 F_2^+
5. 试写出下列各分子基态的谱项:
 $B_2, Cl_2, Cl^+, O_2^-, HBr, LiH, NO$

6. 相应于下列各双原子分子谱项各有多少独立的电子波函数?

(1) $^1\Sigma^-$ (2) $^3\Sigma^+$ (3) $^3\Pi$ (4) $^1\Phi$ (5) $^6\Delta$

7. 氢分子的比基态能量稍高的谱项为 $^1\Sigma^+$ 和 $^3\Sigma^+$ 它们的 LCAO 分子轨道为:

$$b^2\Sigma_g^+: 2^{-1/2}[\sigma_g 1s(1)\sigma_g^* 1s(2) - \sigma_g 1s(2)\sigma_g^* 1s(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

$$B^1\Sigma_g^+: 2^{-1/2}[\sigma_g(1s(1)\sigma_g^* 1s(2) + \sigma_g 1s(2)\sigma_g^* 1s(1))] 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

试证明: (1) $b^2\Sigma_g^+$ 能级的分子轨道与海特勒-伦敦价键理论的这个能级(即 H_2 的排斥态)的波函数相同。

(2) $B^1\Sigma_g^+$ 能级的分子轨道只包含离子项。

8. 试作出 HF 的分子轨道能级图并与 LiH 的能级图加以比较。
9. 试计算下列 LiH 基态的价键波函数

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

其中 ψ_1 代表 $2s_{Li}$ 和 $1s_H$ 间的海特勒-伦敦波函数, ψ_2 代表 $2p_{Li}$ 和 $1s_H$ 间的海特勒-伦敦波函数, 即

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2s_{Li} \bar{1}s_H| - |2s_{Li} 1s_H| \}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |2p_{Li} \bar{1}s_H| - |2p_{Li} 1s_H| \}$$

已知 $H_{11} = -9.48$, $H_{22} = -10.19$, $H_{12} = -2.12$ (原子单位); $S_{11} = 1.19$, $S_{22} = 1.29$, $S_{12} = 0.26$ (注意:

ψ_1 和 ψ_2 都不是归一化函数)

10. 证明有效单电子的哈崔-福克哈密顿函数(11-169)式是一个厄米算符。
11. 证明(11-180)式中的 $2s_1$ 原子轨道是与 $1s$ 原子轨道正交的并且是归一化的。
12. 试造出异核双原子分子所隶属的点群 $C_{\infty v}$ 的特征标表。
13. 试解释哈崔-福克分子哈密顿函数(11-169)式比(9-17)式中哈崔原子哈密顿函数多出的项的来源。

14. 证明库仑积分 J_{ii} 和交换积分 K_{ii} 可以用库仑和交换算符(11-170)和(11-171)式来表示即

$$J_{ii} = \langle \psi_i(1) | J_i(1) | \psi_i(1) \rangle \quad K_{ii} = \langle \psi_i(1) | K_i(1) | \psi_i(1) \rangle.$$

参 考 书

1. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Molecular Orbital Theory* (1964).
2. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (1963).
3. J. D. Roberts, *Notes on Molecular Orbital Calculations* (1962).
4. 原子价理论, J. N. 默雷尔等著, 文振翼等译(1978)。
5. Ira N. Levine, *Quantum Chemistry* (1975).
6. 有三兼孝等编, 化学物理 I (1959)。
7. D. R. Bates, *Quantum Theory Vol II.* (1962).
8. 分子轨道近似方法理论, 波普尔等著, 江元生译(1978)。
9. H. Eyring L. J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry* (1944).

参 考 文 献

1. O. Burrau, Kgl. Danske Videnskab Selskab Mat. fys. Medd. 7:14 (1927).
2. E. Teller, *Z. Physik*, **61**, 458 (1930); E. Hylleraas, *Z. Physik*, **71**, 739 (1931); G. Jaffe, *Z. Physik*, **87**, 535 (1934); D. R. Bates, K. Ledsham and A. L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A246**, 215 (1953); E. M. Roberts, M. R. Foster and F. F. Selig, *J. Chem. Phys.* **37**, 485 (1962).
3. J. A. Stratton, P. M. Morse, L. J. Chu and R. A. Hatner, "Elliptic, Cylinder and Sphetcidal Wave Functions" (1941).
4. J. L. Schaad and W. V. Hicks, *J. Chem. Phy*, **53**, 851 (1970).
5. M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
6. Longuet-Higgins, *Advances in Spectroscopy*, II, p 429, Interscience (1962).
7. R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939); Hellmann, "Einführung Quanten-Chemie", Deuticke, Leipzig and Vienna. 1937; T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 208 (1951); H. Nakatsuji, *J. Am Chem. Soc.* **95**, 345; 2084 (1973); 杨频, 赵成大, 化学通报 3, 143 (1978)。
8. B. N. Finkestein and G. E. Horowitz, *Z. Physik*, **48**, 118, 448 (1928).
9. M. J. Feinberg and K. Rudenberg, *J. Chem. Phys.* **54**, 1495 (1971); C. W. Wilson and W. A. Goddard, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 45 (1970); *Theor. Chem. Acta*, **26**, 195 (1972) *ibid*, **26**, 211.
10. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. I.* p. 8.
11. B. N. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **1**, 317 (1933).
12. V. Guillemin, Jr and C. Zener, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **15**, 314 (1929).
13. F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **54**, 530 (1971).
14. Bender and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **46**, 3313 (1967).
15. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).
16. H. H. Jaffé and G. O. Doak, *J. Chem. Phys.*, **21**, 196 (1953); H. H. Jaffé, *J. Chem Phys.* **21**, 258 (1953); J. L. Roberts and H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **27**, 883 (1957).
17. L. Leifer, R. A. Cotton and J. R. Leto, *J. Chem. Phys.*, **28**, 364, 1253 (1958).
18. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 354 (1954).
19. A. Lofthus, *Mol. Phys.*, **5**, 105 (1962).
20. Y. Sugiura, *Z. Physik*, **45**, 484 (1937).

21. C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951); Ruodenberg, *J. Chem. Phys.* **19**, 1459 (1951); Kotani, Amemiga and Simose. *Proc. Phys-Math. Soc. Japan*, 20 Extra No. 1. (1938); 22, Extra No. 1. (1940).
22. 唐敖庆, 化学学报 **20**, 128 (1954); 唐敖庆, 曾成, 化学学报 **21**, 213 (1958)。
23. 波普尔等著(江元生译), 分子轨道近似方法理论(1978)。
24. T. Koopmans, *Physica*, I, 104 (1933).
25. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
26. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 245 (1960).
27. A. C. Wahl, *Science*, **151**, 961 (1966); *Scientific American*, April 1970. p. 54.
28. G. Das and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3532 (1972).

第十二章 多原子分子的电子结构

由于在多原子分子中存在着二个以上的原子核因此对它的计算将比对双原子分子困难得多,因为双原子分子的电子波函数只是一个参数(核间距)的函数,但是多原子分子却同时依赖于几个参数(键长和键角)。为了避免繁复的计算通常在计算时只是应用实验所得的键长和键角的数值,而不再象以前在双原子分子那样使电子的能量有极小值然后求平衡时的几何参数。

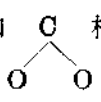
目前对多原子分子正确波函数的研究,主要应用分子轨道法。通常我们可把分子量子力学的计算分为两类即从头计算法(简称为 *ab initio*) 和半经验法。半经验法一般应用比正确的分子哈密顿函数较简单一些的哈密顿函数和实验数据或者用可以调节以适合实验事实的参数来进行计算。休克尔分子轨道理论就是一个典型的半经验法。

它应用的是单电子的哈密顿函数,并将有关积分看成是由实验确定的参数而不作为积分得到的理论参数(这样就不需要详细的计算这些积分)。

从头计算法则正好与它相反,它应用的是体系的正确哈密顿函数,并且是在不使用实验数据的情况下来进行求解的。由于哈崔-福克自洽场计算中应用的哈密顿函数并未加以任何简化。因此它属于从头计算法。

在这一章中我们将要介绍研究多原子分子的电子结构的一般方法,重点是分子轨道法除介绍简单分子轨道理论以外,还将涉及目前流行的自洽场分子轨道理论对多原子分子的处理,同时我们也将扼要地讨论一下价键理论在多电子原子研究中的应用,其间还将对杂化轨道理论进行介绍。

一、多原子分子的简单分子轨道理论

上一章中所讲到的处理双原子分子的 LCAO 法也可以用在处理多原子分子上,不过通常都是在知道了几何构型后才能进行的,因为不同的分子构型所属的点群是不相同的,因此对应于不同构型的各个原子轨道和由它们线性组合的分子轨道就将按不同群的变换性质来进行不同的分类甚至有些键在一种构型时可以形成在另一种构型时就不能生成当然由此而得到的分子轨道能量图也就要不同。例如 CO_2 分子,直线构型和  构型就显然不同。直线构型是属



于 $D_{\infty h}$ 点群而后一种构型则属于 C_{2v} 点群,并且在后一种构型中一些 π 键遭到了破坏。现在我们通过一些例子来说明 LCAO 法对多原子分子的处理。

1. CO_2 分子

从电子衍射和红外吸收光谱的实验中都证明基态的 CO_2 是直线构型(见图 12-1)。

在 CO_2 分子中共有 16 个价电子其中每个氧原子有 6 个电子即 $(2s)^2(2p)^4$ 而每个碳原子则有 4 个电子即 $(2s)^2(2p)^2$ 因为分子是直线型的,所以属于 $D_{\infty h}$ 点群。根据群论一章中讲到

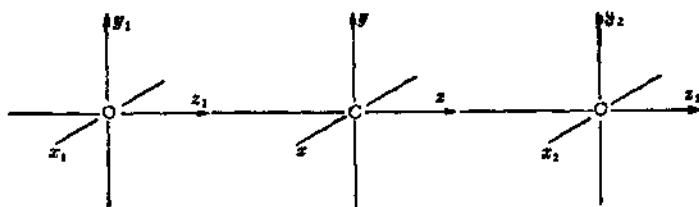


图 12-1 CO₂ 分子基态的坐标系

的原子轨道变换性质的分类法,我们就很容易确定下列碳的原子轨道所属的对称种类(即不可约表示):

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_g^+: 2s(c) \\ \sigma_u^+: 2p_z(c) \\ \pi_u: \begin{cases} 2p_x(c) \\ 2p_y(c) \end{cases} \end{array} \right\} \quad (12-1)$$

根据上一章讲到的对双原子分子的分子轨道的变换性质进行分类的方法就很容易得到下列氧原子轨道线性组合的变换性质所属的对称种类:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_g^+: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1 + 2s_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x1} - 2p_{x2}) \\ \sigma_u^+: \frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1 - 2s_2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x1} + 2p_{x2}) \\ \pi_u: \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y1} + 2p_{y2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y1} - 2p_{y2}) \end{cases} \\ \pi_g: \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x1} - 2p_{x2}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{y1} - 2p_{y2}) \end{cases} \end{array} \right\} \quad (12-2)$$

从以前讨论对称性匹配函数的构造问题中得知,只有属于同一对称种类的原子轨道才能组合成分子轨道。例如, π_u 分子轨道是由碳和氧的属于 π_u 对称种类的原子轨道所组成即

$$\psi(\pi_u) = \alpha\psi[C](\pi_u) + \beta\psi[O \cdots O](\pi_u) \quad (12-3)$$

其中系数 α 和 β 的符号相同时,相应于成键轨道, α 和 β 的符号不同时,相应于反键轨道,其它 σ_g^+ , σ_u^+ 和 π_g 分子轨道的组合方法也与此相同。图 12-2 画出了 CO₂ 能级的高低。图的右边是氧原子轨道,左边是碳原子轨道,中间是分子轨道。以 $1\sigma_g^+$ 分子轨道为例它是由氧原子轨道线性组合的两个 σ_g^+ 轨道(其中 $\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1 + 2s_2)$ 的能量较 $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{x1} - 2p_{x2})$ 的能量低因此画在图的最下边)和碳原子的 σ_g^+ 轨道线性组合而成的,因为共有三个原子轨道所以就可组成三个分子轨道,即 $1\sigma_g^+$, $2\sigma_g^+$ 和 $3\sigma_g^+$ 所以图中 $1\sigma_g^+$ 画在最下面,另外因为碳原子无 π_g 对称种类的原子轨道因此 $1\pi_g$ 分子轨道的能量和氧原子轨道线性组合的 π_g 轨道能量相同。

由图 12-2 中可以看出 CO₂ 的 16 个价电子在基态时占据着能量最低的 8 个分子轨道,它所相应的组态是 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ 。而 CO₂ 在基态时的电子谱项则为 ${}^1\Sigma_g^+$ 。

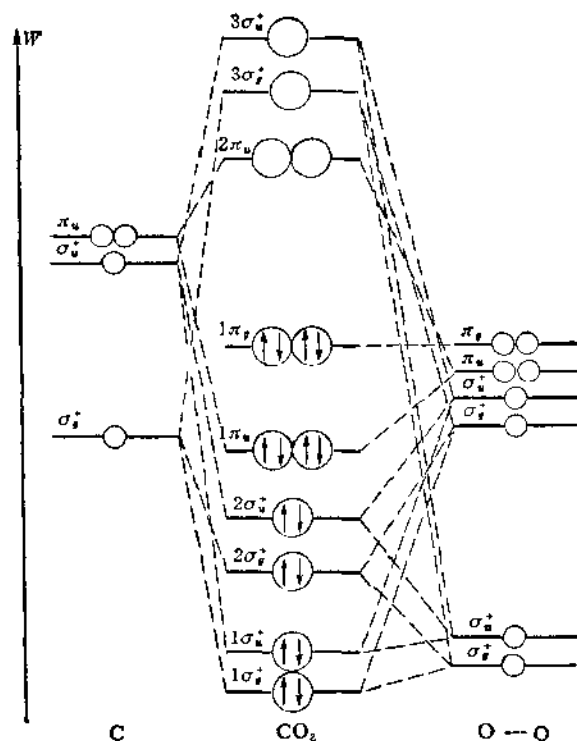


图 12-2 由原子轨道组成 CO_2 分子轨道的能量关系图

2. NO_2 分子

二氧化氮有 17 个价电子，由于电子数是奇数所以一定有一个未成对电子，在基态时 $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 间的键角为 132° ，因此它属于 C_{2v} 点群图 12-3 为 NO_2 分子的坐标系。如果我们将 E ,

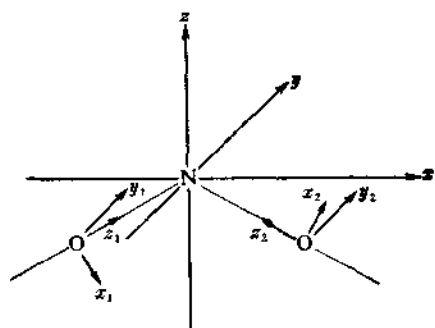


图 12-3 NO_2 分子处于 xz 平面上

$C_2(z)$, $\sigma_v(xz)\sigma_v(yz)$ 等四个对称作用在 N 和两个 O 原子核上就可得到氮的原子轨道和氧的原子轨道的线性组合的变换性质所属的对称种类，表 12-1 就是 NO_2 轨道的变换性质最右边的一列的 a_1, b_1, \dots 等就相当于 A_1, B_1, \dots 等不可约表示。图 12-4 为 NO_2 的能级图，图中表明了各个原子轨道和分子轨道的关系， NO_2 基态的电子组态为 $(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^1$ 通常用 2A_1 来表示 NO_2 基态的电子态。

(注意：因为非线性多原子分子的轨道角动量算符不能

和电子的哈密顿函数对易，因此以前双原子分子的谱项分类法就不能使用，所以不再用 $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ 等来表示在非线性多原子分子中我们是根据该波函数所属的对称种类来表示分子电子谱项的。上述 NO_2 分子的基态因为属于 A_1 不可约表示，且有一个电子不成对所以它的谱项为 2A_1 通常用小写的群的不可约表示符号标记轨道，大写的符号标记态)

表 12-1 NO_2 轨道的变换性质

	E	$C_2(s)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	在 C_{2v} 中的不可约表示
$N(s)$	1	1	1	1	a_1
$N(p_x)$	1	-1	1	-1	b_1
$N(p_y)$	1	-1	-1	1	b_2
$N(p_z)$	1	1	1	1	a_1
$O(s_1+s_2)$	1	1	1	1	a_1
$O(s_1-s_2)$	1	-1	1	-1	b_1
$O(p_{x1}+p_{x2})$	1	-1	1	-1	b_1
$O(p_{x1}-p_{x2})$	1	1	1	1	a_1
$O(p_{y1}+p_{y2})$	1	-1	-1	1	b_2
$O(p_{y1}-p_{y2})$	1	1	-1	-1	a_2
$O(p_{z1}+p_{z2})$	1	1	1	1	a_1
$O(p_{z1}-p_{z2})$	1	-1	1	1	b_1

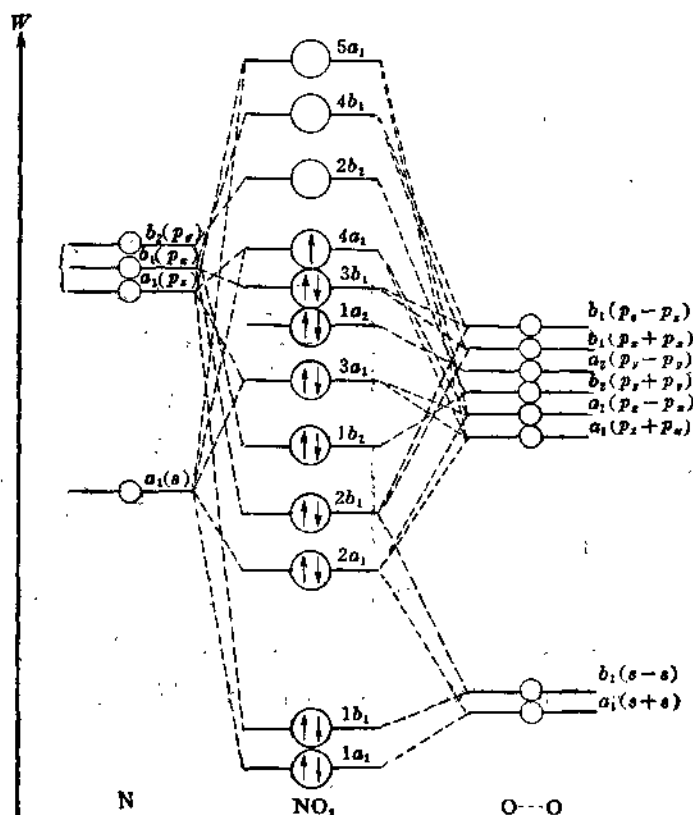


图 12-4 电原子轨道组成 NO_2 分子轨道的能量关系图

以上对 NO_2 电子结构的讨论也可用来描述 O_3 和 SO_2 分子只是它们基态的电子组态为... $(1a_2)^2(3b_1)^2(4a_1)^2$ (它的谱项为 1A_1)。

3. H_2O_2 分子

H_2O_2 分子的结构通过电子衍射法测得其结构如图 12-5 所示其中角 α 和 β 都稍大于 90° [见图 12-5(b)] 而 O—O 键则是由每个氧原子的两个杂化轨道 $(2p_x+2s)$ 和 $(2p_x-2s)$ 所形成的

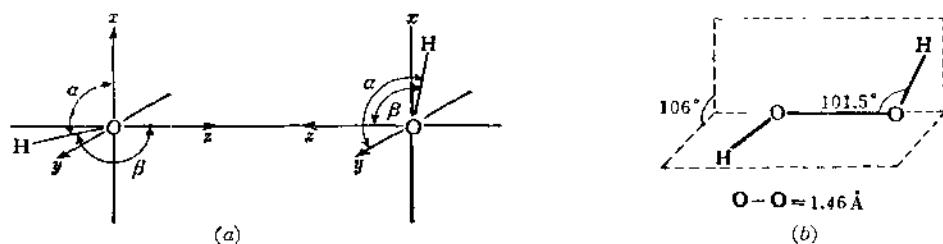


图 12-5 H_2O_2 的分子结构

(见图 12-6), 而 O_2^{2-} 基态的成键情况(即由原子轨道组成分子轨道), 则如图 12-7 所示, 从图 12-7 中可以看出 H_2O_2 分子中的 14 个价电子所处的轨道。其中成键和反键 π 轨道都已占满, 因此 O_2^{2-} 离子并不象 O_2 那样稳定。在 $(2p_z - 2s)$ 轨道上的四个电子就是两对孤对电子。当一个质子用它的一个 $1s$ 轨道和氧原子的 $2p_x$ 轨道成键, 则由原子轨道组成分子轨道的能量关系将如图 12-8 所示。

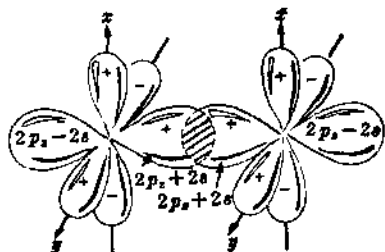


图 12-6 O_2^{2-} 中的轨道

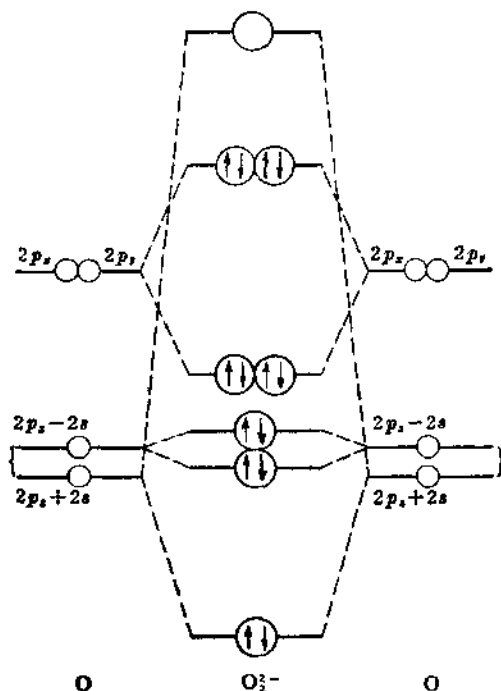


图 12-7 由 O 的原子轨道和杂化轨道组成 O_2^{2-} 分子轨道的能量关系图

如果另一个质子是与第二个氧原子的 $2p_x$ 成键的话, 则每个氧原子将各余下一个 $2p_y$ 轨道, 它们将组合为成键和反键的 π 轨道(图 12-9), 但是这对降低整个体系的能量并无好处因

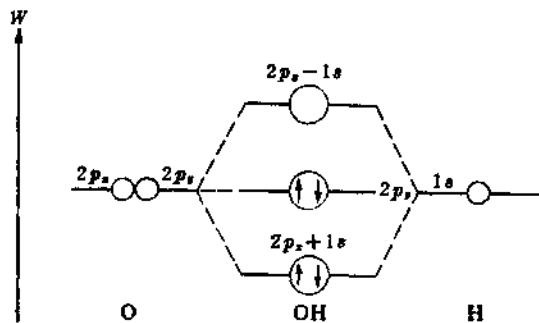


图 12-8 H_2O_2 中 $2p_x(\text{O})$ 和 $1s(\text{H})$ 间的成键情况

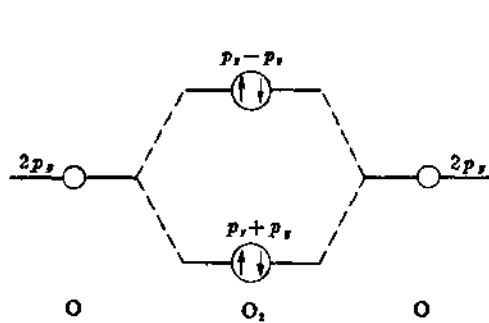


图 12-9 在 $\text{O}(2p_y) - \text{O}(2p_y)$ 间假设形成 π 键时的能量关系图

为 $\pi(p_y)$ 成键和反键轨道上都被电子所占满。

但是如果两个 O—H 键中的一个氧原子用的 $2p_x$ 轨道另一个氧原子用的是 $2p_y$ 轨道, 则剩下的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道就不能相互作用 (图 12-10)。这些在氧原子中被电子占满的轨道就是孤对电子, 这种对 H_2O_2 分子的解释可以说明图 12-5 中 H_2O_2 分子的构型由于孤对电子相互间有很大的斥力因此当它们互相垂直时 (即图 12-10 中用黑线划的 p_x 和 p_y 轨道) 就相应于最稳定的结构, 因为这时的能量最低。

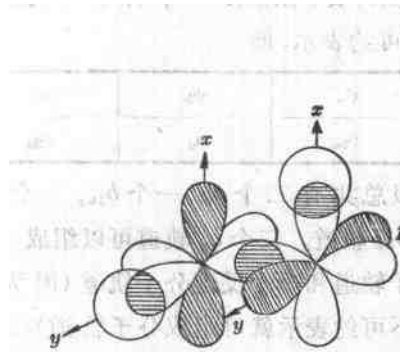


图 12-10 H_2O_2 分子中两个 O 中互相垂直的孤对电子。

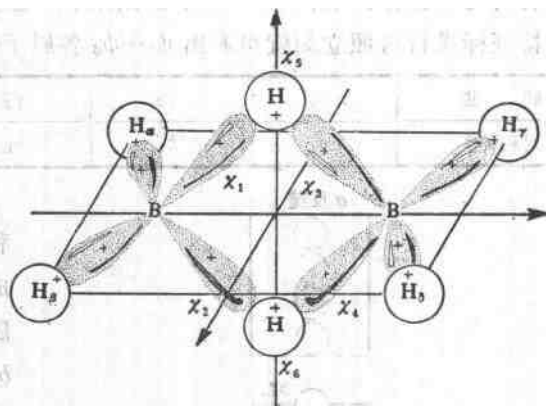


图 12-11 乙硼烷的结构

4. B_2H_6

从电子衍射实验可证明乙硼烷的结构如图 12-11 所示其中 H_a , H_b , H_c 和 H_d 是在 yz 平面上而 B_2H_2 是在 xz 平面上。对于 B_2H_6 的电子结构有好几种解释, 但以分子轨道给出的解释与实验事实最吻合。如果我们不考虑 B 的内层 $1s$ 的二个电子, 则 B_2H_6 的价电子数为 $2 \times 3(\text{B}) + 6(\text{H}) = 12$, 因为末端 H—B—H 键角接近 120° , 我们假定 B 的 $2s$ 和 $2p$ 轨道是采用的 sp^2 杂化 (也有人认为 B 原子采用了不等性 sp^2 杂化关于杂化轨道将在本章后面部分进行讨论)。因此 8 个电子将用于由二个 B 原子与 H_a , H_b , H_c 和 H_d 所形成的 σ 键上, 另外四个电子用于 $\chi_1\chi_2\cdots\chi_6$ 的 6 个轨道上 (见图 12-11) 显然电子数少于价轨道数, 因此乙硼烷是缺电子分子。若一个分子的价电子数少于 $2(n-1)$ (n 为分子中的原子数) 我们就称此分子为缺电子分子。

为了说明乙硼烷中 B_2H_2 部分的成键情况我们将上述 6 个轨道中的 2 个硼原子的 4 个原子轨道组成 4 个轨道, 再将 2 个桥连的氢原子的原子轨道组成 2 个轨道, 这 6 个轨道是

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \quad (12-4)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4) \quad (12-5)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4) \quad (12-6)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \quad (12-7)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_5 + \chi_6) \quad (12-8)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_5 - \chi_6) \quad (12-9)$$

因为 B_2H_6 分子属于 D_{2h} 点群, 因此将 D_{2h} 群中的对称操作分别作用在上述 6 个分子轨道上, 我们就发现当 $E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ 等作用在 ψ_1 上时, ψ_1 将不变, 但当这些对称操作作用在 ψ_2 上时, 除 $E, C_2(x), i, \sigma_{xy}$ 等仍旧使 ψ_2 不变外其余 $C_2(y), C_2(z), \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ 等都将使 ψ_2 改变符号, 用同样的方法就可得到各对称操作作用在 $\psi_3 \cdots \psi_6$ 四个分子轨道上的结果。

将各对称操作作用在 $\psi_1 \cdots \psi_6$ 上的结果和 D_{2h} 群的特征标表(见附录 V)中各个不可约表示的特征标进行对照立刻就可看出 $\psi_1 \cdots \psi_6$ 各属于何种不可约表示, 即

轨 道	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
对称种类	a_g	b_{2g}	b_{1u}	b_{3u}	a_g	b_{3u}

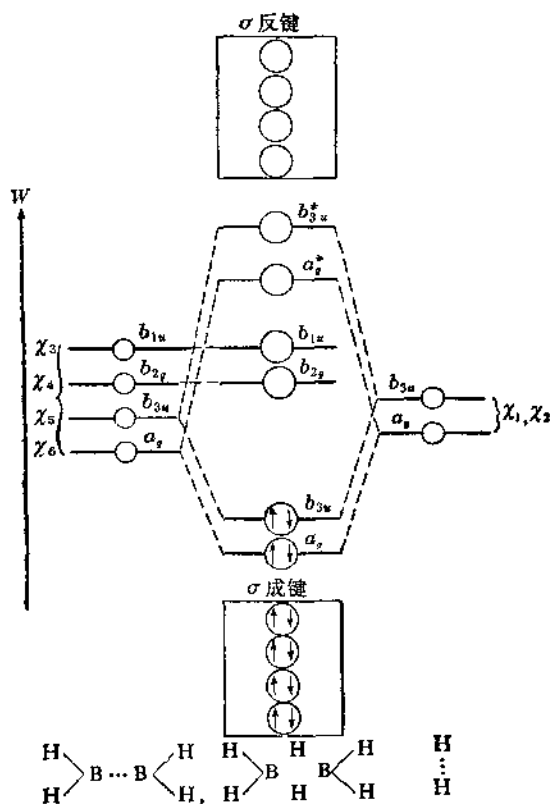


图 12-12 B_2H_2 中各原子轨道和分子轨道的能量关系图

所以总共有二个 a_g , 一个 b_{1u} , 一个 b_{2g} 和二个 b_{3u} 轨道。二个 a_g 轨道可以组成一个成键分子轨道和一个反键分子轨道(因为同属一个不可约表示就可组成分子轨道)二个 b_{3u} 轨道也是如此, 而 b_{1u} 和 b_{2g} 则是非键轨道, 所以四个电子就填入到 a_g 和 b_{3u} 的成键轨道。图 12-12 表明了 B_2H_6 中由各个原子轨道组成分子轨道的能量关系图, 图中 b_{1u} 和 a_g 就是成键轨道这二个成键轨道分别为

$$\psi(a_g) = c_1(\chi_5 + \chi_6) + c_2(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4) \quad (12-10)$$

$$\psi(b_{3u}) = c_3(\chi_5 - \chi_6) + c_4(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4) \quad (12-11)$$

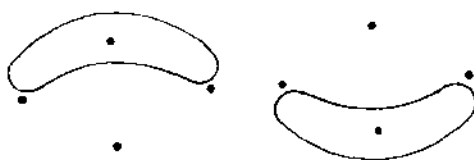


图 12-13 B_2H_6 中桥式三中心键的等价轨道

若取 $\psi(a_g)$ 和 $\psi(b_{3u})$ 的线性组合就可得到两个等价轨道(关于等价轨道我们述及在杂化轨道时要专门讨论)这两个等价轨道定位在二个 B 原联线的两侧形成了如图 12-13 所示的桥式三中心键。在硼氢化合物中普遍地存在着这类化学键。

二、对多原子分子的自洽场分子轨道处理

如果我们要想得到现阶段认为最好的分子轨道就一定要求出该分子的哈崔-福克自洽场波函数, 通常我们将分子轨道表示成基函数的线性组合, 其中的系数可以由解(11-176)式的罗

中方程而求得, 只要应用的基集合取得足够大, 就可以得到哈崔-福克函数的精确近似, 如果应用的是极小基集合, 那当然只能得到哈崔-福克分子轨道的粗略近似, 也就是自洽场分子轨道。

在多原子分子中每个分子轨道有着 2 个自旋相反的电子, 凡能量相同的分子轨道构成了一个分层, 由属于对称种类 a 或 b 的单一的分子轨道组成的分层就只有 2 个电子, 如果是由相同能量的两个分子轨道组成的分层则就有 4 个电子, 例如在水分子中都是非简并的对称种类的分子轨道, 所以每个分层(即每个分子轨道)都只有 2 个电子, 在苯分子中就有一些二重简并的对称种类(苯分子属 D_{6h} 点群)因此有些分子轨道的能量就相同, 因此在这些由两个分子轨道组成的分层中就有 4 个电子。一个闭壳层组态总是给出单一的非简并的多重性等于 1 的谱项, 而且它的对称种类总是全对称。因为绝大多数分子的基态都具有闭壳层组态, 因此只需要用一个斯莱脱行列式表示分子轨道的波函数就可以了, 但开壳层组态各个态的分子轨道, 则必须将一些斯莱脱行列式加以线性组合。

1. 基函数和多中心积分

在上一章中曾经讨论过双原子分子自洽场法中应用的基函数问题, 现在再来看一下在多原子分子的情况, 它们是否适用, 需要作些什么改进。对于双原子分子, 通常取斯莱脱型轨道即 STO 线性组合而成的原子轨道作为基函数(参看(9-62)式在文献中有时称为 LC-STO 法), 其中一些原子轨道是以一个原子为中心, 其余的原子轨道则又以另一个原子为中心, 在多原子分子中, 如果应用 LC-STO 法时, 则各个原子就将有一个或更多的 STO 以之为中心。因此当分子中存在着两个以上的原子时, 在计算积分时就会遇到困难, 因为如果是一个三原子分子就必须计算三中心的积分。现在先来区别一下单中心积分, 双中心积分, 三中心积分和四中心积分, 下面列出了几种常遇到的积分形式。

(i) 单中心积分

$$\left. \begin{aligned} \int \varphi_a(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_a(1) d\tau_1 & \quad (\text{单电子动能积分}) \\ (A:aa) = \int \varphi_a(1) \frac{1}{r_a} \varphi_a(1) d\tau_1 & \quad (\text{单电子积分}) \\ (aa; a'a') = \int \varphi_a(1) \varphi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi'_a(2) \varphi'_a(2) d\tau_1 d\tau_2 & \quad (\text{双电子库仑积分}) \\ J_{1s, 2s} = \iint [1s(1)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} [2s(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2 & \quad [(7-262) \text{式}] \\ (aa'; aa') = \int \varphi_a(1) \varphi_a(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi'_a(1) \varphi'_a(2) d\tau_1 d\tau_2 & \quad (\text{双电子交换积分}) \\ K_{1s, 2s} = \iint 1s(1) 2s(1) \frac{e^2}{r_{12}} 1s(2) 2s(2) d\tau_1 d\tau_2 & \quad [(7-263) \text{式}] \end{aligned} \right\} \quad (12-12)$$

上述表示积分所用的记号是文献中常见到的一种记号其中 $(A:aa)$ 中的 A 是表示算符 $1/r_a$, aa 是表示两个相同的原子轨道。在 $(aa; a'a')$ 中在分号之前的 aa 表示在算符左边的两个原子轨道(注意: 不是电子)在分号之后的 $a'a'$ 表示算符右边的同一 a 原子的两个不同的原子轨道。

(ii) 双中心积分

$$\left. \begin{aligned}
S_{ab} &= \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau_1 && \text{(单电子重叠积分)} \\
\int \varphi_a(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_b(1) d\tau_1 &&& \text{(单电子动能积分)} \\
(aa, bb) &= \iint \varphi_a(1) \varphi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 && \text{(双原子库仑积分)} \\
Q &= \iint \varphi_a(1) \varphi_a(1) H' \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 && \text{[(11-113)式]} \\
(ab, ab) &= \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 && \text{(双电子交换积分)} \\
A &= \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H' \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 && \text{[(11-118)式]}
\end{aligned} \right\} \quad (12-13)$$

(iii) 三中心积分

$$\left. \begin{aligned}
(B:ac) &= \int \varphi_a(1) \frac{1}{r_b} \varphi_c(1) d\tau_1 && \text{(单电子积分)} \\
(aa, bc) &= \iint \varphi_a(1) \varphi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(2) \varphi_c(2) d\tau_1 d\tau_2 && \text{(双电子积分)}
\end{aligned} \right\} \quad (12-14)$$

(iv) 四中心积分

$$(ab, cd) = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_c(2) \varphi_d(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{(双电子积分)} \quad (12-15)$$

容易证明在任何分子积分中遇到的中心数不会超过四，也就是说，不会遇到五中心积分。设 $\alpha, \dots, \varepsilon$ 为多原子分子中各个原子核，1, 2, \dots, n 为分子中的电子数。则一个多原子分子的电子哈密顿函数(非相对论的)为：

$$H_{\text{电子}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (12-16)$$

若以 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 表示各个电子的分子轨道(空间部分)。显然，由于(12-16)式仅包含双电子项因此遇到的都是双电子积分，其典型的形式可以写为

$$\iint \dots \int \psi_1^* \psi_2^* \dots \psi_n^* \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 \dots \psi_n d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n = \iint |\psi_1|^2 |\psi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (12-17)$$

设 $\varphi_{\alpha}(1)$ 为电子 1 以 α 原子为中心的斯莱特型轨道(例如对于 1s STO 则 $\varphi_{\alpha} = \zeta^3 \pi^{-1/2} e^{-\zeta r_{\alpha 1}}$) 则各个分子轨道就可用 STO 的线性组合来表示：

$$\psi_1 = c_{\alpha} \varphi_{\alpha}(1) + c_{\beta} \varphi_{\beta}(1) + \dots + c_{\varepsilon} \varphi_{\varepsilon}(1) \quad (12-18)$$

$$\psi_2 = d_{\alpha} \varphi_{\alpha}(2) + d_{\beta} \varphi_{\beta}(2) + \dots + d_{\varepsilon} \varphi_{\varepsilon}(2) \quad (12-19)$$

在(12-18)和(12-19)式中我们仅应用了一个 STO 来表示一个原子轨道通常总是象(9-62)式那样，用几个 STO 来表示一个原子轨道。

因为两者在我们所讨论的问题中有相同的结果。所以就取较简单的形式将(12-18)和(12-19)式代入(12-17)式就得到一系列的积分，其中典型的四中心积分为

$$c_{\alpha}^* c_{\beta}^* d_{\gamma}^* d_{\delta} \iint \varphi_{\alpha}^*(1) \varphi_{\beta}(1) \varphi_{\gamma}^*(2) \varphi_{\delta}(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (12-20)$$

这就证明了我们上述的论断。

缪立根⁽¹⁾曾经用过一种近似方法来计算多中心积分，他用 $\frac{1}{2} S_{ab} (\varphi_a^2 + \varphi_b^2)$ 来表示电荷分布

$\psi_a\psi_b$, 这样就可把三中心和四中心积分化为单中心和双中心积分而近似的求得。例如

$$\begin{aligned}(ab; cc) &= \int \varphi_a(1)\varphi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_c(2)\varphi_c(2)d\tau \\ &= \frac{1}{2}S_{ab}\left[\int \psi_a(1)\psi_a(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_c(2)\psi_c(2)d\tau + \int \psi_b(1)\psi_b(1)\frac{1}{r_{12}}\psi_c(2)\psi_c(2)d\tau\right] \\ &= \frac{1}{2}S_{ab}[(aa; cc) + (bb; cc)]\end{aligned}$$

在五十年代中期高速电子计算机出现以前, 关于多原子分子的计算就非得用类似上述的这种近似不可, 但是即使应用了电子计算机以后, 对于一个多原子分子的计算(其中涉及到大量的四中心积分)不管用什么计算程序对四中心积分进行计算, 都需要把大部分的时间化在这些积分的运算上, 因此就必需考虑选择其它基函数以简化上述四中心或三中心积分的计算。

在计算多中心积分时曾经提出过好几种方法: 一种就是直接数值积分, 另一种是用单中心展开(简称为 OCE) 法在这种方法中所有的以 STO 线性组合而成的分子轨道都以空间的同一点为中心, 例如在 CH_4 分子中的每个分子轨道都以碳原子为中心, 这样以来, 所有的积分都变成了单中心积分, 但是单中心的波函数在氢原子核附近是不正确的, 因为它不可能在除碳原子以外的其它核处产生象图 6-11 那样的尖点除非选用许多基函数。所以虽然 OCE 法对 AH_n 型分子比对其他分子更适用一些, 但是结果也并不理想, 因此这种方法现在很少应用。

目前应用得最广泛的是将双中心密度 $\varphi_a(1)\varphi_b(1)$ 展成容易积分的函数, 通常用的展开函数是博尔斯⁽²⁾在 1950 年提出的高斯型函数(通常用 GTO 来表示)即

$$Nr^l e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12-21)$$

显然将上式与类氢离子或斯莱脱函数相对照时只是其径向部分取 $e^{-\zeta r^2}$ 。博尔斯假定用足够多的这样的函数组合并取不同的系数和 ζ 时我们可以得到很好的近似波函数, 我们现在就来证明应用高斯函数后多中心积分就可化简。设 A, B 二原子间的距离为 R (见图 12-14), 电子 s 到 A 和 B 核的距离分别为 r_a 和 r_b , 则第一个以 A 为中心的高斯函数为 $e^{-a(x^2+y^2+z^2)}$ 而第二个以 B 为中心的高斯函数为

$$e^{-b[(x-R)^2+y^2+z^2]}$$

则此两个高斯函数的乘积为

$$e^{-(a+b)(y^2+z^2)} e^{-ax^2} e^{-b(x-R)^2} \quad (12-22)$$

关键的问题就是要证明 $e^{-ax^2} e^{-b(x-R)^2}$ 等于以另一点为中心的高斯函数, 为此我们只需考虑指数

$$-(a+b)x^2 + 2bRx - bR^2 \quad (12-23)$$

我们可以将(12-23)式写成 $-(a+b)(x-c)^2 + \text{常数}$, 这一点是很容易证明的, 因为

$$-(a+b)(x-c)^2 = -(a+b)x^2 + 2(a+b)cx - (a+b)c^2 \quad (12-24)$$

(12-24)式的二次项和(12-23)式的二次项完全相同, 如果令 $(a+b)c = bR$ 或 $c = bR/(a+b)$ 则它们的一次项也可相同, 所以只要在(12-24)式加上一个常数 K 以调整常数项就可使(12-24)式等于(12-23)式即

$$-(a+b)x^2 + 2bRx - bR^2 = -(a+b)(x-c)^2 + K \quad (12-25)$$

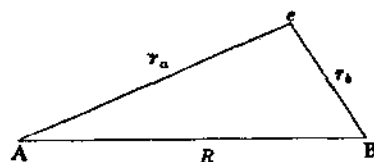


图 12-14

所以(12-22)式就可写成

$$\text{常数 } e^{-(a+b)[(x-c)^2+y^2+z^2]} \quad (12-26)$$

这就是以 $(x-c)$ 为原点的第三个高斯函数,由此可见两个高斯函数的乘积简化成另一个高斯函数,如果在四中心积分或三中心积分中,四个或三个高斯函数的乘积就可简化为容易计算得多的双中心积分,正因为如此,福斯特和博尔斯⁽³⁾以及其他许多作者就以高斯函数来作为基函数,任何 s 轨道($1s$, $2s$ 或 ns)都可用具有不同轨道指数的高斯函数 $e^{-\lambda r}$ 线性组合而成,任何的 p_x 轨道都可用不同轨道指数的 $xe^{-\lambda r}$ 来线性组合,其余可类推,因为高斯函数的性质(见图 12-

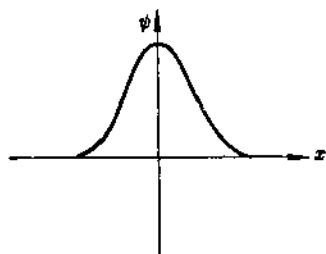


图 12-15 高斯函数

15)表明它在核处无尖点(核 a 处即图中的原点)因此对于 r_a 很小时,它就不是表示原子轨道的一种好形式,所以要得到一个正确的原子轨道就必须把几个高斯函数线性组合起来。文献中用得很多的一种极小基集合称为STO-NG,它是由对STO的最小二乘方凑合的系统研究而得来⁽⁴⁾,其中每个STO可以由 N 个高斯函数来重新定义,现在多数采用STO-3G(即用三个高斯函数来定义出一个STO)。还有一种由高斯基函数组成的较常用的极小基集合就是收缩的高斯基集合⁽⁵⁾。读者可以参阅有关

专著,这里就不详述。在扩张基集合方面近年来发展了一种将价层原子轨道分成内层部分和外层部分的新的基集合的方法。由于分子轨道将随其内层和外层部分系数的变化而不同,因此分子轨道就可有较大的伸缩性,这对于有机分子的计算有很大好处。最常用的是4-31G基集合⁽⁶⁾它是四个内壳层的高斯函数以及被分为二部分的价键轨道的内层部分的3个高斯函数和外层部分的一个高斯函数所组成。

2. 自洽场分子轨道近似方法理论

由于自洽场分子轨道理论需要计算大量的多中心积分,因此在六十年代中期发展了回避许多困难积分的各种自洽场分子轨道的近似方法。

波普尔等人首先提出了一种全略微分重迭(缩写为CNDO)法,后来波普尔与贝弗里奇等人又提出了间略微分重迭(缩写为INDO)法和忽略双原子微分重迭(缩写为NDDO)法。现在我们将CNDO法简单地介绍一下。

在CNDO法(INDO法也是如此)中明确地只处理价电子,内壳层被看作刚性实的一部分,因此原子轨道的基集合 φ_k 就是一个价基集合(对于氢为 $1s$,对于碳、氮等则为 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)。若将(11-174)式线性展开式代入(11-162)式中的各项分子轨道的积分中去,则(11-162)式中的各项积分就可以写为

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad (12-27)$$

其中

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(1) H^* \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (12-28)$$

用同样的方法可以得到

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\mu} c_{\nu} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (12-29)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\mu} c_{\nu} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (12-30)$$

其中 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 是双电子四中心积分, (注意: 不要误认为重迭积分) 即

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\lambda(2)\varphi_\sigma(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (12-31)$$

如果将(12-27), (12-29)和(12-30)式代入总能量的表示(11-162)式就得到

$$\varepsilon = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (12-32)$$

其中

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}, \quad P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \quad (12-33)$$

若全部积分 $H_{\mu\nu}$ 和 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 都可以计算, 则从(12-32)式就可求出总能量, 但是对于多原子分子来说电子排斥积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的计算有很大困难, 为此波普尔等人根据这类电子排斥积分接近于零的事实提出了一种零微分重迭(缩写为ZDO)的假定即设

$$\varphi_\mu \varphi_\nu d\tau_1 = 0 \quad \text{对于 } \mu \neq \nu \quad (12-34)$$

所以, 根据上述假定就可以得到

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (12-35)$$

其次在CNDO近似中, 还忽略相应的重迭积分, 即令

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)d\tau = 0 \quad (12-36)$$

但不忽略包含重迭分布的实积分

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(1) H^* \varphi_\nu(1) d\tau_1 \quad (12-37)$$

而是将它们按半经验方式应用原子的电离势和电子亲合势等数据来加以处理, 以适应由重迭而产生的成键效应。应用上述零微分重迭近似时, 则闭壳层分子的罗申方程(11-176)式就可简化为

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i c_{\mu i} \quad (12-38)$$

其中

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (12-39)$$

而

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu \neq \nu \quad (12-40)$$

从(12-39)和(12-40)式可以看出, 由于引进了零微分重迭的假定, 所以省略了全部三中心和四中心积分。而只需要计算诸如双中心积分 $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ 就可以了。在CNDO方法提出后不久波普尔⁽⁷⁾等人又将原来方法中的出现的穿透积分加以忽略并修改了对原子实积分的处理办法以解决原来方法中的缺点。通常把原来的方法称为CNDO/1而把修改后的方法称为CNDO/2。

上述方法对两个同属一个原子的具有平行或反平行自旋的电子间, 实际上存在的不同相互作用未予适当考虑。根据完全波函数的反对称性要求自旋平行的电子不占有空间的同一小区域, 因此同一原子上不同轨道中的两个电子, 如果自旋平行将具有较小的平均排斥能, 这种差别由下列双电子交换积分体现了出来即

$$(\mu\nu|\mu\nu) = \int \varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_\mu(2)\varphi_\nu(2)d\tau_1d\tau_2 \quad \mu \neq \nu \quad (12-41)$$

但是 CNDO 方法把这些积分忽略了,因此 CNDO 方法往往不可能考虑同一组态所产生的态的区别, (例如碳原子 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ 组态的 3P , 1D 和 1S 态)。为了对上述交换积分作一定的考虑就引进了保留单中心积分中的单原子微分重迭,但不是全部保留单原子微分重迭,因此这种方法就称为同略微分重迭法(缩写为 INDO) 如果全部保留单原子微分重迭而仅忽略属于不同原子的原子轨道微分重迭则这种近似方法就称为忽略双原子微分重迭法当然 INDO 比 CNDO 法的结果好一些而 NDDO 又比 INDO 法更好一些。以上介绍的这些自洽场分子轨道近似理论,最近十几年来在分子的几何构型,电荷分布,电子-自旋-核-自旋相互作用以及核-自旋-核-自旋相互作用等方面都有着广泛的应用。

3. 对水分子的自洽场分子轨道处理

在第十章中我们讨论群论在量子化学中的应用时曾经讲到过水分子中的氢和氧原子的各个原子轨道所属的不可约表示。如果我们把氧原子的 $1s$ 轨道也组合进去(注:为了区别 H 与 O 的 $1s$ 我们用 $H1s$ 和 $O1s$ 来表示并用 $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$ 来表示氧原子的 $2p$ 轨道),现将包括 $O1s$ 在内的各个原子轨道所属的对称种类列表如下:

轨 道	对 称 种 类
$\varphi_1 = O1s$	a_1
$\varphi_2 = O2s$	a_1
$\varphi_3 = O2p_z$	a_1
$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_11s + H_21s)$	a_1
$\varphi_5 = O2p_y$	b_2
$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(H_11s - H_21s)$	b_2
$\varphi_7 = O2p_x$	b_1

在自洽场分子轨道的处理中,必须将上述各原子轨道按 (11-176) 式组成分子轨道然后代入 (11-178) 式,再求解该久期方程,应用群论中讲到的简化久期方程的方法,就可将久期方程分解为一个 4×4 , 一个 2×2 和一个 1×1 的行列式因此水分子的分子轨道的形式为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + c_{13}\varphi_3 + c_{14}\varphi_4 \\ \psi_2 &= c_{21}\varphi_1 + c_{22}\varphi_2 + c_{23}\varphi_3 + c_{24}\varphi_4 \\ \psi_3 &= c_{31}\varphi_1 + c_{32}\varphi_2 + c_{33}\varphi_3 + c_{34}\varphi_4 \\ \psi_4 &= c_{41}\varphi_1 + c_{42}\varphi_2 + c_{43}\varphi_3 + c_{44}\varphi_4 \\ \psi_5 &= c_{55}\varphi_5 + c_{56}\varphi_6 \\ \psi_6 &= c_{65}\varphi_5 + c_{66}\varphi_6 \\ \psi_7 &= \varphi_7 \end{aligned} \right\} \quad (12-42)$$

所以只要选定了基函数 φ 的形式就可按前面讲过的罗申方程求出轨道的能量和 (12-42) 式中的各个系数。

匹兹和曼列非特⁽⁸⁾等曾对水分子进行了极小基的计算,他们用一个简单的 STO 来表示每个原子轨道,并用上一章讲过的迭代法得到轨道指数的数值: $H1s$ 为 1.27, $O1s$ 为 7.66, $O2s$ 为 2.25, $O2p$ 为 2.21, 轨道能量: $1a_1$ 为 -20.56; $2a_1$ 为 -1.28; $1b_2$ 为 -0.62; $3a_1$ 为 -0.47;

$1b_1$ 为 -0.40 , 而水分子基态的电子组态为

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \quad (12-43)$$

因为它的基态是一个闭壳层组态所以是 1A_1 态, 在实验测得的构型条件下(键角取 $104^\circ 27'$ 键长取 1.8111 原子单位)上述 5 个能量最低的自洽场分子轨道为

$$\left. \begin{aligned} 1a_1 &= 1.00(O1s) + 0.01(O2s_{\perp}) + 0.003(O2p_x) - 0.004(H_11s + H_21s) \\ 2a_1 &= -0.03(O1s) + 0.82(O2s_{\perp}) + 0.13(O2p_x) + 0.15(H_11s + H_21s) \\ 1b_2 &= 0.62(O2p_y) + 0.42(H_11s - H_21s) \\ 3a_1 &= -0.03(O1s) - 0.50(O2s_{\perp}) + 0.79(O2p_x) + 0.26(H_11s + H_21s) \\ 1b_1 &= O2p_x \end{aligned} \right\} \quad (12-44)$$

上式中 $O2s_{\perp}$ 轨道(见(11-180)式)是一个正交化的轨道, 而 $O2s$ 就是用 STO 表示的 $2s$ 原子轨道, 即

$$O2s_{\perp} = (0.973)^{-1}[O2s - 0.231(O1s)] \quad (12-45)$$

$$O2s = 2.25^{5/2}\pi^{-1/2}3^{-1/2}r_0 \exp(-2.25r_0) \quad (12-46)$$

其中 r_0 为到氧原子核的距离。所以用分子轨道近似来表示的 H_2O 分子的基态波函数为一个 10×10 的斯莱脱行列式, 即

$$|1a_1 \bar{1}a_1 2a_1 \bar{2}a_1 1b_2 \bar{1}b_2 3a_1 \bar{3}a_1 1b_1 \bar{1}b_1| \quad (12-47)$$

我们现在来研究上述分子轨道的情况。最低分子轨道 $1a_1$ 实际上是一个非键的氧原子 $1s$ 原子轨道, $2a_1$ 轨道的氧原子部分主要是 $O2s$ 轨道并混有一些 $O2p_x$, 这个 $O2p_x$ 的混合(杂化)加在沿正 z 轴方向的 $O2s$ 值上(此轴即 $O-H$ 键轴, 由 O 指向 H 为正方向)而在负 z 轴方向则从 $O2s$ 值上减去这部分, 因此从 $O2s$, $O2p_x$ (还有很少成分的 $O1s$) 与 H_11s , H_21s 的线性组合而成的 $2a_1$ 分子轨道就可得到在三个原子核附近区域电子概率密度比较大的情况(见图 12-16)。因此 $2a_1$ 轨道是水分子的成键轨道。再来看 $1b_2$ 轨道。由于氧的 $2p_y$ 原子轨道中正的部分是加在分子中 H_1 这一边的, 因此在 $1b_2$ 轨道中 $O2p_y$ 的正瓣加上 H_11s , 就可使在 O 和 H_1 间电子出现的概率密度加大。当 $O2p_y$ 原子轨道中负的部分加在 $-H_21s$ 一边时, 情况也和上述相同, 就使 O 和 H_2 间电子出现的概率密度加大, 将 $1b_2$ 和 $2a_1$ 进行比较时我们就可发现由于 $2a_1$ 轨道中 H_1 和 H_2 原子轨道系数的值比较小, 因此 $2a_1$ 轨道对成键的贡献就没有 $1b_2$ 轨道大。

在 $3a_1$ 轨道中, 由于氧原子 $2s$ 和 $2p_x$ 的杂化就使电子概率密度沿负的 z 轴集中, 而不在氢

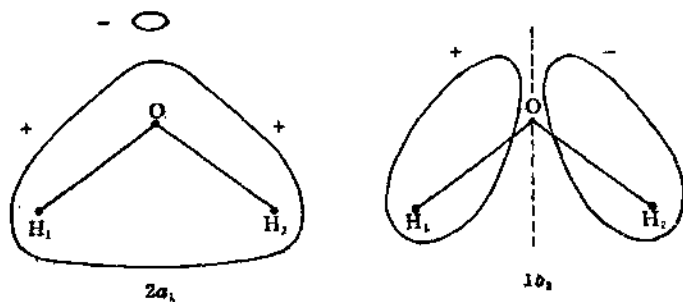


图 12-16 水分子中的两个主要成键轨道

原子附近,因此我们可将 $3a_1$ 轨道看作是有一些成键性质的孤对电子。 $1b_1$ 分子轨道显然是一个非键的氧的 $2p_x$ 原子轨道,其中有一对孤对电子。图 12-16 中为 $2a_2$ 和 $1b_2$ 两个主要成键轨道的形状,从这里可以看出,成键的分子轨道都是不固定地分布在整個分子中的,因此似乎和化学家们对化学键的概念没有多少相似之处,我们将在以后再进一步讨论这个问题,匹兹等人曾计算了无电子占据的 $4a_1$ 和 $2b_2$ 分子轨道,得到的结果为

$$\begin{aligned} 4a_1 &= 0.08(O1s) + 0.84(O2s_1) + 0.70(O2p_z) - 0.75(H_11s + H_21s) \\ 2b_2 &= 0.99(O2p_y) - 0.89(H_11s - H_21s) \end{aligned} \quad (12-48)$$

因为这两个分子轨道中氧和氢的原子轨道的系数的符号相反,所以使核间的电荷密度减小,因此它们都是反键轨道。图 12-17 表明了由分离原子的原子轨道组成水分子的分子轨道的能级图。

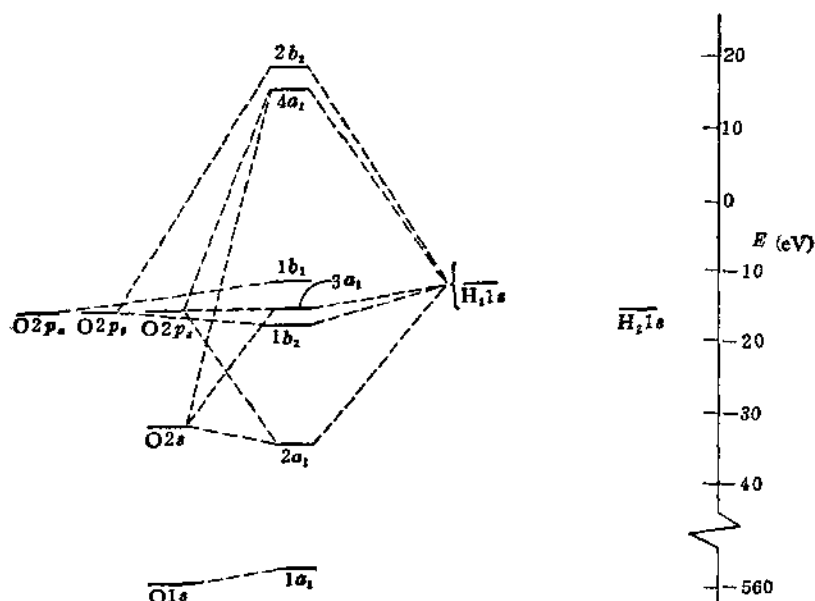


图 12-17 由极小基集组成水的分子轨道的能级图(注意:能量标度在曲折处的变化)

十几年以来不少作者⁽⁹⁾用自洽场方法对水分子基态进行了计算,但也有一些作者用变分-微扰法(第七章中讨论对氦原子的处理时曾经讲到过)和价键理论对水分子进行了计算。除此以外有些作者在计算中还考虑了组态相互作用,息弗和倍特在计算中应用了 1027 个组态。梅耶虽然只用了 237 个组态,但因为他使用了特殊的技巧,因此得到的能量比前者更接近于实验值。表 12-2 中列出了一部分作者的工作,从表中可以看出,尽管自洽场分子轨道计算可以得到较好的几何构型数据和偶极矩数值,但得到的结合能值却很差。将匹兹和曼列菲特所进行的极小基集计算得到的水分子的能量减去两个氢原子和一个氧原子的能量就可求得 H_2O 的结合能为 4.5eV,但实验值为 10.1eV。为什么会有这样大的误差呢?这是由于我们在讨论多电子原子结构时曾经指出的电子相关的缘故。当由两个氢原子和一个氧原子组成水分子时,其中同时形成了两个新的电子对。因为在同一分子轨道上的两个配成对的电子,在运动时通过的空间区域是相同的,所以相关能就很高,但是哈崔-福克的计算并没有估计到分子中的这部分额外相关能,当然它得到的结合能与实验值的偏差就很大了。

表 12-2 一些作者对水分子的计算结果

作 者	应用的方法	总能量(哈卅)	偶 极 矩	键 角	键 长
匹兹和曼列非	SCF 多中心 STO	-75.70	1.92D	100°	0.990Å
昂格,匹兹和张	SCF 多中心 STO	-76.00	2.03D	—	—
欧姆莱和克恩 ^[注1]	SCF 多中心 STO	-76.051	2.00D	106.1°	0.941Å
蒙哥马利, 洛纳和那脱 ^[注2]	变分-微扰法	-75.99	—	—	—
彼脱生和非飞 ^[注3]	Ab initio VB	-76.02	—	106.5°	0.968Å
总弗和倍特 ^[注4]	CI, GTO	-76.24	—	—	—
梅耶 ^[注5]	CI, GTO	-76.37	—	—	—
实验值		-76.48	1.85D	104.5°	0.957Å

注意: 第三列的总能量包括核的斥力在内。它是用真实的(或近似真实的)分子构型值计算得来的。

[注1] W. C. Emler and C. W. Kern *J. Chem. Phys.* **55**, 4851 (1971);

[注2] L. E. Montgomery, B. L. Bruner, and R. E. Knight, *ibid*, **52**, 4407 (1970);

[注3] C. Peterson and G. V. Pfeiffer, *Theor. Chim. Acta* **26**, 321 (1972);

[注4] H. F. Shaefer and C. F. Bender *J. Chem. Phys.* **55**, 1720 (1971);

[注5] W. Meyer, *Int. J. Quantum. Chem.*, **5s**, 341 (1971).

4. 对甲烷分子的自洽场处理

对甲烷分子进行自洽场计算时, 可以取碳的 $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 原子轨道与四个氢的 $1s$ 原子轨道来组成极小基集合。因为甲烷分子属于 T_d 点群, 从特征标表中得知 T_d 点群有 5 个不可约表示。即 A_1 , A_2 , E , T_1 和 T_2 碳的 $1s$ 和 $2s$ 轨道显然属于 A_1 , $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 则属于 T_2 。与水分子的情况相类似我们也可将甲烷中的四个氢原子的 $1s$ 轨道进行线性组合, 就可得到下列四个线性无关正交的未归一化的函数:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= H_1 1s + H_2 1s + H_3 1s + H_4 1s \\ \varphi_2 &= H_1 1s + H_2 1s - H_3 1s - H_4 1s \\ \varphi_3 &= H_1 1s - H_2 1s + H_3 1s - H_4 1s \\ \varphi_4 &= H_1 1s - H_2 1s - H_3 1s + H_4 1s \end{aligned} \right\} \quad (12-49)$$

φ_1 显然属于 A_1 , 如果将甲烷分子中的碳原子置于坐标的原点, 四个氢原子置于立方体的四个顶角上。

若立方体的边长为 2 个长度单位, 则四个氢原子的位置就可分别表示为: $H_1(1, 1, 1)$, $H_2(1, -1, -1)$, $H_3(-1, 1, -1)$, $H_4(-1, -1, 1)$ 现在再来看 φ_2 , φ_3 和 φ_4 应该属于那个不可约

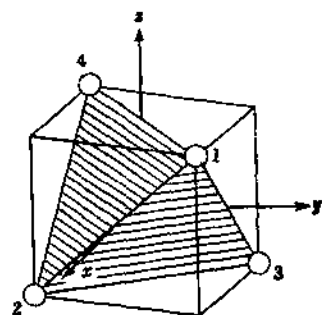


图 12-18 甲烷分子中氢原子的位置

表示, 我们先来看 φ_2 因为 $H_1 1s + H_2 1s - H_3 1s - H_4 1s$ 和 x 的变换性质相同, 例如, 对 σ_{yz} 的反映, φ_2 和 x 都将改变符号, 因此 φ_2 和 x 一样都属于 T_2 , 用同样方法可以看出 φ_3 和 y 的变换性质相同 φ_4 和 z 的变换性质相同, 因此 φ_3 和 φ_4 也都属于 T_2 (注意: x , y , z 所属的不可约表示可从特征标表中得知)。由此可知 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 、 φ_4 和碳原子的各个原子轨道所属的不可约表示分别为

轨 道	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	C1s	C2s	C2p _x	C2p _y	C2p _z
不可约表示 (对称种类)	a_1	t_2	t_2	t_2	a_1	a_1	t_2	t_2	t_2

从上述讨论可以看出 9 个轨道中有三个(即 $C1s$, $C2s$ 和 φ_1) a_1 轨道, 六个 t_2 轨道。在自洽场计算中我们就可得到三个 a_1 分子轨道和两个 t_2 轨道(每个都是三重简并的) 尼斯皮脱⁽¹⁰⁾ 曾经求得了这些分子轨道, 并计算了这些分子轨道的能量。他得到结果为

轨 道	$1a_1$	$2a_1$	$1t_2$	$2t_2$	$3t_2$
能量(哈崔)	-11.32	-1.01	-0.54	0.36	0.38

甲烷的基态所具有的闭壳层组态为

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^2(2t_2)^2(3t_2)^2$$

匹兹⁽¹¹⁾ 用一个简单的 STO 来表示每个基并且选用了合适的轨道指数他在几个不同的 CH 距离值对甲烷分子进行了自洽场法的计算, 求得了在能量极小时的键长为 1.089\AA , 与实验值 1.085\AA 极为一致, 他还以实验测得的键长求得下列分子轨道。

$$\begin{aligned} 1a_1 &= -0.005(H_11s + H_21s + H_31s + H_41s) + 1.001(C1s) + 0.025(C2s_1) \\ 2a_1 &= 0.186(H_11s + H_21s + H_31s + H_41s) - 0.064(C1s) + 0.584(C2s_1) \\ 1t_{2x} &= 0.318(H_11s + H_21s - H_31s - H_41s) + 0.554(C2p_x) \\ 1t_{2y} &= 0.318(H_11s - H_21s + H_31s - H_41s) + 0.554(C2p_y) \\ 1t_{2z} &= 0.318(H_11s - H_21s - H_31s + H_41s) + 0.554(C2p_z) \end{aligned} \quad (12-50)$$

以上述五个分子轨道中可以明显地看出, $1a_1$ 轨道主要是碳的 $1s$ 原子轨道, $2a_1$ 轨道则是由碳的 $2s$ 原子轨道和 φ_1 轨道线性组合的成键轨道, 从它可得出电荷在碳原子和四个氢原子间积聚的结论。 $1t_{2x}$ 轨道是一个成键轨道, 它是由 φ_2 轨道和 $C2p_x$ 重迭而组成的一个成键轨道, 由它可得出电荷在 x 轴周围的区域内积聚的结论, 从成键的 $1t_{2y}$ 和 $1t_{2z}$ 轨道则同样地可得出电荷在 y 轴和 z 轴周围区域内积聚的结论。

5. 自洽场分子轨道理论在测定分子几何构型等方面的应用

用从头计算法对分子的几何构型进行研究时, 可以将计算所得的体系总能量看作是几何构型的参数(键角或键长)的函数, 也就是用某种类型的计算过程求得相应于最小能量的结构参数, 例如用自洽场法可求得 F_2O 分子的电子能量(包括核间相斥)和 $F-O-F$ 角度之间的关系如下:

F_2O 的键角	60°	80°	100°	120°	180°
能量(哈崔)	-273.05	-273.36	-273.41	-273.39	-273.20

莫斯科威茨和哈立孙⁽¹²⁾ 求得了水分子的能量和键角之间的关系。

H_2O 的键角	45°	75°	95°	105°	135°	180°	105°	45°
CH 的距离(a.u)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.6	2.0
能量(哈崔)	-75.3814	-75.5032	-75.5412	-75.5493	-75.5419	-75.5163	-75.5142	-75.5362

上述结果与实验求得的平衡键角是很一致的, 通常误差仅在 $1\sim 2\%$ 。表 12-3 列出了一些分子用自洽场法计算得到的预测值和实验值的数据:

莱材⁽¹³⁾ 等人用 STO-3G 法计算了一些元素的氢化物的键长和键角, 现将其中的一部分列

表 12-3

分 子	H ₂ O	F ₂ O	LiO	O ₃	N ₃ ⁻
计 算 值	110°	102°	180°	118.5°	180°
实 验 值	104.5°	103°	180°	117°	180°

表 12-4 理论和实验所得的一些分子几何参数的比较

分 子	键 长 (Å)			键 角 (度)		
	STO-3G	4-31G	实 验	STO-3G	4-31G	实 验
H ₂	0.712	0.730	0.742			
CH	1.43	1.118	1.120	100.5	105.4	102.4
CH ₂ (¹ A ₁)	1.123	1.100	1.110			
CH ₂ (³ B ₁)	1.082	1.009	1.078	125.5	132.0	136
CH ₃	1.080	1.070	1.079	118.3	120.0	120
CH ₄	1.083	1.081	1.085			
NH(¹ Δ)	1.079	1.029	1.004			
NH(³ Σ ⁻)	1.082	1.033	1.048			
NH ₂ (² A ₁)	1.015	0.985	1.004	131.3	144.9	144
NH ₂ (³ B ₁)	1.058	1.015	1.024	100.2	108.3	103.4
NH ₃	1.033	0.991	1.012	104.2	115.8	106.7
OH	1.014	0.968	0.971			
OH ₂	0.990	0.951	0.957	100.8	111.2	104.5
Flu	0.956	0.922	0.917			

在表 12-4 中, 从表中可以看出计算值和实验值基本相符。

近年来有机化学家和理论化学家很感兴趣的亚甲基的结构研究也是颇为引人注目的。众所周知亚甲基有很大的反应活性, 当它一碰到诸如甲烷等分子时, 它就可与之生成乙烷, 并放出大量的热, 这清楚地表明反应物比生成物能量高得多, 因而远没有生成物那样稳定, 实验和理论研究的结果证明亚甲基的基态是三重态。可是最初光谱实验的观测认为它的基态是直线结构, 后来理论的研究表明它的构型是弯曲的, 进一步的实验证明它的确是弯曲型结构, 其键

表 12-5 分子轨道近似计算的键长键角与实验值的比较

分 子	平 衡 键 长 (Å)			分 子	平 衡 键 角 (度) (BAB)		
	CNDO	INDO	实 验		CNDO	INDO	实 验
A-B				AB ₂ 或 AB ₃			
H ₂	0.746	0.746	0.742	NH ₂	145.1	140.3	103.3
Li ₂	2.179	2.134	2.672	CO ₂	180.0	180.0	180
B ₂	1.278	1.278	1.589	NO ₂	137.7	138.5	132
C ₂	1.146	1.148	1.242	NO ₂ ⁻	118.3	118.6	115.4
N ₂	1.140	1.147	1.094	O ₃	114.0	115.5	116.8
O ₂	1.132	1.140	1.207	OF ₂	99.2	99.0	103.8
F ₂	1.119	1.128	1.435	NH ₃	106.7	109.7	106.6
LiH	1.573	1.572	1.593	CO ₃ ⁻	120.0	120.0	120.0
LiF	2.161	2.162	1.51	BF ₃	120.0	120.0	120.0
CO	1.191	1.196	1.128	NO ₃ ⁻	120.0	120.0	120.0
NO	1.152	1.159	1.151	NF ₃	104.0	101.0	102.5

角为 $138^\circ \pm 10^\circ$ 。应用 617 个组态对 CH_2 进行的组态相互作用的计算⁽¹⁴⁾得到了它的三重态的键角为 $134^\circ (\pm 2^\circ)$ 。

对于分子的几何构型也可用波普尔等人发展起来的近似方法理论来加以计算表 12-5 列出了用 CNDO 和 INDO 方法计算键长和键角的结果与实验值的比较,从表中可以看出大部分计算结果与实验是一致的。

CNDO 和 NDDO 法还可以计算分子的电荷密度,力常数,偶极矩,自由基(包括自由基正离子和负离子)的各向同性的超精细耦合常数(实验值是通过测定电子自旋共振谱来求得的)以及核-自旋耦合常数等。这些计算结果很多都是与实验结果相符合的,当然也有一些是不相符的,但必须指出 CNDO 和 NDDO 方法计算所得的分子的离解能误差是很大的。

三、多原子分子的价键理论

价键理论(也称电子配对法)是鲍林等人在海特勒-伦敦的工作基础上发展起来的一种处理多原子分子的理论,由于他与化学中原来具有的一些观点密切相关,因此化学家们很易接受。但是自从分子轨道理论提出来以后,特别是自洽场分子轨道理论和各种半经验的分子轨道理论的日益发展和广泛应用,价键理论可以说已进入了一个衰落的阶段,应该指出的是价键理论中一些观点(例如杂化,共振等)目前还被广泛接受和应用除此以外它对子描述电子对键特别方便,因此有些量子化学家认为只要将价键理论加以一定的改进,它还是可以成为一个较好的理论,为此我们将对价键理论作适当的介绍。

1. 建立正则共价结构波函数的方法——卢麦(Rumer)规则

价键理论的基本特点是将波函数写成描述化学键结构函数的线性组合,其间需要从化学的观点出发来确定何种结构对所研究的分子的态可能有较大的贡献,我们先来看怎样选出所给定分子的价键波函数,

多原子分子价键理论实际上是海特勒-伦敦方法的推广。因为 H_2 基态的海-伦波函数(没有包括归一化因子)为:

$$[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

即

$$|\varphi_a\bar{\varphi}_b| - |\bar{\varphi}_a\varphi_b| \quad (12-51)$$

所以若将上述描述一个键的方法推广到具有二个键的情况即 A_1 和 B_1 是两个可以组成键的两个原子轨道,另外 A_2 和 B_2 也是可以组成另一个键的两个轨道,我们就可以写出相应于每个轨道有一个电子的四个行列式波函数,与上述两个电子的情况类似,此四个电子体系的没有乘上归一化因子的波函数为

$$|\varphi_{A_1}\bar{\varphi}_{B_1}\varphi_{A_2}\bar{\varphi}_{B_2}| - |\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{B_1}\varphi_{A_2}\bar{\varphi}_{B_2}| - |\varphi_{A_1}\bar{\varphi}_{B_1}\bar{\varphi}_{A_2}\varphi_{B_2}| + |\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{B_1}\bar{\varphi}_{A_2}\varphi_{B_2}| \quad (12-52)$$

如果体系具有更多的键,也可以用同样的方法来建立其价键波函数。必须指出我们这里写出的只是可以形成的单态中的一个价键波函数,因为不同电子数目的体系可以有不同的单态数目(可参阅 J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure" Vol. I. p. 241),对于 2 个电子的体系就只有一个单态,而 3 个电子的体系就有两个单态,如果是 6 个电子的体系即就

有5个单态…。我们现在来看在四个电子的情况中，电子有几种配成对的可能性。除掉上述的 A_1-B_1 , A_2-B_2 外还可以有 A_1-A_2 , B_1-B_2 和 A_1-B_2 , A_2-B_1 两种匹配如果我们象(12-52)式那样写出这两种情况(单态)的波函数则可得到

$$|\varphi_{A_1}\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{B_1}\bar{\varphi}_{B_1}| - |\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{A_1}\varphi_{B_1}\bar{\varphi}_{B_1}| - |\varphi_{A_1}\varphi_{A_1}\varphi_{B_1}\varphi_{B_1}| + |\varphi_{A_1}\varphi_{A_1}\varphi_{B_1}\varphi_{B_1}| \quad (12-53)$$

$$|\varphi_{A_1}\bar{\varphi}_{B_1}\varphi_{A_2}\bar{\varphi}_{B_2}| - |\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{B_1}\varphi_{A_2}\bar{\varphi}_{B_2}| - |\varphi_{A_1}\bar{\varphi}_{B_1}\bar{\varphi}_{A_2}\varphi_{B_2}| + |\bar{\varphi}_{A_1}\varphi_{B_1}\bar{\varphi}_{A_2}\varphi_{B_2}| \quad (12-54)$$

上述两个函数和(12-52)式显然是线性相关的，因为容易证明(12-52)(12-53)与(12-54)式相加之和等于零，显而易见(12-52)式乘-1等于(12-53)与(12-54)式的和，因此实际上线性无关的只有(12-52)和(12-53)式，这样就得到了在这个四电子情况下的两个单态波函数，由此可见按图12-19画出的价键结构将得到比该体系实际的单态波函数来得多的波函数，因为其中各个函数不都是线性无关的。卢麦⁽¹⁵⁾对这个问题曾进行了研究，他提出了可以从一个简单的图形中来拣出那些可以作为独立结构的单态波函数，即所谓正则共价结构的规则，这种方法是将参加电子配对而成键的各个原子轨道(以 A , B , … 等表示)排列成一个闭合曲线或一个环(其排列和分子形状无关)，然后用直线使轨道配成对，在四原子间键的情况中(见图12-20)显然垂直的直线表示(12-52)式的函数，而水平的直线则表示(12-53)式的函数，而交叉的直线就表示(12-54)式的函数，他指出这类图形表示的结构中，凡没有交叉线的结构都是正则共价结构。

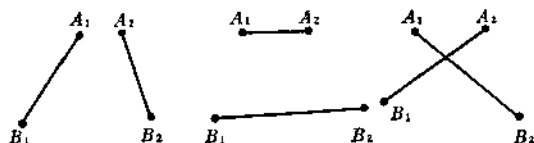


图 12-19

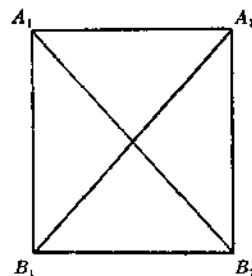


图 12-20 四原子间键的卢麦规则

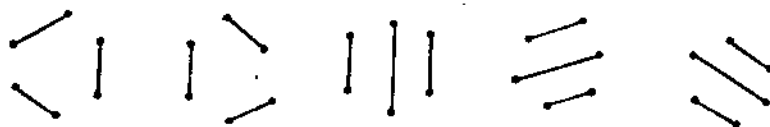
如果用 $\Phi(\parallel)$, $\Phi(=)$ 和 $\Phi(\times)$ 分别表示三种不同的成键情况，则

$$\Phi(\times) = -[\Phi(\parallel) + \Phi(=)] \quad (12-55)$$

如果有 $2n$ 个轨道，每个轨道有一个电子参加成键则能造出的正则共价结构数为

$$\frac{(2n)!}{n!(n+1)!} \quad (12-56)$$

例如苯分子中每个碳原子上有一个 p 电子，所以共有 $6!/3!4! = 5$ 个正则共价结构，即



这5个结构就是苯的 π 键的凯库勒结构和杜瓦结构。从上一章的讨论中得知如果在海特勒-伦敦波函数上加进离子项就可使结果更好一些。因此在构造价键波函数中也应当考虑到相应的离子结构。下面是考虑离子结构时价键理论遵循的一些原则：

(i) 共价的 A—A 同核结构总是比 A^+A^- 的离子型结构能量低。

(ii) 在离子型结构中, 负电荷出现在电负性最大的元素上与正电荷出现在电负性最小的元素上的情况是稳定的结构。

(iii) 在离子型结构中, 正负电荷靠近时的能量低于正负电荷远离时的能量。下面我们将根据以上讨论的方法来构造水分子的价键波函数。因为氧原子的组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 其中有一未成对的电子 $2p_x$ 和 $2p_y$, 如果我们 2 个氢原子的 $1s$ 轨道沿着 x 轴和 y 轴和氧原子靠拢就可形成共价键。(见图 12-21) 因此可将 $O2p_y$, $O2p_x$, $H_1 1s$ 和 $H_2 1s$ 四个原子轨道分别置于图 12-20 中的四个角上就可按 (12-52) 和 (12-53) 式得到下列水分子的两个正则共价结构的价键波函数

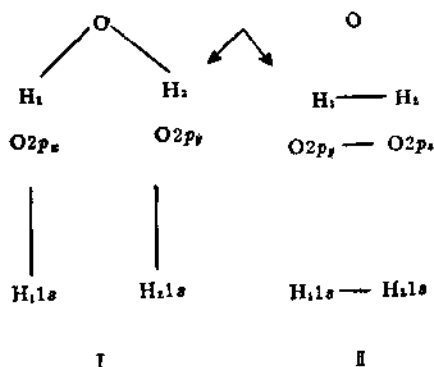
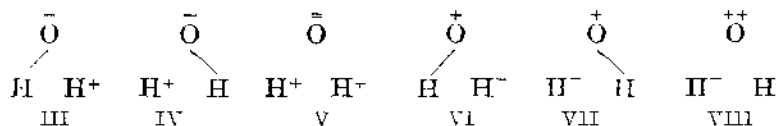


图 12-21 水分子的两个正则结构

$$\Phi_I = N |\cdots \widehat{p_y s_1} \widehat{p_x s_2}| = N |\cdots p_y \bar{s}_1 p_x \bar{s}_2| - N |\cdots \bar{p}_y s_1 p_x \bar{s}_2| - N |\cdots p_y \bar{s}_1 \bar{p}_x s_2| + N |\cdots \bar{p}_y s_1 \bar{p}_x s_2| \quad (12-57)$$

$$\Phi_{II} = N |\cdots \widehat{p_y p_x s_1 s_2}| = N |\cdots p_y \bar{p}_x \bar{s}_1 \bar{s}_2| - N |\cdots \bar{p}_y p_x \bar{s}_1 \bar{s}_2| - N |\cdots p_y \bar{p}_x s_1 s_2| + N |\cdots \bar{p}_y p_x s_1 s_2| \quad (12-58)$$

在上式中将 $O2p_y$ 和 $O2p_x$ 写作 p_y 和 p_x , 而 $H_1 1s$ 和 $H_2 1s$ 则写作 s_1 和 s_2 。如果考虑水分子的离子型结构时则可写出下列几种结构。



因为氧的电负性较氢大得多, 因此结构 VI, VII 和 VIII 的贡献都可忽略, 所以水分子合理的变分函数为

$$\Psi = c_I \Phi_I + c_{II} \Phi_{II} + c_{III} \Phi_{III} + c_{IV} \Phi_{IV} + c_V \Phi_V \quad (12-59)$$

其中 Φ_{III} 为相应于结构 III 的离子态函数, 也就是两个电子都在氧原子的 p_x 轨道上, 所以

$$\Phi_{III} = |\cdots \widehat{p_x s_1} \widehat{p_x s_2}| = |\cdots p_y \bar{s}_1 p_x \bar{s}_2| - |\cdots \bar{p}_y s_1 p_x \bar{s}_2| \quad (12-60)$$

Φ_{IV} 和 Φ_V 也可用同样方法求得, 由线性变分函数 (12-60) 式即得下列久期方程:

$$|H_{ij} - E S_{ij}| = 0 \quad (12-61)$$

要解出上述久期方程, 必须求出 Φ_I, \cdots, Φ_V 间的重迭积分, 其中的原子轨道都可用 STO 来表示, 从久期方程的最低根就可得到近似的基态能量 (较高的根都相应于激发态) 再计算出相应的系数, 就可求出价键基态波函数, 为了计算矩阵元, 必须采用一些半经验的方法 (鲍林等⁽¹⁰⁾曾做过这方面系统的研究)。这些方法包括把不同轨道间的重迭积分都加以忽略, 以及把包含交换多于两个电子坐标的交换积分加以忽略等。

全电子多原子分子的价键理论的头头算起法是很少有人计算的。彼脱生和菲飞曾用这种方法对水分子进行了计算, 他们用的是高斯型基函数。由于他们将氧原子的 $1s^2 2s^2 2p^5$ 和 $1s^2 2p^6$ 的组态产生的结构象 $1s^2 2s^2 2p^4$ 组态一样来加以对待, 所以得到了大量的结构, 他们的波函数

包含着 10 个共价和 39 个离子结构。他们计算所得的能量和键角键长和实验基本符合(见表 12-2)。

2. 杂化轨道理论

碳原子基态的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$, 它的谱项是 3P , 因为是三重态所以有两个未成对电子, 因此似乎碳原子应该是两价但是怎样来解释 CH_4 , CCl_4 等分子中的碳原子具有四价的性质呢?

碳既然是四价, 根据电子配对法一定有四个未成对的电子, 因此其组态一定为 $1s^2 2s 2p^3$, 从光谱的测定中得知谱项为 4S 时所具有的能量比 3P 基态要高出 33735.2 cm^{-1} ($=4.2 \text{ eV} = 96 \text{ 千卡/摩尔}$)。当碳原子(四价)与其他原子生成四个键时, 它所放出的能量显然比碳原子(二价)生成二个键时所释放出来的能量多, 这部分能量足够供给将二个 $2s$ 电子中的一个激发到 $2p$ 轨道的需要。这就说明为什么碳是四价。然而这个解释是不完全的, 因为它无法解释 CH_4 中的四个 C—H 键和 CCl_4 中四个 C—Cl 键完全等同的事实, 如果在 CCl_4 中因为碳原子的 4 个价电子中三个是 p 电子, 因此三个 C—Cl 键按理应互相接近于垂直(夹角应为 90°), 第四个键则应是氯与 $2s$ 轨道所形成的键, 由于 $2s$ 轨道不如 $2p$ 轨道集中子某一方向, 因此它和 Cl 的重迭肯定没有 $2p$ 轨道有效, 因此第四个键一定弱于其余三个, 但是实验证明四个 C—Cl 键是完全等同的它们间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。

斯莱脱⁽¹⁷⁾和鲍林⁽¹⁸⁾首先提出了碳原子中 $2s$ 和 $2p$ 轨道杂化的问题, 由于轨道的杂化将使电子密度在 C—H 键中更集中于 C 与 X 原子之间, 因此使键更加牢固。

(1) s 和 p 轨道的杂化 凡是由若干种不同的原子轨道“混合”起来组成一组新轨道的过程, 我们称之为杂化。一个 s 轨道和一个 p 轨道所组成的杂化轨道称为 sp 杂化轨道, 如果是一个 s 轨道分别和二个或多个 p 轨道组成的杂化轨道就称为 sp^2 和 sp^3 杂化轨道。因此杂化轨道是以原子轨道线性组合而成的。(注意: 杂化轨道和分子轨道虽然都是由原子轨道线性组合而成, 但前者是由一个原子内的原子轨道线性组合而成, 因此它仍旧是该原子的状态函数, 后者则不同, 它是由不同原子的原子轨道线性组合而成的, 因此它表示分子的状态函数。)现在先来看 sp 杂化, 如果是 $2s$ 轨道与 $2p_z$ 轨道, 我们就可得到下列两个杂化轨道。

$$\psi_1 = a_1 2s + b_1 2p_z \quad (12-62)$$

$$\psi_2 = a_2 2s + b_2 2p_z \quad (12-63)$$

当然这两个轨道必须是归一化的, 设 s 和 p (可以是 $2s$, $2p$ 也可以是 $3s$, $3p$, $4s$, $4p$ 等)都已归一化的函数, 则

$$\int \psi_1^2 d\tau = a_1^2 + b_1^2 = 1 \quad \text{和} \quad \int \psi_2^2 d\tau = a_2^2 + b_2^2 = 1 \quad (12-64)$$

因为

$$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0 \quad (12-65)$$

如果 ψ_1 和 ψ_2 是等价的两个杂化轨道则就有

$$|a_1| = |a_2| \quad \text{和} \quad |b_1| = |b_2|$$

也就是

$$a_1 = a_2 = b_1 = -b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (12-66)$$

所以

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2s + 2p_x) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2s - 2p_x)\end{aligned}\quad (12-67)$$

图 12-22 就是 ψ_1 和 ψ_2 的电子云分布图。

从图中可以清楚地看出 sp 杂化轨道的电子云在一个方面更为集中, 这就使它与其它原子轨道的重迭增加, 因而更利于键的生成。现在再来看 sp^3 杂化的 3 个杂化轨道, 即

$$\begin{aligned}\psi_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y \\ \psi_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y \\ \psi_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y\end{aligned}\quad (12-68)$$

由于它们必须是正交归一化的, 因此就有

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1 \quad (i=1, 2, 3) \quad (12-69)$$

$$a_ia_j + b_ib_j + c_ic_j = 0$$

$$(i \neq j=1, 2, 3) \quad (12-70)$$

上式中有 6 个方程 9 个未知数, 因此我们可以自由地选择 3 个未知数, 如果我们取 $a_1 = b_1/1/\sqrt{2} = 1/\sqrt{3}$ 并令 $c_1 = 0$ 我们就可得到

$$\left. \begin{aligned}\psi_1 &= (1/\sqrt{3}) (s + \sqrt{2} p_x) \\ \psi_2 &= (1/\sqrt{3}) [s - (\sqrt{2}/2) p_x + (\sqrt{6}/2) p_y] \\ \psi_3 &= (1/\sqrt{3}) [s - (\sqrt{2}/2) p_x - (\sqrt{6}/2) p_y]\end{aligned} \right\} \quad (12-71)$$

由于 ψ_2 和 ψ_3 可以从 ψ_1 绕 z 轴旋转 120° 而得到, 因此这三个杂化轨道显然是三个等价轨道。具有平面正三角形结构的 BF_3 , BCl_3 等分子中的 B 和许多有机化合物 (例如乙烯) 中的碳原子都是使用的 sp^3 杂化轨道。关于 sp^3 杂化的四个杂化轨道, 我们可以用下列方法获得。

若用矢量 \mathbf{p} 来表示沿任何方向的 p 轨道, 令 \mathbf{p} 的方向余弦为 $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$, 则 \mathbf{p} 沿 x , y , z 轴的分量分别为 $|\mathbf{p}| \cos \alpha$, $|\mathbf{p}| \cos \beta$, $|\mathbf{p}| \cos \gamma$ (见图 12-23), 所以

$$\mathbf{p} = i|\mathbf{p}| \cos \alpha + j|\mathbf{p}| \cos \beta + k|\mathbf{p}| \cos \gamma \quad (12-72)$$

$$\text{因为 } i|\mathbf{p}| = \mathbf{p}_x, j|\mathbf{p}| = \mathbf{p}_y, k|\mathbf{p}| = \mathbf{p}_z$$

所以

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_x \cos \alpha + \mathbf{p}_y \cos \beta + \mathbf{p}_z \cos \gamma \quad (12-73)$$

设方向余弦

$$\cos \alpha = l, \cos \beta = m, \cos \gamma = n$$

则上式可写成

$$\mathbf{p} = l\mathbf{p}_x + m\mathbf{p}_y + n\mathbf{p}_z \quad (12-74)$$

按照量子力学的迭位原理 (见第四章量子力学的基本假定 II) 简并态的任何线性组合, 即

$$p = c_1 p_x + c_2 p_y + c_3 p_z \quad (12-75)$$

也一定是体系的可能态。将(12-74)式和(12-75)式相比就得知 c_1, c_2, c_3 就是 l, m, n , 因此对于沿任何方向的某一个 sp^3 杂化轨道就可以表示为

$$\psi_I = as + b(l_1 p_x + m_1 p_y + n_1 p_z) \quad (12-76)$$

另一个杂化轨道, 同样也可表示为

$$\psi_{II} = as + b(l_2 p_x + m_2 p_y + n_2 p_z) \quad (12-77)$$

设此两个杂化轨道中的 a 和 b 都相等, 且 s, p_x, p_y 和 p_z 都是正交归一化的函数将 ψ_I 乘上 ψ_{II} 的共轭复数并对整个空间积分, 因为 ψ_I 和 ψ_{II} 必须正交, 且 $l_i^2 + m_i^2 + n_i^2 = 1$ ($i=1$ 或 2), $l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2 = \cos \theta$, 所以就得到

$$a^2 + b^2 \cos \theta = 0 \quad (12-78)$$

因为 $a^2 + b^2 = 1$, 因此

$$\frac{a^2}{b^2} = -\cos \theta, \quad b^2 = \frac{1}{2 \sin^2(\theta/2)} \quad (12-79)$$

从上式的第一式可以看出, 当 $\theta > 90^\circ$ 时, a^2/b^2 是正数, 且 a/b 是实数, 如果 $\theta = 90^\circ$, 则 $a^2/b^2 = 0$, $b = 1$ 而杂化轨道就是 p 轨道, 也就是说 s 轨道没有参加杂化。如果 $a = b = 1/\sqrt{2}$, 这就是 sp 杂化轨道的情况, (由 12-79) 式得知其夹角为 180° , 也就是 sp 杂化呈直线型, 根据价键理论不少分子中的原子都是采用 sp 杂化轨道来和其它原子相结合的, 例如, $\text{HC}_3\text{—Zn—CH}_3$, $\text{HC}_3\text{—Cd—CH}_3$ 和 Cl—Hg—Cl 中的 Zn , Cd , Hg 以及一些有机化合物, 例如 $\text{H}_2\text{C=C—CH}_2$ 的中间一个碳原子等。如果 $a = \frac{1}{\sqrt{3}}, b = \sqrt{\frac{2}{3}}$, 此即 sp^2 杂化轨道的情况将 a 和 b 代入 (12-79) 式就可得到 $\theta = 120^\circ$, 这说明 sp^2 杂化轨道间的夹角是 120° BF_3 , BCl_3 中的硼原子, 乙烯等分子中的碳原子都具有 sp^2 杂化轨道。

最后我们再来导出 sp^3 杂化轨道的波函数。从甲烷是四面体构型得知各轨道间夹角为 $109^\circ 28'$, 所以 $\cos \theta = -1/3$ 从 (12-79) 式就得到 $a = 1/2, b = \sqrt{3}/2$ 。从图 12-18 中可以看出, 由原点到四个氢原子方向的方向余弦(即 l, m, n) 分别为:

$$1/\sqrt{3}(1, 1, 1), 1/\sqrt{3}(1, -1, -1), 1/\sqrt{3}(-1, 1, -1), 1/\sqrt{3}(-1, -1, 1)$$

将此结果以及 sp^3 杂化轨道的 a 和 b 值代入 (12-76) 式, 我们就可得到四个 sp^3 杂化轨道,

$$\left. \begin{aligned} t_{e1} &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z) \\ t_{e2} &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z) \\ t_{e3} &= 1/2(s - p_x + p_y - p_z) \\ t_{e4} &= 1/2(s - p_x - p_y + p_z) \end{aligned} \right\} \quad (12-80)$$

上式中的 t_e 是四面体的意思。一个 sp^3 杂化轨道的界面图则如图 12-24 所示。

甲烷有许多正则共价结构和离子结构, 但是从化学的观点来看, 下述的共价结构应该是波函数中主要的部分, 即

$$|1s\bar{s} \quad s_1 t_{e1} \quad s_2 t_{e2} \quad s_3 t_{e3} \quad s_4 t_{e4}| \quad (12-81)$$

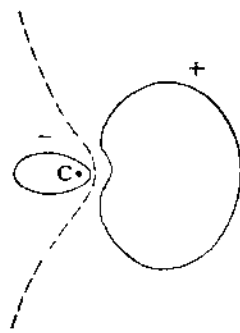


图 12-24 碳的 sp^3 杂化轨道

其中 $1s = c1s$, $s_1 = H_1 1s$ 等, 上式是一个 $2^4 = 16$ 个行列式的线性组合。这里就不详细写出。

除 CH_4 , CCl_4 以外, 其它的石蜡系化合物 SiH_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等许多包含以 4 个单键和其它原子相结合的 C 和 Si 的化合物, 都具有 sp^3 杂化轨道。

(2) 包括 d 轨道在内的杂化轨道 上面我们从四个原子轨道 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 和其中的 3 个或 2 个分别造出了 4 个, 3 个和 2 个等价轨道(或称等性轨道), 凡是电子云分布相同而只是空间的取向不同的轨道就称为等价轨道, 现在要问如果把 d 轨道也包括进去, 也就是从原子轨道 s , p_x , p_y , p_z , d_{x^2} , d_{y^2} , d_{z^2} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ 等出发来加以线性组合, 又可以组成多少组不同的等性轨道呢? 实际上这就是包括 d 轨道在内的杂化轨道的构造问题, 解决这个问题最好的办法是应用群论, 因为任何一组等性轨道都是一个具有特征的对称群表示的基, 通常是可约表示的基, 但是可以应用群的特征标表将可约表示化为不可约表示, 也就是可以将等性轨道作为基的表示化为若干个不可约表示。另一方面我们知道原子轨道 s , p , d 等轨道也都是群的不可约表示的基(见第十章第五节中“原子轨道的分类”), 因此我们可按那些不可约表示, 将属于该不可约表示的各个原子轨道代入就可得到我们所需要的等性轨道。实际上和第十章讨论过的寻找对称性匹配函数的方法基本相同, 不过在进行到步骤 4 时, 不是按(10·96)式进行, 而是用原子轨道代入各不可约表示, 这是因为我们现在不是构造分子轨道而是构造由原子轨道组成的杂化轨道。现将上述过程举例说明如下, 若要求出在平面上的三个夹角为 120° 的等价轨道, 则首先要判别该三角轨道属于何种对称群, 显然上述等价轨道是属于 D_{3h} 点群。表 12-6 列出了 D_{3h} 的特征标表。若用 σ 来标记这三个等价轨道, 现在来考虑将各个对称操作作用在 σ 上的情况, 当将 E 作用在这三个等价轨道上时, 就相等于将一个单位矩阵作用于三个轨道, 其结果当然不变, 因此特征标等于 3, 对于 xy 平面上的反映也将使三个轨道不变, 所以特征标也等于 3 (见图 12-25), 当将 C_3 , C_2 对称操作作用在三个轨道上时, 将使各个轨道都改变了位置因为绕

表 12-6 D_{3h} 的特征标表

			E	σ_h	$2C_3$	$2C_2$	$3C'$	$3\sigma_v$
s, d_{z^2} $\left\{ \begin{array}{l} p_z \\ p_x, p_y \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} \\ d_{xz}, d_{yz} \end{array} \right\}$	$1, x^2+y^2, z^2$	A'_1	1	1	1	1	1	1
		A'_2	1	1	1	1	-1	-1
		A''_1	1	-1	1	-1	1	-1
	z $(x^2-y^2, xy)(x, y)$ (xz, yz)	A'_2	1	-1	1	1	-1	-1
		E'	2	2	-1	-1	0	0
		E''	2	-2	-1	1	0	0
	σ	σ	3	3	0	0	1	1
		π	6	0	0	0	-2	0

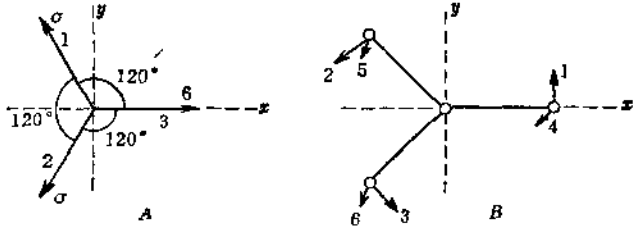


图 12-25 具有 D_{3h} 对称性的价轨道和键的形成

z 轴进行顺时针方向旋转 120° 的矩阵为

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

显然特征标等于零, 而 s_3 对称操作则是在 c_3 操作后再在 xy 平面上反映, 所以特征标也等于零, 对称操作 c'_2 即绕 x 轴旋转 180° , 这将使轨道 2 和 3 交换了一下, 但轨道 1 却不变, 因此特征标为 1, 对于 xz 平面的反映 (即 σ_v) 将得到与 c'_2 相同结果, 所以特征标也等于 1。在表 12-6 中列出了 σ 在各个对称操作作用下的特征标, 应用视察法或 (10-79) 式就可以将 σ 轨道的可约表示化为不可约表示的和, 即

$$\sigma = A'_1 + E' \quad (12-82)$$

将属于 A'_1 和 E' 的原子轨道 (见表 12-7) 代入上式, 就得到下列各可能组合

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= s + p_x + p_y \\ \sigma &= d_{x^2} + p_x + p_y \\ \sigma &= s + d_{xy} + d_{x^2-y^2} \\ \sigma &= d_{x^2} + d_{xy} + d_{x^2-y^2} \end{aligned} \right\} \quad (12-83)$$

因此可以由电子组态 sp^2 , sd^2 , dp^2 , d^3 中的任何一个来组成三个等价轨道。

用同样的方法也可以讨论各种双键形成的可能性。大家所熟知的乙烯中的双键就是由一个上述的 σ 轨道 (通常设它为 sp^2 杂化) 加上一个由垂直于 σ 轨道所在平面的 2 个 p 轨道而形成的 π 键所构成。现在来考虑 D_{3h} 构型的多原子分子中的中心原子和周围原子间生成双键的情况, σ 键的构成已如上述, 因此我们将专门讨论 π 键的构成, 和乙烯中的情况相似多原子分子中的 π 键的生成也是由垂直于键轴的 p 轨道所构成。由于外围的每个原子可以有 2 个这样的 p 轨道 (见图 12-25), 我们将用 1, 2, 3 标记在 xy 平面上的 p 轨道, 而用 4, 5, 6 标记平行于 z 轴的 p 轨道。并用 π 来标记这组轨道。同上面讨论 σ 的表示一样, 我们也可以得到 π 的可约表示的特征标, 它们分别是:

E : 所有轨道不变; 特征标为 6

σ_h : 1, 2, 3 轨道不变, 4, 5, 6 轨道改变符号; 特征标为 0

c_3 : 所有轨道都改变位置; 特征标为 0

s_3 : 所有轨道都改变位置; 特征标为 0

c'_2 (绕 x 轴旋转): 2, 3, 5, 6 轨道改变位置; 1, 4 轨道改变符号; 特征标为 -2

σ_v (在 xz 平面上的反映): 2, 3, 5, 6 轨道改变位置; 轨道 4 不变; 轨道 1 改变符号; 特征标为 0

以上结果都总结在表 12-7 中, 所以 π 表示就可写成如下的不可约表示的和 (用视察法或 (10-79) 式), 即

$$\pi = A'_2 + A''_2 + E' + E'' \quad (12-84)$$

为了生成 π 键, 中心原子必须具有与外围原子的 p 轨道的变换性质相同的合适轨道, 因此中心原子用以生成 π 键的轨道必须属于 (12-84) 式中的不可约表示中的一个。它们就是属于 A'_2 的 p_z , 属于 E'' 的 d 轨道 (d_{xz} , d_{yz}) 和属于 E' 的两个在原先形成 σ 键时没有应用到的轨道 (注意:

属于 E' 有 4 个轨道其中的两个已用于构成 σ 键), 但原先的 σ 轨道可能包含属于 E' 的 p 和 d 轨道的混合情况, 因此由这些轨道形成的 π 键将弱于由属于 A_2'' 和 E'' 的轨道所形成的 π 键。于是我们可将生成双键的 σ 和 π 轨道(即各种可能的杂化轨道)归纳如下:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma \text{ 轨道} \quad sp^2 \quad dp^2 \quad sd^2 \quad d^3 \\ \pi \text{ (强) 轨道} \quad pd^2 \quad pd^2 \quad pd^2 \quad pd^2 \\ \pi \text{ (弱) 轨道} \quad d^2 \quad d^2 \quad p^2 \quad p^2 \end{array} \right\} \quad (12-85)$$

(注意: π (强) 轨道 pd^2 中的 p 和 d 轨道是属于 A_2'' 和 E'' , 而 π (弱) 轨道中的 d 和 p 轨道都属于 E' 不可约表示) 由此可见象 SO_3 这样的分子其中的 s 原子除与周围三个氧原子生成 σ 键以外, 还可以用 pd^2 轨道(或 d^2 轨道)与氧原子的 p 轨道生成 π (强) 键(或 π (弱) 键)。

表 12-7 中列出了较常见的中心原子的外围有 2 到 8 个原子的各种杂化轨道的情况, 表中括弧内的二个或更多的轨道是可供选择用的, 应用时只选其中的一个, 必须提出的是表 12-8 仅告诉我们各个电子组态时键的排列(即几何构型)和由中心原子的 d 和 p 轨道杂化而生成的 π 轨道以构成多重键的各种可能性。唐敖庆等人⁽¹⁹⁾曾提出了造一般键函数的矩阵变换法, 他们把 f 轨道也组合了进去, 得到了包含 f 轨道在内的杂化轨道。

3. 多原子分子价键理论和分子轨道法的比较

上述杂化轨道理论通过用中心碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢的原子轨道间相互作用形成的

表 12-7 包括 d 轨道在内的一些杂化轨道

配位数	轨道名称 (形成 σ 轨道时所应用的电子组态)	几何构型 (键的排列)	π (强) 轨道	π (弱) 轨道
2	sp	直线	p^2d^2	—
	dp	直线	p^2d^2	—
	p^2	轨道间成一定角度	$d(pd)$	$d(sd)$
	ds	轨道间成一定角度	$d(pd)$	$p(pd)$
3	sp^2	三角平面	pd^2	d^2
	dp^2	三角平面	pd^2	d^2
	ds^2	三角平面	pd^2	p^2
	d^3	三角平面	pd^2	p^2
	dsp	不对称平面	pd^2	$(pd)d$
	p^3	三角棱锥	—	$(sd)d^4$
	p^3	三角棱锥	—	$(sd)d^4$
4	sp^3	四面体	d^2	d^3
	d^3s	四面体	d^2	p^3
	dsp^2	四方平面	d^3p	—
	d^2p^2	四方平面	d^3p	—
5	$ds p^3$	双锥体	d^2	d^2
	d^3sp	双锥体	d^2	p^2
	d^2sp^2	四方锥体	d	pd^2
	d^2sp^3	八面体	d^3	—
	d^4sp	三角棱柱体	—	p^2d
	d^5p	三角棱柱体	—	p^2s
7	d^3sp^3	ZrF_7^{3-}	—	d^2
	d^4sp^3	TaF_7^{3-}	—	dp
8	d^4sp^2	十二面体	d	—

双中心键圆满地解释了甲烷分子的构型问题, 如果从分子的行为显示出其中的键似乎是定域的, 则称此分子中键为定域键。从价键理论(也就是电子对键)的观点出发来考虑问题时为了得到定域键, 杂化概念的引入是完全必要的。但在前面 CH_4 的分子轨道处理中, 我们看到杂化的概念并不出现, CH_4 分子中的 10 个电子只是依次填入 5 个能量最低的分子轨道。这是因为分子轨道理论强调的是整个分子范围内电子的离域而不是局限于双原子间的定域键。许多实验事实指出, 象石蜡系这类分子的总能量(生成热), 偶极矩以及键长和键角等分子的集体性质都可以精确地表示为键性质的加和(键长和键角也与分子的集体性质有关, 因为它必须使分子的总能量为极小值)。不少化学工作者(包括理论和实验工作者)不正确的接受了这个“事实”, 因而导致思想上的混乱和行动上的盲目, 他们常常企图研究为什么分子中的电子是定域的, 或用实验来测定自由基中未配对电子自旋的分布以确定发生这种定域作用的范围等。但是即使象石蜡系这样的饱和烃分子, 它们的分子轨道也并不局限于双原子之间, 因此任何按定域键的图象讨论单电子性质的企图不仅是没有根据的而且是不可能取得成功的, 对于分子定域键的模型只是为了简单而容易地预计一些目前还不能用量子理论直接计算的性质。因此它的价值不在于它的真实性而在于它能解决实际问题, 正好象我们在工程中所用的模拟计算那样, 我们可以用电环路来仿效桥中的应力, 但决不能说桥就是由“电环路”所组成一样。

但是我们要问分子轨道又怎样来解释上述石蜡系分子集体性质所具有的加和性呢? 如果我们取原子轨道和杂化轨道的线性组合来构成分子轨道就可获得定域键的分子轨道, 它们通常是等价轨道的良好近似, 例如在甲烷中则可用

$$\psi_1 = a t_{\sigma 1} + b 1s_1 \quad (12-86)$$

来表示甲烷分子中的一个等价轨道, 其中 $t_{\sigma 1}$ 就是 C 的一个杂化轨道, $1s_1$ 是氢原子的 $1s$ 轨道, 其它的三个分子轨道也可用类似的方法来构成。事实上在本章开始用简单分子轨道对一些分子的电子结构进行讨论时也用到了杂化轨道的概念。通常有一种比较盛行的看法, 认为价键理论只适合描述定域键, 而分子轨道理论则只适合描述整个分子范围内的电子的运动(一般我们将这种分子轨道称之为非定域轨道或离域轨道)。通过上述甲烷分子的定域分子轨道的构造, 就可看出这种看法是片面的。实际上早在量子化学发展的初期, 洪特, 考逊等人就进行了定域分子轨道的研究, 后来利那-琼斯又进行了系统的研究⁽²⁰⁾ 近年来一些作者曾进行了这方面的工作, 他们处理了 Li_2 , N_2 , H_2O , CH_4 等不少分子。

然而定域分子轨道的应用范围却没有非定域分子轨道来得广, 非定域分子轨道可以应用于任何分子, 可是定域分子轨道只能应用于分子的闭壳层组态的描述, 对于具有开壳层组态的分子激发态就不适用, 因为激发态中的在未充满轨道上的电子, 是非定域的, 因此凡是只需要应用基态波函数就可计算的许多性质。例如, 电子概率密度, 偶极矩, 几何构型, 生成热等应用定域和非定域轨道都可计算。但是那些除掉应用基态波函数外, 还要应用到激发态波函数来计算的一些性质, 例如紫外吸收光谱, 分子的电离能等就不能应用定域轨道来计算。另一方面价键理论也可以用正则共价结构再加上离子结构来描述, 诸如丁二烯和苯这些分子中的大 π 键⁽²¹⁾, 因此它也不是只能描述定域键。从目前的情况来看, 分子轨道法是研究多原子分子电子结构的主要方法。

习 题

1. N_2^- 和 NNO 都是线性分子, 写出它们基态时电子组态和谱项。
2. 已知 BF_3 具有三角平面结构, 试用分子轨道理论来描述 BF_3 中的电子结构, 并与杂化轨道理论对 BF_3 的描述作一比较。
3. 从实验测得甲醛分子具有平面结构, 试用分子轨道理论来描述甲醛中的电子结构。并列对甲醛进行极小基计算时的分子轨道。
4. 试以缪立根的近似方法将四中心积分($ab; cd$)化为双中心积分。
5. 如果应用扩张基来计算 H_2O 的近似哈崔-福克波函数时, 就需要把 O 氧原子的 $3d$ 轨道包括在基集合内, 试用群论的方法来判断在五个 d 轨道 $3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$ 中何者将不出现在水分子基态的分子轨道中。
6. 雷息⁽²²⁾(Ransil)于1960年发表的关于氟化氢的LCAO自洽场计算中, 曾采用下列斯莱脱函数; $\phi(F; 1s) = \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta_1 r}$, $\phi(F; 2s) = \left(\frac{\zeta_2^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} re^{-\zeta_2 r}$, $\phi(\text{H}; 1s) = \left(\frac{\zeta_3^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta_3 r}$ 等试用斯莱脱规则(见第九章)求出 ζ_1 , ζ_2 和 ζ_3 。
7. 试根据表 12-8 估计 PCl_5 的构型和其中的生成的 σ 键和 π 键的情况。
8. 卡波兰⁽²³⁾在1957年得到了下列 NH_3 中的 N—H 成键轨道

$$\psi_1 = 0.762s + 0.162p_z - 0.27\text{H}_0$$

$$\psi_2 = 0.622p_x + 0.49\text{H}_x$$

$$\psi_3 = 0.622p_y + 0.49\text{H}_y$$

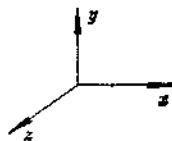
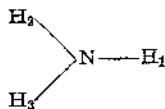
其中

$$\text{H}_0 = \sqrt{\frac{1}{3}} (\text{H}_1 1s + \text{H}_2 1s + \text{H}_3 1s)$$

$$\text{H}_x = \sqrt{\frac{1}{6}} (2\text{H}_1 1s - \text{H}_2 1s - \text{H}_3 1s)$$

$$\text{H}_y = \sqrt{\frac{1}{2}} (\text{H}_1 1s - \text{H}_3 1s)$$

试求出 NH_3 中的三个等价轨道。



参 考 书

1. 有山孝等著 化学物理 I(1959)。
2. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, Molecular Orbital Theory (1964)。
3. C. Sandorfy, Electronic Spectra and Quantum Chemistry(1964)。
4. J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids.
5. I. N. Levine, Quantum Chemistry (1975)。
6. 分子轨道近似方法理论 波普尔等著, 江元生译(1978)。
7. H. Eyring, L. J. Walter and G. E. Kimball, Quantum Chemistry. (1944)。
8. 原子价理论、默雷尔等著, 文振翼等译(1978)。
9. Lionel Salem. The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems (1966)。
10. W. Byers Brown. Physical Chemistry Series One, Vol. I. Theoretical Chemistry 1972。

参 考 文 献

1. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **46**, 497(1949).
2. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc., (London)*, A **200** 542(1950).
3. J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 303(1960).
4. W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657(1969).
5. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5001(1970); W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **53**, 932(1970).
6. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724(1971).
7. J. A. Pople and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4643(1968).
8. R. M. Pitzer and D. P. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4782(1970); S. Aung, R. M. Pitzer and S. I. Chan *ibid.*, **49**, 2071(1968).
9. I. N. Levine, *Quantum Chemistry* p. 396(1975).
10. R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1114(1960).
11. R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4871(1967).
12. J. W. Moskowitz and M. C. Harnison, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3550(1965).
13. W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. V. Curtiss and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6377 (1971).
14. D. R. McLaughlin, C. F. Bender and Schaefer, *Theor. Chim. Acta*, **25**, 352(1972).
15. G. Rumer, *Göttingen Nachr.*, **377**(1932).
16. L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **1**, 280(1930); M. Simoneta and V. Schomaker, *ibid.*, **19**, 649(1951).
17. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **37**, 481(1931).
18. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367(1931).
19. 唐敖庆, 卢锡槐, 中国化学会志 **17**, 251(1950); 唐敖庆, 中国化学会志 **18**, 15(1951); 唐敖庆, 刘若庄, 中国化学会志 **18**, 15(1951); 唐敖庆, 戴树珊, 东北人民大学自然科学学报 **2**, 215(1956)。
20. J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc., A* **198**, 1, 14(1949); G. G. Hall and J. E. Lennard-Jones *ibid.*, A **202**, 155(1950); J. E. Lennard-Jones and J. A. Pople, *ibid.*, A **202**, 166(1950).
21. P. P. Craig, *Proc. Roy. Soc., (London)* A **200**, 271, 390, 401(1950).
22. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 239, 245(1960).
23. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1704(1957).

第十三章 共轭分子的电子结构

凡是具有交替单双键的平面有机分子都称为共轭分子,其中大部分都是不饱和烃(图 13-1)。所谓共轭体系只是限于不饱和碳原子部分而与其他原子无关。例如在乙苯中的乙基就不属于共轭体系(图 13-1)。

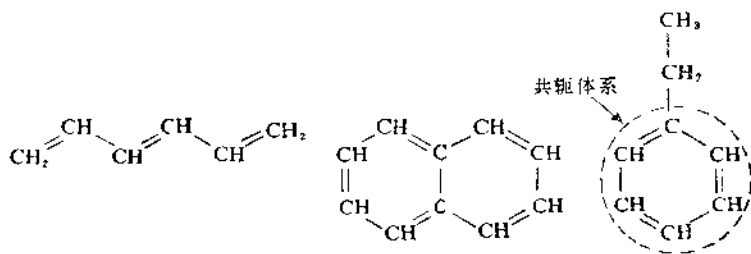


图 13-1 共轭烃

一、休克尔(Hückel)分子轨道(HMO)理论

1. 简单理论提出的必要性

共轭分子具有以下一些特殊的化学性质:

(1) 较大的化学反应性。例如共轭多烯烃就比非共轭多烯烃容易进行亲核加成,在芳香烃中还有很多比共轭多烯烃更容易进行反应的芳香族取代作用。

(2) 共轭体系的紫外吸收带出现在比类似的非共轭体系波长更长的区域,而且其强度通常更强,染料的颜色就可作为这个性质的非常明显的例子。

(3) 在外磁场存在情况下,从芳香族分子具有大的抗磁磁化率和磁共振信号的强烈位移,可以证明确实有电子在碳环上流动。

(4) 从有影响的取代基将改变分子其余部分的性质这一点,可以证明共轭体系中电子的

影响可以很容易地从分子的一部分传到另一部分。

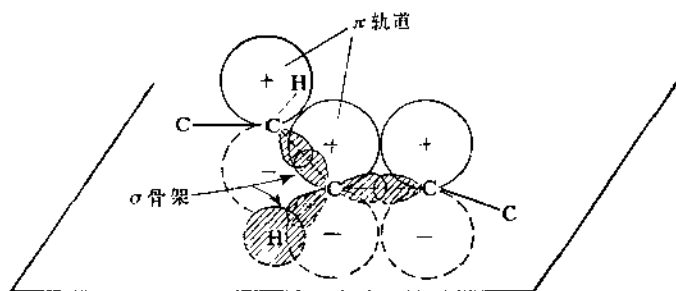


图 13-2 π 轨道和 σ 骨架

根据共轭分子的上述性质,和其他实验事实(例如苯中的 C—C 键都等于 1.39\AA),如果用价键理论的交替单双键显然是无法解释的,通常对于共轭分子可以用如下的图象来描述:分子中

的各个碳原子都以 sp^2 杂化轨道与相邻的二个碳原子的 sp^2 杂化轨道,以及一个 H 原子生成三个 σ 键(见图 13-2)每个碳原子还有一个没有参加组成 sp^2 杂化的 p 轨道,即 π 轨道,每个 π 轨

道上有一个 π 电子,这些 π 电子是在整个碳原子的范围内运动的,这种电子的离域性就是共轭分子的特性。

在处理上述 π 电子体系时,经常应用一种把 π 电子和 σ 电子分开来考虑的近似处理,这种处理一般来说可以认为是合理的,因为 π 电子所组成的分子轨道在碳原子所在的平面上有一个节面,也就是在这平面上 π 电子不出现,但是如果 σ 和 π 的电子云有一定程度的重叠,这种近似就要失败,所以必须假定对于所有的 π 电子状态 σ 骨架将不变,从大量的实验事实(例如共轭分子的特征光谱,电离势,偶极矩,相对反应活性等)说明可以采用这种近似,如果应用把 π 电子和 σ 电子分开来的近似时, π 电子的哈密顿函数就可写成

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H^{*}(i) + \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \sum_{j=1}^{n_{\sigma}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (13-1)$$

$$H^{*}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \quad (13-2)$$

其中 V_i 是第 i 个 π 电子在核和 σ 电子势场中的势能($V_i = \sum_{\mu=1}^N -\frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}}$)。如果将分子轨道 ψ_{π} 用原子轨道的线性组合来表示,并应用变分法,求出变分积分 $\int \psi_{\pi}^{*} H_{\pi} \psi_{\pi} d\tau$ 极小时的 ψ_{π} ,就可得到分子轨道和相应的能量。但是即使应用了这样的 LCAO-MO 法处理,在处理比较复杂的共轭分子时,计算过程还是比较复杂,因此还必须采用更简化的近似计算方法。

由于应用了半经验的方法使计算共轭分子的工作很容易进行,多年来曾经对 π 电子体系进行了大量的量子力学研究工作。另一方面共轭分子对生物学研究的重要作用也是推动这方面研究工作的一个重要因素。

2. 休克尔分子轨道法

休克尔⁽¹⁾在 1931 年提出了一个半经验的处理 π 电子体系的理论称为休克尔分子轨道(HMO)法,这是一种应用很广泛的近似方法,其中包含了如下三个假定:

(1) π 电子的哈密顿函数(即(13-1)式)近似地可用下式表示:

$$H_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H^{**}_i$$

其中

$$H^{**}_i = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{\mu=1}^N \frac{Z'_{\mu}}{r_{i\mu}} \quad (13-3)$$

上式的第二项是把(13-1)式中 $\frac{1}{r_{ij}}$ 项并入进去的结果,因为 Z'_{μ} 是将所有 σ 电子的平均屏蔽作用与由于其它 π 电子的屏蔽作用都考虑在内后得到的有效核电荷,显然(13-3)式是一个单电子哈密顿函数,因此可以进行变数分离将 n 个 π 电子问题变成 n 个相同的单电子问题(参阅(5-45)与(5-47)式),因此只要假定

$$\psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \varphi_i \quad (13-4)$$

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \epsilon_i \quad (13-5)$$

就可使我们所讨论的问题变成仅需解决下列单个 π 电子的薛定谔方程问题

$$H^{**}(i)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (13-6)$$

当然我们在实际进行计算时并不需要解出上述方程。

(2) 为了求得单个电子的波函数 φ_i , 我们可用 LCAO 方法来组成 π 电子的分子轨道。在平面共轭分子的极小基计算中, 我们可以用将垂直于分子平面的 $2p_x$ (取 $2p$ 轨道的实数形式) 原子轨道, 加以线性组合, 即

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{n_c} c_{ir} \varphi_r \quad (13-7)$$

其中 φ_r 是 $2p_x$ 原子轨道, n_c 是碳原子的数目, 显然 (13-7) 式是一个线性变分函数, 根据第七章讨论过的线性变分法的原理如果要得到 n_c 个最低能量的 π 电子的分子轨道中的系数则这些系数必须满足下列方程 ((7-85) 式) 即

$$\sum_{i=1}^{n_c} [(H_{rs}^{**} - S_{rs}\varepsilon_i) c_{is}] = 0, \quad r=1, 2, \dots, n_c \quad (13-8)$$

其中 ε_i 是下列久期方程的根 (见 (7-88) 式)

$$\det |H_{rs}^{**} - S_{rs}\varepsilon_i| = 0 \quad (13-9)$$

(3) 将 (13-9) 式中的各个积分用下列各种方法近似地加以处理以简化 (13-9) 式的计算。

(i) 对子分子中的每个碳原子, 库仑积分 H_{rr} 都当作常数 α (注意: 如果我们处理 σ 和 π 两种轨道, 则对每种原子轨道应有不同的 α , 可是因为我们假定 σ 骨架是固定的, 而且我们只考虑 π 电子, 所以就只有一种库仑积分, 但是除苯之类所有碳原子都是等原子的分子以外, 其它如 1-3 丁二烯等分子其中末端碳原子和中间碳原子的 H_{rr} 都稍有不同)。

(ii) 当原子 r 和 s 相互成键时, 交换积分 H_{rs} 等于 β , 对于非成键原子则 $H_{rs}=0$

(iii) 重叠积分 S_{rs} 只有在 $r=s$ 时才等于 1, 否则就等于零。(这相当于假定原子轨道是形成一个正交归一化集合, 但是对于相邻成键碳原子的 $2p_x$ 轨道, 其重叠积分 S_{rs} 一般在 0.2 ~ 0.3 之间而不等于零, 然而目前我们不必要将这种非正交性考虑在内, 因为它不仅要增加许多计算的工作量, 而且对结果无多大改进。)

以上三个对积分的假定可以表示如下

$$H_{rr}^{**} = \int \varphi_r^*(i) H^{**}(i) \varphi_r(i) d\tau_i \equiv \alpha \quad (13-10)$$

$$H_{rs}^{**} = \int \varphi_r^*(i) H^{**}(i) \varphi_s(i) d\tau_i \equiv \beta \quad (\text{对子成键的 } c_r \text{ 和 } c_s) \quad (13-11)$$

$$H_{rs}^{**} = 0 \quad (\text{对子不成键的 } c_r \text{ 和 } c_s)$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r^*(i) \varphi_s(i) d\tau_i \equiv \delta_{rs} \quad (13-12)$$

应用 (13-10) (13-12) 式就可将 (13-9) 式化为

$$\begin{vmatrix} (\alpha - \varepsilon) & \beta_{12} & \beta_{13} & \cdots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & (\alpha - \varepsilon) & \beta_{23} & \cdots & \beta_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \cdots & (\alpha - \varepsilon) \end{vmatrix} = 0 \quad (13-13)$$

(13-13) 式中的 $\beta_{rs} = \beta$ 或 0 (当 r 和 s 成键时 $\beta_{rs} = \beta$, 否则等于零) α 和 β 两者均为负值, 通常

用每克分子千卡或电子伏特表示, 在(13-10) – (13-12)式的假定下, 久期方程(13-8)式就可以写成

$$(\alpha - \varepsilon_i) c_{ir} + \sum_s \beta_{rs} c_{is} = 0 \quad (r=1, 2, \dots, n) \quad (13-14)$$

上述求和号是对所有与 s 相邻原子而言, 但不包括 $r=s$ 这一项在内(这就是求和号打上一撇的原因)在实际计算中, 我们总是将 α 和 β 看成是由实验确定的参数而不作为由积分得到的理论参数, 因此一般不需要对它们计算。上述休克尔的三个假定中, 关于对积分作近似处理的假定(III)是休克尔近似方法的核心, 因此许多书上在介绍休克尔方法时, 都只介绍假定(III), 但是我们必须看到假定(III)只有在作为前提的假定(I)和(II)的基础上才能进行, 下面我们将通过一些例子来说明休克尔近似方法的应用。

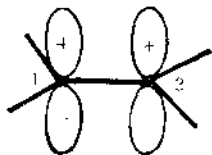


图 13-3 乙烯中的 π 电子

例 1 乙烯 我们首先假定乙烯中的碳原子都是以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子和氢原子结合成 σ 键并且 σ 骨架将不改变(对任何分子进行 HMO 法计算时这都是前提)而分子中的 π 电子则可用下列分子轨道来表示, 即

$$\psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 \quad (13-15)$$

根据(13-14)式就可得到

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-16)$$

惯常应用下列代换来将上式化简

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (13-17)$$

因此(13-16)式就可写成

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13-18)$$

上式的解为 $x = \pm 1$, 因此就得到 $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ 和 $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$, 再将 $\varepsilon = \alpha + \beta$ 代入下列由(13-14)式得来的分子轨道系数方程。

$$\begin{aligned} (\alpha - \varepsilon) c_{i1} + \beta c_{i2} &= 0 \\ \beta c_{i1} + (\alpha - \varepsilon) c_{i2} &= 0 \end{aligned} \quad (13-19)$$

就可求得

$$c_{11} = c_{12}$$

应用归一化条件和 $S_{12} = 0$ 的假定, 从(13-19)式就可得到。

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$$

所以 $c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, 用同样方法令 $\varepsilon = \alpha - \beta$ 就可得到

$$c_{21} = -c_{22}, \quad c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{22} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad (13-20)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad (13-21)$$

根据(13-4)和(13-5)式就可得到总的 π 电子的波函数和总能量:

$$\psi_{\pi} = \psi_1 \psi_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (13-22)$$

$$E_{\pi} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2\alpha + 2\beta \quad (13-23)$$

上式中的 α 的值可与一个孤立碳原子的 p 电子能量看成相等,通常作为能量的零点, β 值的计算将在下面进行专门的讨论。根据上述结果可以将乙烯的能级表示如下:

$$\begin{array}{l} \text{---} \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 \\ \text{---} \quad \varepsilon = \alpha \\ \text{---}\uparrow\downarrow\text{---} \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 \end{array}$$

例2 烯丙基

$$\psi_4 = c_{11}\varphi_1 + c_{12}\varphi_2 + c_{13}\varphi_3 \quad (13-24)$$

根据休克尔的假定(对于非成键的原子则 $\beta_{rs}=0$)从(13-14)式就可得到:

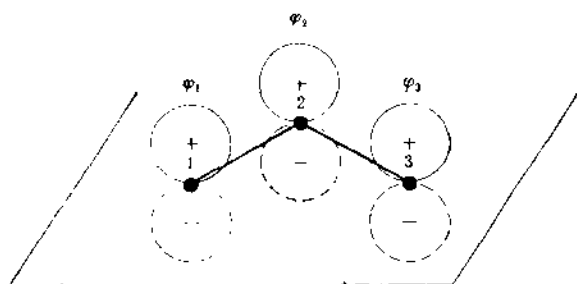


图 13-4

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-25)$$

应用(3-17)式的代换,上式就可写成

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13-26)$$

将(13-26)式展开就得到

$$x^3 - 2x = 0$$

所以得到 $x=0, \pm\sqrt{2}$ 或 $\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \varepsilon_2 = \alpha$ 和 $\varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$, 现先将 $\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$ 代入下列由(13-14)式得来的分子轨道的系数方程

$$\left. \begin{array}{l} (\alpha - \varepsilon)c_{11} + \beta c_{12} = 0 \\ \beta c_{11} + (\alpha - \varepsilon)c_{12} + \beta c_{13} = 0 \\ \beta c_{12} + (\alpha - \varepsilon)c_{13} = 0 \end{array} \right\} \quad (13-27)$$

就得到

$$\left. \begin{array}{l} (-\sqrt{2}\beta)c_{11} + \beta c_{12} = 0 \\ \beta c_{11} + (-\sqrt{2}\beta)c_{12} + \beta c_{13} = 0 \\ \beta c_{12} + (-\sqrt{2}\beta)c_{13} = 0 \end{array} \right\} \quad (13-28)$$

从(13-28)式中的第一个方程就可得到 $c_{12} = \sqrt{2}c_{11}$, 从第二个方程就得到 $c_{13} = c_{11}$ 从(13-24)式利用归一化条件就得到

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 = 1 \quad (13-29)$$

因此

$$4c_{11}^2 = 1 \quad c_{11} = \frac{1}{2}$$

所以

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3) \quad (13-30)$$

如果用 $\varepsilon_2 = \alpha, \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$ 分别代入(13-27)式就可得到

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3) \quad (13-31)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3) \quad (13-32)$$

根据上述结果可以将烯丙基的能级表示如下:

$$\begin{array}{lll} \text{——} & \varepsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta & \psi_3 \\ - \cdot - \cdot - & \varepsilon_2 = \alpha & \psi_2 \\ \text{——} & \varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta & \psi_1 \end{array}$$

对于烯丙基阳离子只有最低的分轨道 ψ_1 上有二个电子, 其它的分轨道则空着而烯丙自由基则除 ψ_1 上有二个电子外在 ψ_2 上也还有一个电子, 至于烯丙基阴离子则 ψ_1 和 ψ_2 二个轨道上都被二个电子占满着。图 13-5 表明了这三种情况。

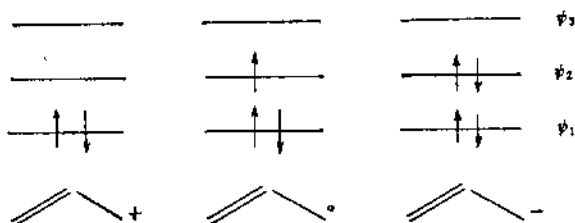


图 13-5 烯丙基阳离子, 自由基和阴离子

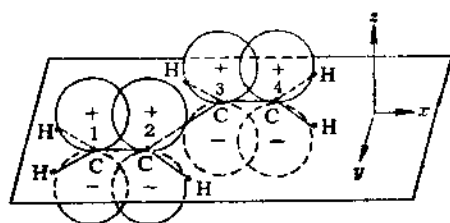


图 13-6 丁二烯中的 π 电子

从上述乙烯和烯丙基的例子中不难看出, 其中存在着一个普遍的规律, 即久期行列式的所有根的和为零。因此我们在计算中常常可以用此来进行核对。

例 3 丁二烯 由子在 HMO 法中, 顺式和反式丁二烯的久期方程没有区别, 因此这里的讨论对顺式和反式都可适用。

设 π 电子的分子轨道为

$$\psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + c_{i3}\varphi_3 + c_{i4}\varphi_4 \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (13-33)$$

根据休克尔分子轨道法的假定和(13-14)式就可得到

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13-34)$$

显然(13-34)式是一个三角行列式(参阅(7-54)式)所以从下式中

$$\prod_{i=1}^4 \left(x - 2 \cos \frac{i\pi}{5} \right) = 0 \quad (13-35)$$

就可得到

$$x = 2 \cos \left(\frac{i\pi}{5} \right) \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (13-36)$$

所以

$$x = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618 \quad (13-37)$$

当然我们也可不用上述方法, 而将(13-34)式展开, 就可得到

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (13-38)$$

设 $y = x^2$, 上式就化为

$$y^2 - 3y + 1 = 0 \quad (13-39)$$

所以

$$y = 0.38, 2.62$$

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

因为 $\varepsilon = \alpha - x\beta$ 从上述四个 x 值就可以得出丁二烯四个轨道的能量为

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1.618\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0.618\beta \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned} \right\} \quad (13-40)$$

因为相应于(13-34)式的丁二烯的分子轨道的系数(为书写方便起见以下将 c_{11}, \dots, c_{14} 写成 c_1, \dots, c_4)为

$$\left. \begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 &= 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 &= 0 \\ c_3 + xc_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13-41)$$

将 $x = -1.618$ 代入上式并将各式除以 c_1 就得到

$$\left. \begin{aligned} -1.618 + \frac{c_2}{c_1} &= 0 \\ -1.618 \frac{c_2}{c_1} + 1 + \frac{c_3}{c_1} &= 0 \\ -1.618 \frac{c_3}{c_1} + \frac{c_2}{c_1} + \frac{c_4}{c_1} &= 0 \\ -1.618 \frac{c_4}{c_1} + \frac{c_3}{c_1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13-42)$$

从上列第一式得到

$$\frac{c_2}{c_1} = 1.618 \quad (13-43)$$

代入(13-42)式中的第二和第三式就得到

$$\left. \begin{aligned} -2.618 + 1 + \frac{c_3}{c_1} &= 0, \quad \frac{c_3}{c_1} = 1.618 \\ -2.618 + 1.618 + \frac{c_4}{c_1} &= 0, \quad \frac{c_4}{c_1} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (13-44)$$

从归一化条件就可得到

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (13-45)$$

将上式各项除以 c_1^2 就得到

$$1 + \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_3}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_4}{c_1}\right)^2 = \frac{1}{c_1^2}$$

再将(13-43)和(13-44)式代入(13-45)式就得到

$$1 + (1.618)^2 + (1.618)^2 + 1 = 7.236 = \frac{1}{c_1^2}$$

所以

$$c_1^2 = 0.1382, \quad c_2^2 = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 c_1^2 = 2.618 \times 0.1382 = 0.3618$$

最后求得

$$c_1 = c_4 = 0.3717 \quad c_2 = c_3 = 0.6015$$

因此将 c_1, c_2, c_3, c_4 代入 (13-33) 式就可得到

$$\psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \quad (13-46)$$

当将 $x = -0.618, +0.618$ 和 $+1.618$ 代入 (13-41) 式时, 可以用与上述完全相同的方法求得以下三个分子轨道

$$\begin{aligned} \psi_2 &= 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717\varphi_1 - 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 - 0.3717\varphi_4 \end{aligned} \quad (13-47)$$

在图 13-7 中, 我们可以从各个 $2p\pi$ 轨道的位相 (即波函数的正负号) 变化看出 ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4 在键轴上的节点分别为 0, 1, 2, 3。分子轨道和原子轨道的情况相同, 节点越多, 能量就越高, 因此由各个分子轨道的节点多少, 就可看出它们的能量高低, 因为在键轴上有节点, 就反映了在该区的电子云密度很小, 因此就不能起成键作用, 由于 ψ_1 在三个 C—C 键间都无节点, 所以能量最低并起成键作用, 但 ψ_4 则在三个 C—C 键间都不起成键作用即起反键作用。在化学反应中, 参与变化的主要是填满电子的最高能量的 (ϵ_2) 的分子轨道 ψ_2 和最低能量 (ϵ_3) 的

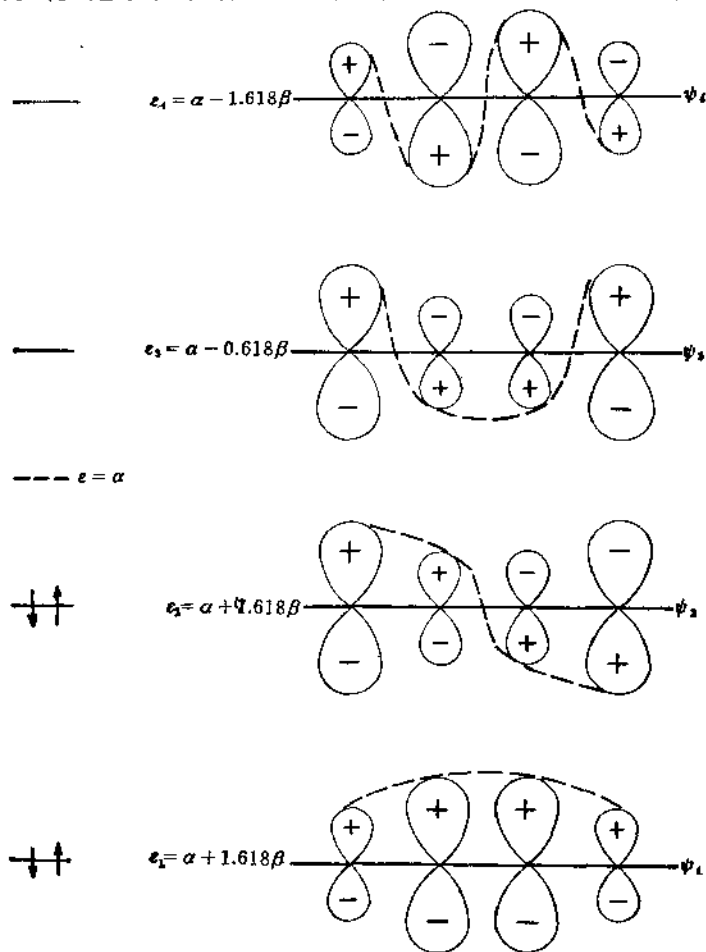


图 13-7 丁二烯的能级和波函数

空轨道 ψ_3 , 通常称为最高占有轨道和最低空轨道(统称前线轨道)。

上面画出了丁二烯的能级和它的分子轨道图, 在图中我们把 $2p\pi$ 轨道的大小画得正比于它对分子轨道的贡献(也就是按照分子轨道中核 $2p\pi$ 轨道的系数的大小来作图)从图中可以看出 ψ_1 和 ψ_2 是成键轨道, ψ_3 和 ψ_4 则是反键轨道。

3. 群论在休克尔分子轨道法中的应用

上述的休克尔分子轨道法原则上可以用来讨论任何共轭分子。但是对于具有很多原子的分子如果不使用计算机, 计算过程将是非常冗长而繁复, 因此就需要考虑简化计算的办法, 当分子具有对称性时, 我们可以应用群论的方法使计算简化, 例如对于苯来说, 原来需要解 10×10 的行列式, 但简化后遇到的将是不超过 3×3 的行列式。

(1) 丁二烯 在第十章群论中我们在讨论对称性匹配函数时, 曾造出了下列丁二烯的分子轨道:

$$\left. \begin{array}{ll} \Gamma_{A_2}: & \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_4) \\ & \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_3) \\ \Gamma_{B_2}: & \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_4) \\ & \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_3) \end{array} \right\} \quad (13-48)$$

应用上述分子轨道时就可使久期行列式化简。因为这四个分子轨道分属二个不可约表示, 所以根据第十章久期方程的简化一节中所述, 只有当 ψ_i 和 ψ_k 属于同一不可约表示时, H_{ik} 才不等于零, 因此丁二烯的久期行列式可化为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - \varepsilon & H_{34} \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-49)$$

上式又可化为以下二个行列式:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \int (\varphi_1 + \varphi_4) H (\varphi_1 + \varphi_4) d\tau - \varepsilon & \frac{1}{2} \int (\varphi_1 + \varphi_4) H (\varphi_2 + \varphi_3) d\tau \\ \frac{1}{2} \int (\varphi_2 + \varphi_3) H (\varphi_1 + \varphi_4) d\tau & \frac{1}{2} \int (\varphi_2 + \varphi_3) H (\varphi_2 + \varphi_3) d\tau - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-50)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \int (\varphi_1 - \varphi_4) H (\varphi_1 - \varphi_4) d\tau - \varepsilon & \frac{1}{2} \int (\varphi_1 - \varphi_4) H (\varphi_2 - \varphi_3) d\tau \\ \frac{1}{2} \int (\varphi_2 - \varphi_3) H (\varphi_1 - \varphi_4) d\tau & \frac{1}{2} \int (\varphi_2 - \varphi_3) H (\varphi_2 - \varphi_3) d\tau - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-51)$$

在引入 HMO 法假定后, 则上式中

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int (\varphi_1 + \varphi_4) H (\varphi_1 + \varphi_4) d\tau &= \frac{1}{2} \left(\int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau + \int \varphi_1 H \varphi_4 d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \varphi_4 H \varphi_1 d\tau + \int \varphi_4 H \varphi_4 d\tau \right) = \alpha \end{aligned}$$

(注意:在上式中我们应用了 $\int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau$ 和 $\int \varphi_4 H \varphi_4 d\tau$ 等于 α 以及 $\int \varphi_1 H \varphi_4 d\tau, \int \varphi_4 H \varphi_1 d\tau = 0$, 后者等于零是由于1和4是非相邻碳原子)用类似的方法就可得到 $H_{12} = \beta, H_{21} = \beta, H_{22} = \alpha + \beta$, 所以(13-50)式就化为

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \quad (13-52)$$

将(13-52)式展开即得

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

所以 $x = -1.618$ 和 0.618 , 因为 ψ_1 和 ψ_2 同属于一个不可约表示, 它们的对称性是匹配的, 因此可以将它们线性组合成分子轨道, 即

$$\Gamma_4: \quad \left. \begin{aligned} \psi_I &= c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = \frac{c_1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_4) + \frac{c_2}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_3) \\ \psi_{II} &= c'_1 \psi_1 - c'_2 \psi_2 = \frac{c'_1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_4) - \frac{c'_2}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_3) \end{aligned} \right\} \quad (13-53)$$

从(13-14)式就可得到上述分子轨道系数所应满足的方程为

$$\begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + (x+1)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (13-54)$$

将 $x = -1.618$ 代入上式就得到

$$\frac{c_2}{c_1} = 1.618 = \frac{1}{0.618}$$

再从归一化条件得到的

$$c_1^2 + c_2^2 = 1$$

就可求出 $c_1 = 0.5256, c_2 = 0.8505$, 用同样方法将 $x = 0.618$ 代入(13-54)式就可求得 $c'_1 = 0.8505, c'_2 = 0.5256$ 。将 c_1, c_2, c'_1 和 c'_2 代入(13-53)式就得到

$$\begin{aligned} \psi_I &= 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \\ \psi_{II} &= 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4 \end{aligned} \quad (13-55)$$

从(13-55)式可以看出 ψ_I, ψ_{II} 与(13-46)和(13-47)式中的 ψ_1 和 ψ_2 完全一样。

用同样方法可以将(13-51)式化为

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0 \quad (13-56)$$

从上式求得

$$x = +1.618 \quad \text{和} \quad -0.618$$

用完全类似求得(13-55)式的方法就可得到另外二个分子轨道 ψ_{III} 和 ψ_{IV} , 它们与(13-47)式中的 ψ_3 和 ψ_4 也完全相同。

从以上讨论中可以看出当应用群论的方法以后就可使久期行列式分解, 从而简化了求系数的过程。

(2) 苯 因为苯分子中具有6个 π 电子, 因此如果不应用群论的方法, 就必须求解下列由

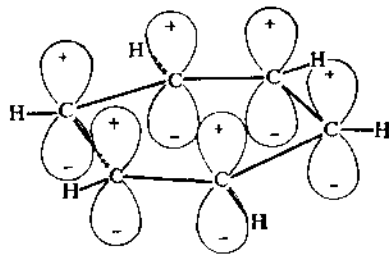


图 13-8 苯

休克尔近似得到的久期方程(x 的六次多项式)

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13-57)$$

然而当应用了群论的方法以后, 计算过程就可大大简化, 下面我们将应用以前构造对称性匹配的函数的方法求出苯分子的 6 个分子轨道。

步骤(1) 苯属于 D_{6h} 点群, 但我们可忽略分子平面中的对称性而将它看作属于 C_6 点群, 它的特征标表为

表 13-1 C_6 的特征标表

C_6	E	C_6	C_3	C_2	$C_3^{-1}=C_3^2$	$C_6^{-1}=C_5$		$w=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	σR_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1^g	1	w	w^2	w^3	w^4	w^5	(x, y)	(xz, yz)
	1	w^5	w^4	w^3	w^2	w	(R_x, R_y)	
E_2	1	w^2	w^4	1	w^2	w		(x^2-y^2, xy)
	1	w^4	w^2	1	w^4	w^2		

其中 $w=e^{2\pi i/6}$ (w 也可用 ε 来表示) 是 1 的六次复方根(参阅(7-52)式), 它具有下列性质:

$$\begin{aligned} ww^* &= 1 \quad \text{即 } w^* = w^{-1} \\ w^2 &= -w^* = -w^{-1} \\ w^3 &= -1, \quad w^4 = -w, \quad w^5 = -w^2 = w^{-1} \\ 1 + w + w^2 + w^3 + w^4 + w^5 &= 0 \\ w \cdot w^* &= 1 \end{aligned} \quad (13-58)$$

步骤(2) 将各个对称操作作用在 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$ 上。例如将 H 和 C_6 作用在 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$ 上即相当于

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \\ \varphi_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \\ \varphi_6 \end{bmatrix} \quad (13-59)$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \\ \varphi_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varphi_6 \\ \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \varphi_5 \end{bmatrix} \quad (13-60)$$

其它各个对称操作作用在 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_6$ 上也都可以写成类似(13-59)和(13-60)式的形式, 因此就可得到下表

表 13 2

α	$R\varphi$	$C_3\varphi$	$C_3^2\varphi$	$C_2\varphi$	$C_3^2\varphi$	$C_3\varphi$
1	1	2	3	4	5	6
2	2	3	4	5	6	1
3	3	4	5	6	1	2
4	4	5	6	1	2	3
5	5	6	1	2	3	4
6	6	1	2	3	4	5
$\chi(R)$	6	0	0	0	0	0

表 13-2 中的最后一项就是可约表示的特征标。

步骤(3) 根据(10-79)式 $a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$ 就可得到

$$\Gamma = A + B + E_1 + E_2 \quad (13-61)$$

步骤(4) 应用(10-96)式, 并应用(13-58)式, 就可得到下列函数

$$A: \psi_1 = (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \quad (13-62)$$

$$B: \psi_2 = (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \quad (13-63)$$

$$E_1: \begin{cases} \psi_3 = \varphi_1 + w\varphi_2 - w^*\varphi_3 - \varphi_4 - w\varphi_5 + w^*\varphi_6 \\ \psi_4 = \varphi_1 + w^*\varphi_2 - w\varphi_3 - \varphi_4 - w^*\varphi_5 + w\varphi_6 \end{cases} \quad (13-64)$$

$$E_2: \begin{cases} \psi_5 = \varphi_1 - w^*\varphi_2 - w\varphi_3 + \varphi_4 - w^*\varphi_5 - w\varphi_6 \\ \psi_6 = \varphi_1 - w\varphi_2 - w^*\varphi_3 + \varphi_4 - w\varphi_5 - w^*\varphi_6 \end{cases} \quad (13-65)$$

$$(13-66)$$

$$(13-67)$$

上述(13-64)~(13-67)式存在着两个缺点, 即系数存着虚数和没有归一化, 我们可以将 ψ_3 和 ψ_4 加以线性组合就可以得到实系数形式的波函数, 即

$$E_1: \begin{cases} \psi'_3 = \psi_3 + \psi_4 = 2\varphi_1 + (w + w^*)\varphi_2 - (w^* + w)\varphi_3 - 2\varphi_4 - (w + w^*)\varphi_5 + (w^* + w)\varphi_6 \\ = 2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6 \end{cases} \quad (13-68)$$

$$\begin{cases} \psi'_4 = [\psi_3 - \psi_4]/i = [(w - w^*)\varphi_2 - (w^* - w)\varphi_3 - (w - w^*)\varphi_5 + (w^* - w)\varphi_6]/i \\ = -\sqrt{3}\varphi_2 - \sqrt{3}\varphi_3 + \sqrt{3}\varphi_5 + \sqrt{3}\varphi_6 \end{cases} \quad (13-69)$$

用同样的方法还可以得到

$$E_2: \begin{cases} \psi'_5 = \psi_5 + \psi_6 = 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6 \end{cases} \quad (13-70)$$

$$\begin{cases} \psi'_6 = -\sqrt{3}\varphi_2 + \sqrt{3}\varphi_3 - \sqrt{3}\varphi_5 + \sqrt{3}\varphi_6 \end{cases} \quad (13-71)$$

将上述波函数进行归一化, 就可得到下列归一化的分子轨道

$$A: \psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \quad (13-72)$$

$$B: \psi'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \quad (13-73)$$

$$E_{3:} \begin{cases} \psi'_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) & (13-74) \\ \psi'_4 = \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) & (13-75) \end{cases}$$

$$E_{2:} \begin{cases} \psi'_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6) & (13-76) \\ \psi'_6 = \frac{1}{2} (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6) & (13-77) \end{cases}$$

由于不属于同一不可约表示的 ψ_i 和 ψ_k 组成的 H_{ik} 将等于零, 因此立刻就可得到下列久期行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}-\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33}-\varepsilon & H_{34} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{43} & H_{44}-\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-\varepsilon & H_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-78)$$

从(13-72)~(13-77)式的 $\psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_6$ 以及 HMO 法近似假定, 立刻就可得到下列结果:

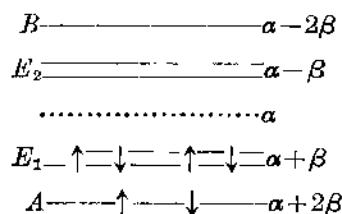
$$H_{11}=\alpha+2\beta, H_{22}=\alpha-2\beta, H_{33}=\alpha+\beta, H_{44}=\alpha+\beta, H_{55}=\alpha-\beta$$

$$H_{66}=\alpha-\beta, H_{34}=0, H_{43}=0, H_{56}=0, H_{65}=0。$$

所以(13-78)式可写作

$$\begin{vmatrix} \alpha+2\beta-\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-2\beta-\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha+\beta-\varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha+\beta-\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta-\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13-79)$$

从上述方程立刻就可以得到 $\varepsilon_1=\alpha+2\beta, \varepsilon_2=\alpha-2\beta, \varepsilon_3=\alpha+\beta, \varepsilon_4=\alpha+\beta, \varepsilon_5=\alpha-\beta, \varepsilon_6=\alpha-\beta$, 所以苯的能级图为



六个 π 电子的总能量是 $6\alpha+8\beta$, 与三个乙烯(每个乙烯有一对定域 π 电子三个就相应于苯的开库勒的结构)中 π 电子的能量即 $6\alpha+6\beta$ 相比较时, 我们将发现非定域能(又称离域能或共振能)是 2β 。

$$DE = E_{\pi}(\text{苯}) - 3E_{\pi}(\text{乙烯}) = 2(\alpha+2\beta) + 4(\alpha+\beta) - 3(2\alpha+2\beta) = 2\beta \quad (13-80)$$

这个数值是相当大的, 苯之所以有高度的稳定性和芳烃性都与它具有大的非定域能有关, 当然

也和 A 和 E_1 轨道上有着6个电子的“全充满壳层”有关(注意: 我们这里用的是 C_6 点群的不可约表示标记, 正确的标记应当用 D_{6h} 点群的 A_{2u} , E_{1g} , E_{2u} 和 B_{1g} 来代替 A_1E_1 , E_2 和 B 轨道)。

我们可以用热化学的方法来测定苯的生成焓, 并假定环己三烯分子的能量可以利用其他分子(乙烷和乙烯)中求得的 $C-C$, $C=C$ 和 $C-H$ 的键能去估计, 上述二者间的能量差就是非定域能的实验值。因为

$$2|\beta| = \text{实验测得的非定域能}^{[注]}$$

所以就可得到 β 的实验值, 从实验中求得的苯的 β 值是12~20千卡/摩尔。表13-3列出了实验测得的一些芳香烃的非定域能和用休克尔近似法推得的 β 值, 从表中可以看出各个分子的 β 值大致相同。(注: 然而用此求得的丁二烯的 β 值只有7.6千卡, 显然太低)

表13-3 实验的非定域能和 β 推导值

化 学 物	实 验 的 非 定 域 能 (千卡/摩尔)	由休克尔近似求得的非定域能 (千卡/摩尔)	$-\beta$
苯	36	2β	18
吡 啶	70~80	4.38β	~17
萘	75~80	3.68β	~21
蒽	105~116	5.32β	~20
菲	110~125	5.45β	~21

从上述得到的 β 值还可计算 α 值, 已知苯的第一电离能为9.21eV或212千卡/摩尔, 这可以看作是苯分子中最高被占据轨道的一个电子完全电离时所需要的能量。从上述的计算得知这一轨道的能量为 $\alpha + \beta$, 因此

$$\alpha = -212 - \beta = -212 + 18 = -194 \text{ 千卡/摩尔}$$

但是用上述实验方法求得的定域能实际上包含了把开库勒苯中的 $C-C$ 键长从 1.54\AA 和 1.34\AA 伸长和压缩到苯中的实际 $C-C$ 键长 1.39\AA 所需的能量在内, 因此实验的非定域能是真实的非定域能(通常用 R_0 来表示)与键的伸长, 缩短及其它变化(例如两个不成键原子间的排斥力的变化)的总能量(以 E_0 来表示)的和, 即

$$R_{\pi\pi} = R_0 + E_0$$

对于苯⁽²⁾, E_0 估计为-37千卡/摩尔, 因此

$$R_0 = 36 + 37 = 73 \text{ 千卡/摩尔}$$

所以 β 大约等于37千卡。但根据不同的实验, 得到的 β 值常常是不相同的, 柏莱脱⁽³⁾曾指出, 根据苯和其它不饱和烃的光谱数据, β 值最好取作55~60千卡/摩尔。

必须指出, 按照(13-80)式来进行计算非定域能时还是存在着很大缺点的。因为用孤立的双键作标准的做法实际上是把问题过于简单化, 而忽略了不同的键型对 E_π 的不同贡献, 例如双键就有五种不同类型, 即 $H_2C=CH$, $HC=CH$, $H_2C=C$, $HC=C$, $C=C$, 而单键也有三种不同类型即 $HC-CH$, $HC-C$, $C-C$, 不同类型的键对 E_π 应有不同的贡献, 因此近年来就有

[注: 实验测得的非定域能在一般文献中往往称为共振能(从价键理论得来的名称), 并以 $R_{\pi\pi}$ 来表示。

人提出各种计算不同键型情况下的 E_{π} ⁽⁴⁾。他们认为若用这些数值代入 (13-80) 式进行计算的结果可用来判别该共轭分子是否具有芳香性, 若 $DE > 0$ 具有芳香性, $DE = 0$, 则为非芳香性, 而 $DE < 0$, 是反芳香性, 例如丁二烯 $DE = 4.472\beta - 4.466\beta = 0.006\beta \approx 0$, 所以丁二烯为非芳香性, 而苯的 $DE = 8.000\beta - 7.608\beta = 0.392\beta > 0$, 因此苯为芳香性(上述计算中的 4.466β 和 7.608β 就是根据不同键型计算所得的丁二烯和苯的 E_{π} 值)。关于对共轭分子稳定性作判据的方法, 除用非定域能 DE 以外, 还可以用双自由基型作判据, 这里就不详述。

二、电荷密度, 偶极矩, 键级, 自由价和分子图

1. 电荷密度

对于在共轭分子中的 π 电子, 我们可以用电荷密度来描述它们在指定处的出现情况, 设某一个填有电子的分子轨道为

$$\psi_j = c_{j1}\varphi_1 + c_{j2}\varphi_2 + \cdots + c_{jn}\varphi_n = \sum_{r=1}^n c_{jr}\varphi_r \quad (j=1, 2, \cdots) \quad (13-81)$$

则此轨道的一个电子的概率密度为

$$\begin{aligned} \psi_j^*\psi_j &= c_{j1}^*c_{j1}\varphi_1^*\varphi_1 + c_{j2}^*c_{j2}\varphi_2^*\varphi_2 + \cdots + c_{jr}^*c_{jr}\varphi_r^*\varphi_r + \cdots \\ &\quad + (c_{j1}^*c_{j2}\varphi_1^*\varphi_2 + c_{j1}c_{j2}^*\varphi_1\varphi_2) + (c_{j1}^*c_{j3}\varphi_1^*\varphi_3 + c_{j1}c_{j3}^*\varphi_1\varphi_3) + \cdots \\ &\quad + c_{jr}^*c_{js}\varphi_r^*\varphi_s + c_{jr}c_{js}^*\varphi_r\varphi_s + \cdots \end{aligned} \quad (13-82)$$

如果将上式乘上电子的电荷, 然后对整个空间积分, 若忽略掉重迭积分, 使交叉项等于零, 并取电子的电荷为单位电荷, 就可得到该电子的总的电荷密度为

$$\int \psi_j^*\psi_j d\tau = \sum_r c_{jr}^*c_{jr} \quad (13-83)$$

$c_{jr}^*c_{jr}$ 可以认为是一个在第 j 个分子轨道中的电子, 在第 r 个原子附近形成的部分电子电荷密度 $\rho_r^{(j)}$, 因此所有的分子轨道在第 r 个原子附近的总的电荷密度, 即

$$\rho_r = \sum_j v_j \rho_r^{(j)} = \sum_j v_j c_{jr}^*c_{jr} \quad (13-84)$$

其中 v_j 是在分子轨道 ψ_j 中的电子数, 它可以是 0, 1 或 2, 现举例说明 (13-84) 式的应用。

例 1 求烯丙自由基中各个碳原子附近的电荷密度。

因为填入电子的烯丙基分子轨道为 ψ_1 和 ψ_2 , 将 (13-30) ~ (13-32) 式中 ψ_1 和 ψ_2 各原子轨道的系数代入 (13-84) 式, 就可得到各个碳原子附近的电荷密度为

$$\rho_1 = 2c_{11}^2 + c_{21}^2 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$\rho_2 = 2c_{12}^2 + c_{22}^2 = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$\rho_3 = 2c_{13}^2 + c_{23}^2 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

例 2 求丁二烯中各个碳原子附近的电荷密度。

从前一节的讨论中得知, 填入电子的丁二烯分子轨道为 ψ_1 和 ψ_2 , 因此将 (13-46) 和

(13-47)式中 ψ_1 和 ψ_2 中各个原子轨道的系数代入(13-84)式,就可得到各个碳原子附近的电荷密度为

$$\begin{aligned}\rho_1 &= 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2 \times (0.3717)^2 + 2 \times (0.6015)^2 = 1 \\ \rho_2 &= 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2 \times (0.6015)^2 + 2 \times (0.3717)^2 = 1 \\ \rho_3 &= 2c_{13}^2 + 2c_{23}^2 = 2 \times (0.6015)^2 + 2 \times (-0.3717)^2 = 1 \\ \rho_4 &= 2c_{14}^2 + 2c_{24}^2 = 2 \times (0.3717)^2 + 2 \times (-0.6015)^2 = 1\end{aligned}$$

从以上二个例子中可以看出 π 电子在每个碳原子上的电荷密度均为1,这与每个碳原子对分子轨道贡献出一个 π 电子的事实是一致的,对于其它许多共轭分子如苯,萘等也都恰好是每个碳原子都等于1,然而这不是普遍规律,例如在烯丙基阴离子中,比烯丙基增多的一个电子也将加在 ψ_2 轨道上,因此按(13-84)式进行计算时, ρ_2 将不变,但 ρ_1 和 ρ_3 都将增加 $\frac{1}{2}$ 。烯丙基阴离子中 π 电子电荷的分布将如图13-9所示。在萘中每个碳原子上的电荷都不是1,其中五元环上的碳原子都超过负1,图13-10中表明了用HMO法和SCF法求得的萘中的 π 电子的电荷分布。

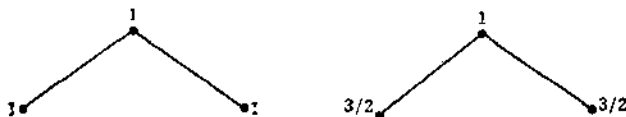


图13-9 烯丙基自由基和烯丙基阴离子中电荷的分布

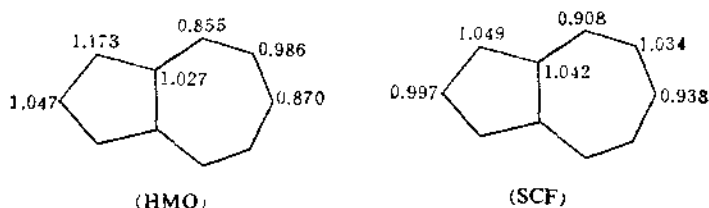


图13-10 在萘中 π 电子的电荷密度

2. 偶极矩

根据经典物理,对于一组离散电荷的偶极矩可定义为

$$\mu = \sum_i q_i r_i \quad (13-85)$$

其中 r_i 是从原点到第 i 个电荷的位矢。显然 μ 是一个矢量,它的方向规定从正到负,若它的三个分量分别表示为 μ_x , μ_y , μ_z , 则

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i, \quad \mu_y = \sum_i q_i y_i, \quad \mu_z = \sum_i q_i z_i \quad (13-86)$$

对于电荷密度为 ρ 的连续分布电荷的偶极矩,则可定义为

$$\mu = \int \rho r d\tau \quad (13-87)$$

我们现在来看,如果把一个均匀的外电场 E 作用在一个电偶极子上时将得到怎样的能量(经典)表示式。

当外电场作用在一个电荷 q 上而使其受到的力为 F 时, 则我们就定义 E (电场) $= F/q$, 若取电场方向为 z , 则 $E = \varepsilon_z \mathbf{k}$ (\mathbf{k} 为单位矢量) 由 (2-3) 式得知势能 V 与力之间有如下关系:

$$\frac{dV}{dz} = -F_z = -q\varepsilon_z \quad (13-88)$$

$$V = -q\varepsilon_z z \quad (13-89)$$

以上是单个电荷在电场中的势能, 对于一组电荷我们就可以写成

$$V = -\varepsilon_z \sum_i q_i z_i \quad (13-90)$$

其中 z_i 就是电荷 q_i 的 z 坐标。上式可以推广到电场指向任意方向的情况, 从 (2-3) 式就可以得到

$$V = -\varepsilon_x \sum_i q_i x_i - \varepsilon_y \sum_i q_i y_i - \varepsilon_z \sum_i q_i z_i \quad (13-91)$$

或

$$V = -E \cdot \mu \quad (13-92)$$

现在来看在量子力学中是怎样求偶极矩的。如果把偶极子在电场中所具有势的能看成是微扰作用的结果, 则可将微扰算符 H' 定义为

$$H' = -E \cdot \hat{\mu} \quad (13-93)$$

其中 $\hat{\mu}$ 表示电偶极矩的算符, 它可以写成

$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{\mathbf{r}}_i = \hat{\mathbf{i}} \hat{\mu}_x + \hat{\mathbf{j}} \hat{\mu}_y + \hat{\mathbf{k}} \hat{\mu}_z \quad (13-94)$$

其中

$$\hat{\mu}_x = \sum_i q_i \hat{x}_i \quad \hat{\mu}_y = \sum_i q_i \hat{y}_i \quad \hat{\mu}_z = \sum_i q_i \hat{z}_i \quad (13-95)$$

根据微扰理论, 能量的一级修正值为

$$E^{(1)} = -E \int \psi^{(0)*} \hat{\mu} \psi^{(0)} d\tau \quad (13-96)$$

将 (13-96) 与 (13-92) 对比一下, 立刻就可看出

$$\mu = \int \psi^{(0)*} \hat{\mu} \psi^{(0)} d\tau \quad (13-97)$$

(13-97) 式就是量子力学中求偶极矩的公式。通常我们省略算符 μ 上的一横, 它和我们在第四章中讲到的求力学量平均值的 (4-93) 和 (4-94) 式是完全一致的。(13-97) 是在没有外电场情况下, 体系的偶极矩, 因此称为永久偶极矩, 如果由于外场的影响而使波函数发生了变化而使永久偶极矩有所增加, 则此增加的偶极矩就称为诱导偶极矩, 即

$$\mu_{\text{诱导}} = \alpha E \quad (13-98)$$

其中 α 为原子或分子的极化率, E 为外电场, α 对分子间作用力的研究是很重要的。

对于一个具有若干个原子核和电子的分子的偶极矩算符, 可以写成电子和核电荷的和, 即

$$\mu = \sum_i (-e \mathbf{r}_i) + \sum_a Z_a e \mathbf{r}_a \quad (13-99)$$

其中 \mathbf{r}_a 是从原点到原子序数为 Z 的核的位矢, \mathbf{r}_i 是第 i 个电子的位矢。

很久以来化学家们就习惯于用个别键的键矩的矢量和来表示整个分子的偶极矩。他们经常用以测量偶极矩的方法是微波光谱学中的斯塔克测量或者在不同温度下测量介电常数。然而这一加和性的假定, 其中还需要或多或少的应用经验的键矩值, 因为要严格定义一个键矩是

有困难的,只有对于某些形式的波函数和高度对称分子,例如甲烷,才可以严格加以定义。如果完全波函数是哈崔-福克的反对称行列式,则很容易证明⁽⁶⁾,总的偶极矩将是各个分子轨道 ψ_i 加以分别计算所得的偶极矩之和。

由于在甲烷分子中的各个 C—H 键的等价分子轨道中只含有少量的其它三个氢原子轨道,因此 C—H 键矩可以定义为由 C—H 等价分子轨道计算所得的偶极矩。

但是对于 CH_3Cl 就不可能这样明确地表示其中的 C—H 和 C—Cl 键的键矩,因为我们不可能明确地表示出定域等价轨道,由于 CH_3Cl 分子属于 C_{3v} 点群,其中的二个轨道对于绕 C—Cl 轴旋转是不变的,也就是全对称的(即属于 C_{3v} 群中的 a_1 不可约表示)其中包含氯的 $2p_z$ 轨道和三个氢原子轨道的线性组合, $(1/\sqrt{3})(h_1+h_2+h_3)$ 。另外还有二个简并轨道(属于 C_{3v} 群的 E 表示)其中只包含氢原子轨道。设此二个 a_1 轨道为 ψ_1 和 ψ_2 , 如果我们首先将此 ψ_1 和 ψ_2 加以线性组合以得到二个定域轨道,使之一个在 C—Cl 方向, 另一个在 C—H 方向,即分别为

$$c\psi_1 + \sqrt{1-c^2}\psi_2, \quad c\psi_1 - \sqrt{1-c^2}\psi_2$$

因为其中出现一个任意因子 c , 因此由这二个定域轨道计算而得到的键矩, 就将随系数 c 的选择而定。用键矩来计算 H_2O 的偶极矩时也遇到同样的困难⁽⁶⁾。

事实上, 若 C—Cl 和 C—H 键都具有固定的键矩, 而 CH_3Cl 和 CCl_3H 分子都是四面体构型, 则它们的偶极矩就应该相等。但是实验的结果是

$$\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1.86\text{D} = \mu_{\text{C-Cl}} - 3 \left(\frac{1}{3} \mu_{\text{C-H}} \right) \quad (13-100)$$

$$\mu_{\text{CCl}_3\text{H}} = 1.01\text{D} = \mu_{\text{C-H}} - 3 \left(\frac{1}{3} \mu_{\text{C-Cl}} \right) \quad (13-101)$$

尽管我们可以用 CCl_3 基中三个 Cl 原子间的相互排斥作用较 CH_3 中的三个 H 原子间的斥力大, 因此使 $\angle\text{ClCCl} = 120^\circ$, 大于 $109^\circ 28'$, 因而就使 CCl_3 基的偶极矩小于 C—Cl 键的键矩的理由来解释, 但这毕竟说明键矩不是固定不变的, 因此在使用时必须十分小心。

对于一个包含 π 电子的共轭体系, 通常可将它的偶极矩分为 σ 偶极矩和 π 偶极矩, σ 偶极矩可以用其中没有 π 键的同样构型体系加以计算而求得, π 偶极矩则可由实验测得的偶极矩减去 σ 偶极矩而求得。在具体应用时也必须非常小心, 因为除掉上述的键矩不是固定不变这一点以外, 这里还忽略了 σ 偶极矩和 π 偶极矩的极化作用。

π 偶极矩是 π 电子的电荷密度不对称所引起的, 在 HMO 法中, 在原子附近的 π 电子的电荷密度是由 (13-84) 式所决定的, 因为在所有碳原子体系的共轭分子中, 每个碳原子对 π 体系贡献出的核电荷都是 +1, 因此净的电荷为

$$q_r = 1 - p_r \quad (13-102)$$

因此 π 偶极矩就能很容易地从 q_r 和体系的几何构型算出来。

在进行实际计算时, 可以将各个点(原子)的 q_r 看作由共同原点引出的矢量, 若该点的 q_r 是负值则矢量的方向就向着该点, 若该点的 q_r 是正值则矢量的方向就向着原点, 各个矢量的和就是 π 偶极矩。

例1 试计算亚甲基环丙烯的 π 偶极矩。
已知: HMO 法对该分子处理的结果如下:

r	ρ_r	q_r
1	1.478	-0.478
2	0.882	+0.118
3	0.820	+0.180
4	0.820	+0.180

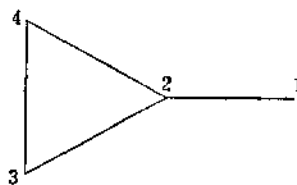
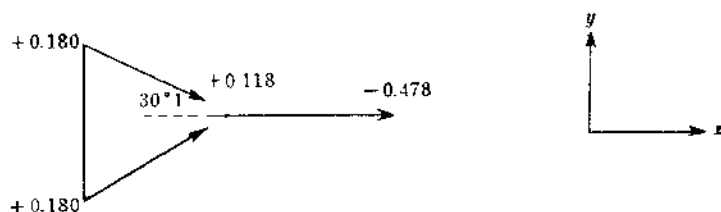


图 13-11 亚甲基环丙烯

假定所有的键长都等于 1.4\AA , 并选原子 2 作为原点, 显然在 y 方向无偶极矩而沿 x 轴方向的 π 偶极矩为



$$\mu_x = [2(0.180)(1.40)(\cos 30^\circ) + (0.478)(1.40)](4.8) = 5.3D \text{ (注)}$$

其中的 4.8 因子是由电子电荷等于 4.8×10^{-10} 静电单位而引入的,

3. 键级

在有机化学中早就广泛地应用键级来表示键的数目。和双原子分子的情况相同, 人们也把单键、双键和三键的键级分别表示为 1, 2 和 3。按照经典结构的观点, 丁二烯 1-3 分子中 C_1-C_2 和 C_3-C_4 的键级应为 2, 而 C_2-C_3 的键级则为 1。但是事实上单双键间隔的结构显然是错误的, 因为丁二烯 1-3 分子中各个键的键长与正常的单双键的键长并不相同。应该怎样来解决这个问题呢?

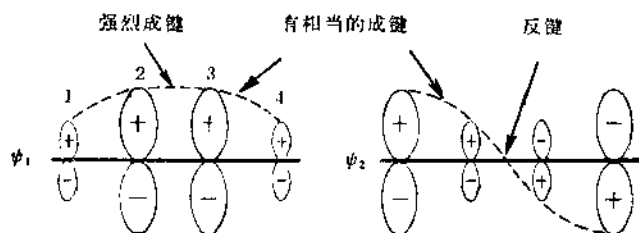


图 13-12 成键作用与原子轨道前系数的关系图

考逊⁽⁸⁾首先提出了键级可以不是整数的假定, 他认为既然键级是表示两个相邻原子间的成键强度, 它就应该与这两个原子轨道的电子云重叠有关, 因为电子云重叠的大小与该两个原子轨道在分子轨道中的贡献(也就是原子轨道前的系数)有关, 因此可以用如上的图形来定性的加以说明。

由于上述图形就是按照分子轨道中各个原子轨道前的系数的比例画出来的, 在 ψ_1 中由于原子轨道 2 和 3 前面的系数比较大, 因此它们间就能很好成键, 但是原子轨道 4 前面的系数小于 2 和 3, 因此 3 和 4 间有一定的成键作用但不及 2 与 3 来得强, 至于 ψ_2 中的原子轨道 2 和 3

[注] 白塞尔等的计算值是 $5D^{(7)}$ 。

由于它们之前的系数符号不相同, 因此键级为负值 2 和 3 间就是反键。如果有一个系数为零则键级为零, 根据上述推论, 考逊认为一个电子对两个原子间键级的贡献就等于它所在的某一分子轨道中的该两个原子轨道前的系数乘积; 即

$$P_{rs}^{(j)} = c_{jr}c_{js} \quad (13-103)$$

其中 r, s 是相邻的两个原子, j 为不同的分子轨道, 以上仅是一个电子对键级的贡献, 如果考虑到各个分子轨道 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_j$ 上的各个电子数 ν_1, ν_2, \dots 等对键级的贡献则就可得到相邻的 r 和 s 原子间的键级为

$$P_{rs} = \sum_j \nu_j \rho_{rs}^{(j)} = \sum_j \nu_j c_{jr}c_{js} \quad (13-104)$$

现在举例说明(13-104)的应用。

例 1 求乙烯中 π 键的键级。

从 HMO 对乙烯的处理中得知乙烯中二个 π 电子都在分子轨道 ψ_1 , 根据 (13-20) 式得知 ψ_1 中的 ϕ_1 和 ϕ_2 前的系数都等于 $1/\sqrt{2}$ 所以

$$P_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

例 2 试求烯丙自由基中各原子间的 π 键的键级。

$$P_{12} = P_{23} = 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (0) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$P_{13} = 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0$$

由此可见两个末端原子之间不生成 π 键。

例 3 试求丁二烯中各原子间的 π 键的键级。

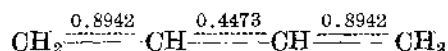
因为丁二烯中的四个电子分别填在 ψ_1 及 ψ_2 上, 因此,

$$\begin{aligned} \text{C}_1 - \text{C}_2 \quad P_{12} &= (\nu_1 c_{12})_{\psi_1} + (\nu_2 c_{12})_{\psi_2} \\ &= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 = 0.8942 \end{aligned}$$

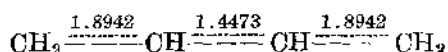
$$\begin{aligned} \text{C}_2 - \text{C}_3 \quad P_{23} &= (\nu_1 c_{23})_{\psi_1} + (\nu_2 c_{23})_{\psi_2} \\ &= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717) = 0.4473 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_3 - \text{C}_4 \quad P_{34} &= (\nu_1 c_{34})_{\psi_1} + (\nu_2 c_{34})_{\psi_2} \\ &= 2 \times 0.6015 \times 0.3717 + 2 \times (-0.3717) \times (-0.6015) = 0.8942 \end{aligned}$$

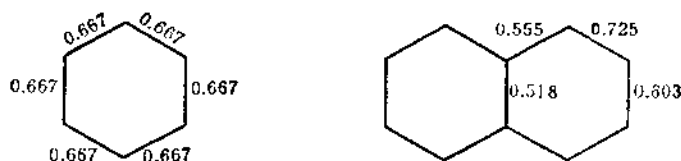
所以丁二烯的 π 键的键级可表示为



通常我们习惯于把 C—C 间的一个 σ 键的键级作为 1, 根据例 3 的结果我们可以把丁二烯的各个 C—C 间的总键级表示成



我们可以用同样的方法计算出其它共轭分子中的各个原子间 π 键的键级, 苯和萘中各个相邻原子的 π 键的键级如下:



键级可以用来预测键长，只要将键级对平衡键长作图，我们就可以从键级求出相应的键

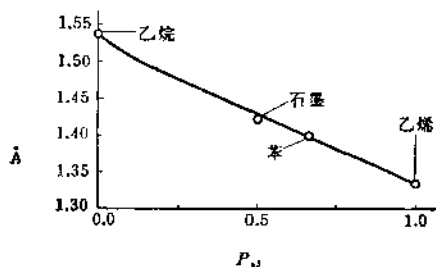


图 13-13 C—C 键的键级和键长间的关系图

长，当然也可以从键长求出相应的键级。根据图 13-13 可以预测出丁二烯的键长分别为 $r_{12}=1.36\text{Å}$ 和 $r_{23}=1.45\text{Å}$ 这与实验值 $r_{12}=1.344$ 和 $r_{23}=1.468\text{Å}$ 相近。图 13-14 中列出了萘和蒽键长的计算值(括弧内的数值)和实验值。

键级的另一个应用就是应用考逊和朗格脱-息金⁽⁹⁾提出的公式来校正计算所得的 π 电子的总能量，因为闭壳层分子的所有分子轨道都被电子所

占满，因此电荷密度和键级的公式都很简单(假定都是实系数)即

$$\rho_r = 2 \sum_j^{\text{占满}} c_{jr}^2 \quad (13-105)$$

$$P_{rs} = 2 \sum_j^{\text{占满}} c_{jr} c_{js} \quad (13-106)$$

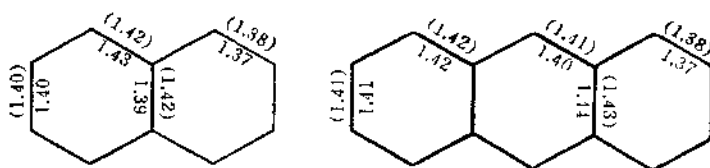


图 13-14 萘和蒽键长(以 Å 为单位)的计算值和实验值

现在我们就来求出总能量用电荷密度和键级表示的公式。我们先来求出相应于分子轨道 ψ_j 的能量 ϵ_j 的表示式，从(13-6)式就得到

$$\epsilon_j = \frac{\int \psi_j^* H^{\text{HMO}} \psi_j d\tau}{\int \psi_j^* \psi_j d\tau}$$

将(13-7)式代入上式，即得

$$\epsilon_j = \frac{\sum_r \sum_s \left(c_r^* c_s \int \varphi_r^* H^{\text{HMO}} \varphi_s d\tau \right)}{\sum_r \sum_s \left(c_r^* c_s \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau \right)} \quad (13-107)$$

根据 HMO 法的假定立刻就可将上式写成

$$\epsilon_j = \frac{\sum_r c_{jr}^* c_{jr} \alpha_r + \sum_r \sum_s c_{jr}^* c_{js} \beta_{rs}}{\sum_r c_{jr}^* c_{jr}} \quad (13-108)$$

上式中的双重求和号只是对相邻原子, 如果分子轨道是归一化的, 则分母等于1, 因此(13-108)式可化成

$$\varepsilon_j = \sum_r c_{jr}^* c_{jr} \alpha_r + \sum_r \sum_s c_{jr}^* c_{js} \beta_{rs} \quad (13-109)$$

因此总能量为

$$\begin{aligned} E_\pi &= \sum_j \nu_j \varepsilon_j = \sum_j \left(\sum_r \nu_j c_{jr}^* c_{jr} \right) \alpha_r + \sum_r \sum_s \left(\sum_j \nu_j c_{jr}^* c_{js} \right) \beta_{rs} \\ &= \sum_r \rho_r \alpha_r + 2 \sum_r \sum_{r < s} P_{rs} \beta_{rs} \end{aligned} \quad (13-110)$$

(13-110)式用电荷密度和键级表示了总能量, 因此当我们求得系数 c_{jr} 和 c_{js} 以后就可很容易地求出 ρ_r 和 P_{rs} , 再根据(13-110)式就能很快地求得 π 的总能量, 所以(13-110)式不仅可以验证我们从久期方程求得的 π 电子的总能量而且当分子具有对称性时, 我们还可以应用群论的方法直接求出分子轨道, 从而在不求解久期方程的情况就可从分子轨道中各个原子轨道的系数直接算出 π 电子的总能量。

例1 试以(13-110)式计算丁二烯的 π 电子的总能量。

因为非相邻原子的键级可以当作零, 将上面对丁二烯键级计算的结果代入(13-110)式就得到

$$E_\pi = 4\alpha + 2\beta(2P_{12} + P_{23}) = 4\alpha + 2\beta(2 \times 0.8942 + 0.4473) = 4\alpha + 4.471\beta$$

这与以前所得结果完全一致。

4. 自由价和分子图

考逊⁽¹⁰⁾在1947年对经典结构理论中的剩余价概念提出了一个新的见解, 他将下式定义为自由价, 即

$$F_r = N_{\text{最大}} - N_r \quad (13-111)$$

其中 N_r 是分子中与原子 r 相连的所有键的键级的和即该原子的总成键度, $N_{\text{最大}}$ 就是该 r 原子的键级最大值。通常称最大可能成键度, 从(13-111)式可以看出所谓自由价就是原子 r 的最大成键能力(由 $N_{\text{最大}}$ 体现出来)与在分子中的该原子的成键能力(由 N_r 体现出来)之差, 它体现了该原子剩余的可成键的能力。当 $N_r = N_{\text{最大}}$ 时, 则表示已无成键的可能。

因为三亚甲基甲烷中的中间碳原子可以认为已达饱和程度(见图13-15)因此它的键级可以认为是碳原子的最大键级。用上一节群论的方法就能很容易地求得下列三亚甲基甲烷的分子轨道

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \quad (13-112)$$

$$\psi_2 = \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \quad (13-113)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) \quad (13-114)$$

因此从上列各分子轨道再根据(13-104)式就能很快求得三亚甲基甲烷的中 $C_{(1)} \cdots C_{(2)}$,

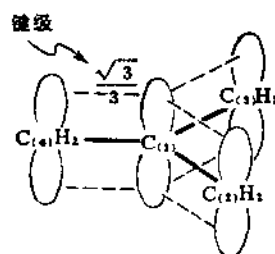


图13-15 三亚甲基甲烷

$C_{(1)}-C_{(8)}$, $C_{(1)}-C_{(4)}$ 的键级都等于 $\frac{\sqrt{3}}{3}$, 所以中间碳原子的总键级为 $\sqrt{3}$ 。如果将 σ 键的键级(等于 1) 也考虑在内, 则中间碳原子的总键级将为 4.732, 因此 $N_{\text{最大}}$ 可取为 4.732。

例 1 试求三甲基甲烷中各个碳原子的自由价。

从图 13-15 中得知三个端点的碳原子的情况完全相同, 它们除各与二个氢原子结合成 σ 键外还与中间碳原子结合成一个 σ 键和大 π 键, 因此端点和中间碳原子的自由价分别为

$$F_2 = F_3 = F_4 = 4.732 - (2 \times P_{2H} + P_{12}) = 4.732 - (2 \times 1 + 1 + 0.577) = 1.155$$

$$F_1 = 4.732 - 4.732 = 0$$

例 2 试求丁二烯中各个碳原子上的自由价。

$$F_1 = 4.732 - (2 \times P_{1H} + P_{12}) = 4.732 - (2 \times 1 + 1 + 0.894) = 0.838$$

$$F_2 = 4.732 - (P_{2H} + P_{12} + P_{23})$$

$$= 4.732 - [1 + (1 + 0.8942) + (1 + 0.4473)] = 0.391$$

$$F_3 = F_2 = 0.391$$

$$F_4 = F_1 = 0.838$$

将电荷密度, 偶极矩, 键级和自由价都标记在一个图形中就称为分子图(见第一章)由于将以上这些数值全部集中在一个分子图中, 就会使该图混淆不清, 因此也可以用分别的分子图来标记上述这些数值, 图 13-16 就是草酚酮的分子图。在研究分子的物理化学性质时, 往往希望知

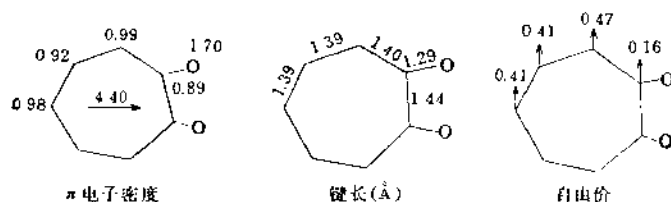


图 13-16 草酚酮的分子图

道净电荷密度 q_r , 应用 (13-10) 式得知在丁二烯中的每个碳原子上平均电荷密度为零, 对于苯也可以得到同样的结果。图 13-17 就是包括净电荷值的萘的分子图(其中 1, 2, ..., 10 是碳原子的标号)。

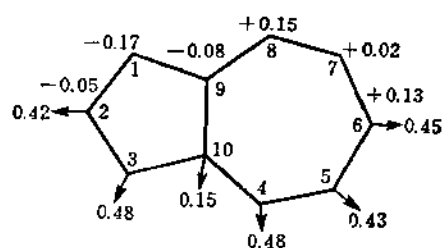


图 13-17

分子图对讨论化学活性和结构间的相互关系是很有用的。在上一节我们曾根据非定域能的大小讨论了共轭分子的稳定性和结构间的关系问题, 这里我们将简单介绍在分子轨道对称守恒原理没有提出来以前, 国际上提出的两种关于化学活性和结构间关系的理论。

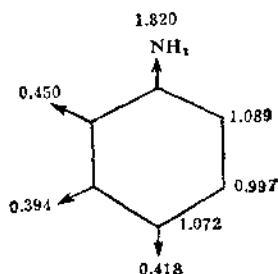
(1) 静态理论

此理论只从一个分子的静态结构分子图来讨论化学活性, 其主要内容有四点:

- 亲核基团在电荷密度最小处起反应。
- 亲电子基团在电荷密度最大处起反应。
- 自由基在自由价最大处起反应。

(iv) 如果原子电荷密度都相等, 则不仅自由基, 亲核或亲电子基团, 都在自由价最大处起反应。

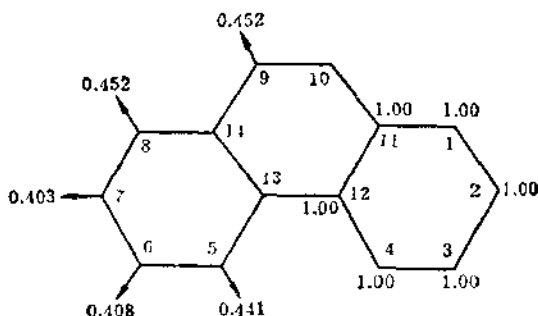
例 1 已知苯胺的分子图如下图所示。



根据上述规则, 显然 —NH_2 的邻位和对位的自由价较大电荷密度也大, 这两个位置容易和亲电子基团或自由基起反应。

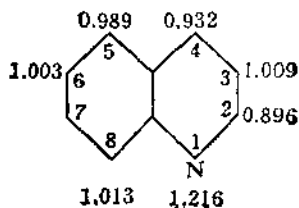
例 2 从萘的分子图(见图 13-17) 得知, 亲电子基团应在 1, 3 位置起反应, 亲核基团应在 4, 8 位置起反应, 而自由基则在 4, 8 或 1, 3 位置起反应。

例 3 菲的分子图如下图所示。



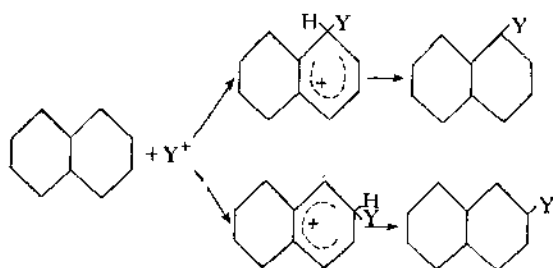
其中的 1, 2, ..., 14 为碳原子的标号, 从图中可以看出所有碳原子的电荷密度都相同, 但自由价却不同, 9, 10 最大, 其次为 1, 8, 因此 9, 10 位置最易起反应, 其次是 1, 8 位置。

上述一些例子中的推论和实验事实基本一致, 因此静态理论是能够解释化学活性的一些实验结果的。但有时理论和预言与实验结果有出入, 例如根据喹啉的分子图, 静态理论的结论为喹啉硝化时得到的应是 3-和 8-的硝基化合物但实验测得则为 5-和 8-的硝基化合物。在遇到这种静态理论无法解释的情况时, 过渡态理论却往往可以得到满意的解释。



(2) 过渡态理论

过渡态理论不仅考虑了始态,也考虑了过渡态。例如当萘和亲电子基团作用时,可能在 α 或 β 位置上起反应,这时它们的过渡态分别为:



根据上述情况过渡理论认为

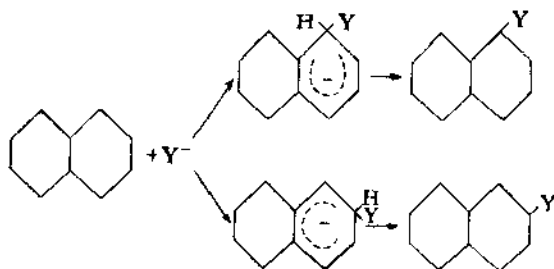
(i) 起反应的那个碳原子脱离了共轭体系(这与我们在本章开始时对共轭分子所下的定义是一致的)。

(ii) 剩下的9个碳原子的共轭体系只包含8个 π 电子,因为有一个已被 Y^+ 拿走用来生成 $C-Y$ 键。

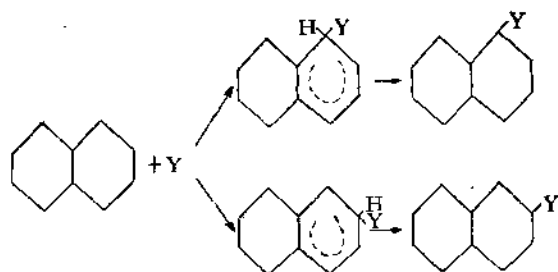
(iii) 因为始态和过渡的 σ 键除生成一个 $C-Y$ 键以外,其余均不变,但此 $C-Y$ 键不论在那个位置反应都会生成,因此在比较不同位置的化学活性时可以不考虑 σ 键而只需考虑 π 电子能量的改变。可以用始态和过渡态的 π 电子总能量的差来衡量在各个位置 p 上起反应的难易程度,若用 E_π 和 $E'_\pi(p)$ 来表示始态和过渡态的 π 电子总能量,其中角标 p 表示反应的位置,在萘的情况下, p 指 α 或 β ,所以就有

$$\Delta E_\pi^{(p)} = E_\pi - E'_\pi(p)$$

由于反应后共轭体系缩小了,所以 $E'_\pi(p)$ 总是小于 E_π ,因此 $\Delta E_\pi^{(p)}$ 总是负值,但若采用 β 为单位,因为 β 为负值,则 $\Delta E_\pi^{(p)}$ 恒为正值,当比较不同位置的 $\Delta E_\pi^{(p)}$ 值,在那个位置上的值小,就在那个位置上起反应。有时称 $\Delta E_\pi^{(p)}$ 为定位能。对于亲核基团或自由基反应也可进行类似的讨论,不过由于亲核基团和自由基与亲电子基有所不同,情况略有不同,对于亲核基团反应:

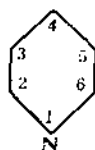


它与亲电子基团不同之处在于过渡态的9个共轭的碳原子包含10个 π 电子,其中的一个是从 Y^- 得来的。对于自由基反应



其中的过渡的 9 个碳原子，包含 9 个 π 电子没有给出也没有得到电子，在文献中分别用 Ar 、 Ar 和 Ar 来表示亲电子，亲核和自由基的 $\Delta E_{\pi}^{(p)}$ 。

例 1 已知吡啶



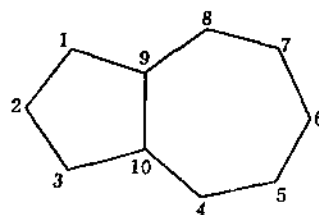
的定位能如下：

	Ar	Ar	Ar
2	2.672	2.512	2.353
3	2.538	2.538	2.538
4	2.701	2.537	2.374

从以上数据得知亲电子基团在位置 3, 5 起反应，自由基在位置 2, 6 起反应，亲核基团也在位置 2, 6 起反应，以上结论和实验事实以及静态理论都是一致的。

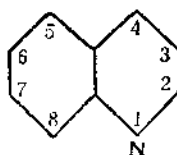
例 2 已知萘的定位能如下：

	Ar	Ar	Ar
1	1.924	2.262	2.600
2	2.346	2.346	2.346
4	2.351	2.240	1.929
5	2.341	2.341	2.341
6	2.736	2.359	1.988



因此亲电子基团一定在位置 1, 3 起反应，自由基在位置 4, 8 起反应而亲核基团也在 4, 8 起反应。上述推论与静态理论和实验结果都相等。

例 3 已知喹啉



的亲电子基团反应的定位能为:

	2	3	4	5	6	7	8
Ae	2.708	2.484	2.483	2.342	2.481	2.537	2.304

从以上数据,明显可以看出亲电子基团应在 5, 8 位置起反应,因此和实验结果完全相符,所以过渡态理论比只从原子的电荷密度考虑的静态理论能解释更多的实验事实。

三、分子轨道的图形理论

在前面几节中我们看到用 HMO 法处理共轭分子时,可以得到不少有用的结果。但是当处理的分子是由几十个原子组成时,不管是解久期行列式还是应用群论的方法都将是非常麻烦的事。我国量子化学家唐敖庆,江元生⁽¹⁾根据共轭烯烃的 π 电子久期行列式的特征提出了一种将分子中碳骨架按某种方式分割成小片断分子从而使高阶行列式化为低阶行列式的分子轨道图形理论,他们分析了 HMO 法中所隐含的分子整体及其组成片断间的内在联系,并且提出了统一的处理能量和系数的公式。唐-江理论不仅物理图象清晰而且数学运算简单,因此很好地改进和发展了 HMO 理论。

1. 本征多项式及分子图形

在用 HMO 法讨论丁二烯时我们曾经得到过下列的联立方程组(见(13-41)式)

$$A \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (13-115)$$

其中 A 是一个能量矩阵,即

$$A = \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \quad (13-116)$$

其中

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}, \text{ 但若令 } -x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}, \quad \varepsilon = \alpha + x\beta \quad (13-117)$$

则(13-116)式可以写作

$$A = \begin{bmatrix} x & -1 & 0 & 0 \\ -1 & x & -1 & 0 \\ 0 & -1 & x & -1 \\ 0 & 0 & -1 & x \end{bmatrix} \quad (13-118)$$

上述矩阵 A 是与分子图[见图 13-18(a)]相对应的,它的行和列可完全按分子中的各个原子编号。显然(13-118)是根据 HMO 法的除对角元 x 外只有相邻原子对的矩阵元不为零的假

定而得来的,如果分子图形中的编号不同时,例如采取图 13-18(b) 的编号时则 A 的形式就要变为

$$A' = \begin{bmatrix} x & 0 & -1 & 0 \\ 0 & x & -1 & -1 \\ -1 & -1 & x & 0 \\ 0 & -1 & 0 & x \end{bmatrix} \quad (13-119)$$

但是行列式 $|A|$ 是相等的即

$$|A| = |A'| = x^4 - 3x^2 + 1 \quad (13-120)$$

也就是不论怎样编号, 矩阵 A 的行列式将不变。 $|A|$ 的展开式

就称为本征多项式。因此在 $|A|$ 和分子图形之间可建立一种标准编号, 使得对应关系更加明确和直观。

对于丁二烯则分子图形的标准形式可以取作如图 13-18(c) 所示, 而与此标准图形相对应的 $|A|$ 为

$$|A| = \begin{vmatrix} x & -1 & 0 & 0 \\ -1 & x & -1 & 0 \\ 0 & -1 & x & -1 \\ 0 & 0 & -1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (13-121)$$

图中的 x 和 -1 标明单个原子及相邻原子对的贡献, 在通常所画的图形中我们常将此标志加以省略, 在前面介绍过的 HMO 的原始方法中就需要求解 (13-121) 式, 但随着 $|A|$ 的阶数的增高, 其运算将越来越麻烦, 如果我们将 $|A|$ 展开, 并分析展开运算的含义和出现的子行列式所对应的分子图形时, 就会发现分子整体及其组成片断之间存在着一定的严格关系, 因此就可使计算建立在直观的物理图象上并使之条理化。

对于链长为 n 的多烯烃, 则其 $|A|$ 为 n 阶行列式, 展开后将得到 n 次的多项式 $g_n(x)$, 即

$$|A| = \begin{vmatrix} x & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ -1 & x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & x & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & x \end{vmatrix} = g_n(x) \quad (13-122)$$

应用 (7-47) 式将 $|A|$ 向第一行元素展开, 就得到

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x) \quad (13-123)$$

因为我们定义 $g_0(x) = 1$ 而 $g_1(x) = x$ 所以上式又可写成

$$g_n(x) = g_1(x)g_{n-1}(x) - g_0(x)g_{n-2}(x) \quad (13-124)$$

将 (13-124) 式加以推广, 也就是向任意阶子行列式展开 [注意: (13-123) 式是 $|A|$ 展开成去掉一行一列后的得到的 $(n-1)$ 阶子行列式, 如果去掉 n 阶行列式的 l 列和 l 行余下来的 $(n-l)^2$ 个元素就构成了一个 $(n-l)$ 阶子行列式], 令 $l+m=n$, 则就有

$$\begin{aligned} g_n(x) &= g_l(x)g_{n-l}(x) - g_{l-1}(x)g_{n-l-1}(x) \\ &= g_l(x)g_{n-l}(x) - g_{l-1}(x)g_{m-1}(x) \end{aligned} \quad (13-125)$$

(13-125)式的每一项分别与图 13-19 的图形相对应。

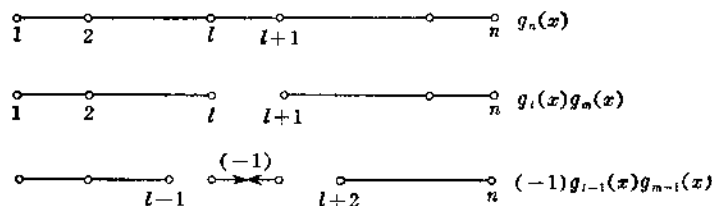


图 13-19

(13-125)式和其中各项所对应的图形告诉我们什么呢? 上述情况告诉我们如果我们将第 l 个键割断, 生成了两个长为 l 及 $m (=n-l)$ 的多烯烃的片断体系, 它们的本征多项式为 $g_l(x)$ $g_m(x)$ 当然 $g_n(x)$ 不可能等于 $g_l(x)g_m(x)$, 因为在割断键处的两个原子间作用是不相同的, 在 $g_n(x)$ 中为 -1 , 而在 $g_l(x)g_m(x)$ 中则为 0 (因为键已割断), 为了使它们相等就必须加入校正项 $(-1)g_{l-1}(x)g_{m-1}(x)$ 。由此可见应用(13-125)式就可将本征多项式化成低阶的行列式。

再来看单环共轭分子, 将(13-57)式求的久期行列式中的 1 换成 -1 并加以推广, 就得到 $|A|$ 的形式为

$$|A| = \begin{vmatrix} x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & -1 \\ -1 & x & -1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & x & -1 \\ -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 & x \end{vmatrix} = p_n(x) \quad (13-126)$$

若向第一行展开, 就可得到

$$p_n(x) = xg_{n-1}(x) - 2g_{n-2}(x) - 2 \quad (13-127)$$

其中每一项对应的图形分别为图 13-20 (a) (b) (c) (d)

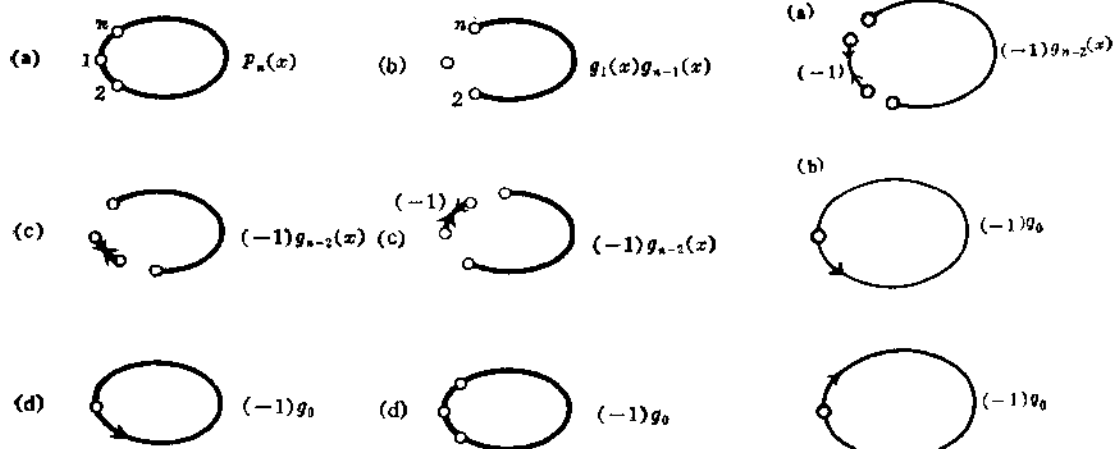


图 13-20

图 13-21

(13-127)式和(13-125)式的含义相同, 若将它前面两项应用(13-123)式使之合并, 则得

$$p_n(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2 \quad (13-128)$$

其中 $g_n(x)$ 相当于将 1 与 2 及 n 之间键割断后生成的键长为 n 的多烯烃片断, 其它均为校正

项。它们的图形也是很明确的(见图 13-21), 即都是由去掉一个割断原子出发而包含其它割断原子的封闭途径所产生的所谓封闭途径, 是指始终点原子重合, 但中途原子均不重复的有向闭环如 1-2-1 或 1-2-3-4-1 等。显然, 往返于两个割断原子之间的封闭途径是唯一确定的(例如 1-2-1 见图 13-21 中的图形(a)。但是如果有三个原子以上的闭途径(即封闭途径)则就有两种不同的闭合形式(例如 1-2-3-1 和 1-3-2-1, 见图 13-21 中的图形(b)。根据上述每一封闭途径的贡献为(-1), 则它们的贡献因子为(-2)。从图 13-20(c)(d)和图 13-19 中可以看出显然都是符合这个规则的。

2. 分子轨道图形理论的基本定理及其应用

上面我们以多烯烃和单环共轭分子为例讨论了久期行列式的展开式(即本征多项式)和分子图形的关系, 现在我们将讨论几条定理, 这些定理不仅可以概括一般情况下本征多项式和分子图形间的关系而且还可以得到分子轨道中的系数。

(1) 共轭分子 π 能级的求得

定理 1. 一个共轭分子, 其图形为 G , 若割断它的一根键, 生成图形 G_0 ; 设由一个割断原子出发, 总共可有包含割断链的闭途径 m 条, 如果去掉这 m 条闭途径后产生图 G_1, G_2, \dots, G_m 则对于该共轭分子就有

$$p_G(x) = p_0(x) + (-1) \sum_{i=1}^m p_i(x) \quad (13-129)$$

其中 $p_G(x)$ 为该共轭分子的本征多项式, $p_0(x)$ 为割断一根键后生成的图形 G 所相应的本征多项式。

当应用上述定理于多烯烃时就得到了(13-123)或(13-125)式而应用于单环共轭分子时, 就可以得到(13-127)或(13-128)式现举例说明如下:

例 1 试应用定理 1 来分解丁二烯的本征多项式。

在丁二烯中 $n=4$, 如果在中间碳链上割断则 l 和 m 各为 2, $l-1$ 和 $m-1$ 各为 1 代入(13-129)式就得到

$$g_4(x) = g_2(x)g_2(x) + (-1)g_1(x)g_1(x) = g_2(x)g_2(x) - g_1(x)g_1(x) \quad (13-130)$$

例 2 试应用定理 1 来分解苯的本征多项式。

在苯中, $n=6$, 如果割断某一个碳链则 G_0 的图形为 $n=6$ 的多烯烃, 所以其本征多项式为

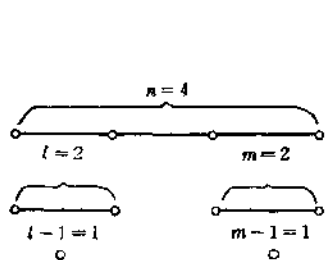


图 13-22

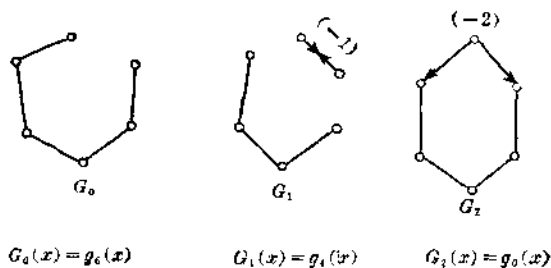


图 13-23

$g_3(x)$, 从割断原子出发总共有闭途径一共如图 13-23 所示。其中 G_1 和 G_2 分别为去掉闭途径后产生的图, $G_1(x)$ 和 $G_2(x)$ 则为其相应的本征多项式, 因此代入 (13-129) 式就得到

$$p_G(x) = g_6(x) + (-1)g_4(x) + (-2)g_0(x) = g_6(x) - g_4(x) - 2 \quad (13-131)$$

再应用 (13-129) 式将 $g_6(x)$ 和 $g_4(x)$ 进行分解又可得到

$$g_6(x) = g_3(x)g_3(x) - g_2(x)g_2(x) \quad (13-132)$$

$$g_4(x) = g_2(x)g_2(x) - g_1(x)g_1(x) \quad (13-133)$$

将 (13-132) 和 (13-133) 式代入 (13-131) 式就得到

$$p_G(x) = g_3(x)g_3(x) - 2g_2(x)g_2(x) - g_1(x)g_1(x) - 2 \quad (13-134)$$

从上述二个例子可以看出共轭分子的本征多项式应用定理 1 以后就可以分解成相应于低阶行列式的本征多项式 $g_n(x)$ 及其连乘积的组合, 因此 $g_n(x)$ 是 HMO 理论中最基本的函数, 从环连公式 (13-124) 式, 再根据 $g_0(x) = 1$, $g_1(x) = x$, 就可得到

$$g_2(x) = x^2 - 1$$

$$g_3(x) = x^3 - 2x$$

$$g_4(x) = x^4 - 3x^2 + 1$$

$$g_5(x) = x^5 - 4x^3 + 3x$$

应用数学归纳法就得到

$$g_n(x) = \sum_r (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} x^{n-2r} \quad (13-135)$$

$$\left(r \leq \frac{n}{2} \text{ 或 } \frac{n-1}{2} \right)$$

将 $g_2(x)$, $g_1(x)$ 等分别代入 (13-130) 和 (13-134) 式就可得到丁二烯和苯的本征多项式, 解出它们的根就可得到它们各个分子轨道所相应的能量。但是对于一些共轭分子的能量我们还可以利用 $g_n(x)$ 的性质用更简便的方法求得, 可以证明 (读者可以查阅专著⁽¹²⁾)

$$\sum_n g_n(x) z^n = \frac{1}{1 - xz + z^2} \quad (13-136)$$

若令 $x = 2 \cos \theta$, 则从 (13-136) 式还可得到

$$g_n(2 \cos \theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} \quad (13-137)$$

(13-136) 和 (13-137) 式实际上就是上指标等于 1 的盖贡拜 (Gegenbauer) 多项式。由于 $g_n(x)$ 是 x 的奇次或偶次多项式, 从 (13-135) 式可以推得

$$g_n(-x) = (-1)^n g_n(x) \quad (13-138)$$

因为 $g_n(x) = 0$ 给出了多烯烃的 n 个 π 能级, 由 (13-138) 式得知, 若 x 是根, $-x$ 也是根, 也就是能级对称分布于水平线 $s = \alpha$ 的上下, 当 n 为奇数时, $x = 0$ 本身也是一个根。

从 (13-137) 式得知要满足下式

$$g_n(2 \cos \theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} = 0 \quad (13-139)$$

则必需有 $\sin(n+1)\theta=0$, 以及 $\sin\theta\neq 0$, 从而就有

$$\theta = \frac{p\pi}{n+1} \quad (p=1, 2, \dots, n) \quad (13-140)$$

将 θ 代入 $x=2\cos\theta$ 即得 $x=2\cos\frac{p\pi}{n+1}$, 因为 $-x = \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}$

所以

$$-2\cos\frac{p\pi}{n+1} = \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} \quad (13-141)$$

即得

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta \cos\frac{p\pi}{n+1} \quad (p=1, 2, \dots, n) \quad (13-142)$$

当 n 为偶数时, 如乙烯, 丁二烯及己三烯等, 则 $p=1, 2, \dots, \frac{n}{2}$ 为成键能级, 因为 β 为负值, $\cos\frac{p\pi}{n+1}$ 为正值, 这 $\frac{n}{2}$ 个能级在水平线 $\varepsilon=\alpha$ 之下, 还有的一半能级即 $p=\frac{n}{2}+1, \dots, n$ 为反键能级, 在 $\varepsilon=\alpha$ 之上, 因为 x 根是成对出现的, 所以相当于

$$\cos\frac{(n-p+1)\pi}{n+1} = -\cos\frac{p\pi}{n+1} \quad (13-143)$$

所以成键与反键能级可明确表示为

$$\varepsilon_p = \alpha + 2\beta \cos\frac{p\pi}{n+1} \quad (13-144)$$

$$\varepsilon_{n-p+1} = \alpha - 2\beta \cos\frac{p\pi}{n+1}, \quad \left(p=1, 2, \dots, \frac{n}{2}\right) \quad (13-145)$$

其中各个能级的次序为 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_n$.

当 n 为奇数时, (13-144) 和 (13-145) 式仍然可以分别表示成键和反键能级, 但由 $p=1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}$ 来确定, 除此以外还有一个单独的非键能级, 即

$$\varepsilon_{(n+1)/2} = \alpha$$

从上述讨论可以清楚地看到, 根据 (13-144) 和 (13-145) 式只要查一下三角函数表就可求得任何多烯烃的全部 π 能级。

例如对于丁二烯其 $n=4$ 而 $\cos\frac{\pi}{5}=0.8090$, $\cos\frac{2\pi}{5}=0.3090$, 所以代入 (13-144) 和 (13-145) 式就得到

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta \quad \varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta \quad \varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$

显然和以前得到的结果是一致的。

用同样的方法可得单环共轭分子 π 电子能级的一般表示式为

$$\varepsilon_p = \alpha + 2\beta \cos\frac{2p\pi}{n} \quad (p=0, 1, \dots, n-1) \quad (13-146)$$

对于 n 为偶数时, 所有能级中除最低和最高能级以外其余均为二重简并, 它们是

$$\begin{aligned}
\varepsilon_0 &= \alpha + 2\beta \\
\varepsilon_1 &= \varepsilon_{n-1} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{n} \\
\varepsilon_2 &= \varepsilon_{n-2} = \alpha + 2\beta \cos \frac{4\pi}{n} \\
&\dots\dots\dots \\
\varepsilon_{\frac{n}{2}-2} &= \varepsilon_{\frac{n}{2}+2} = \alpha - 2\beta \cos \frac{4\pi}{n} \\
\varepsilon_{\frac{n}{2}-1} &= \varepsilon_{\frac{n}{2}+1} = \alpha - 2\beta \cos \frac{2\pi}{n} \\
\varepsilon_{\frac{n}{2}} &= \alpha - 2\beta
\end{aligned} \tag{13-147}$$

上述 $\frac{n}{2} + 1$ 个四能级中, 仅有 ε_0 与 $\varepsilon_{\frac{n}{2}}$ 是非简并的, 其他均为简并态, 它们对称分布于水平线 $\varepsilon = \alpha$ 的上下。当 $n = 4m + 2$ 时, π 能级数为 $2m + 2$ 其中一半即 $m + 1$ 个能级是成键的,

而其它的一半则为反键的, 在 $m + 1$ 个成键能级中有 m 个是二重简并的, 因此 σ 总共恰好容纳 $4m + 2$ 个 π 电子, 因而就产生了能量最低的闭壳层结构, 所以这类分子的 π 电子系统比一般的直链烯烃更为稳定, 所以它们不容易发生加成反应而可产生取代反应, 通常称为芳香性。根据 (13-147) 式立刻可以得出苯的 π 能级分别为: $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$, $\alpha - \beta$ 和 $\alpha - 2\beta$, 这和以前得到的结果完全相同。

如果将定理 1 应用于双并环的共轭分子, 如萘、蒽、戊搭烯, 庚搭烯等时, 我们可以设两个环的碳键为 n 及 m 而总碳原子数为 $m + n - 2$, 其图形为图 13-24(a) 所示。

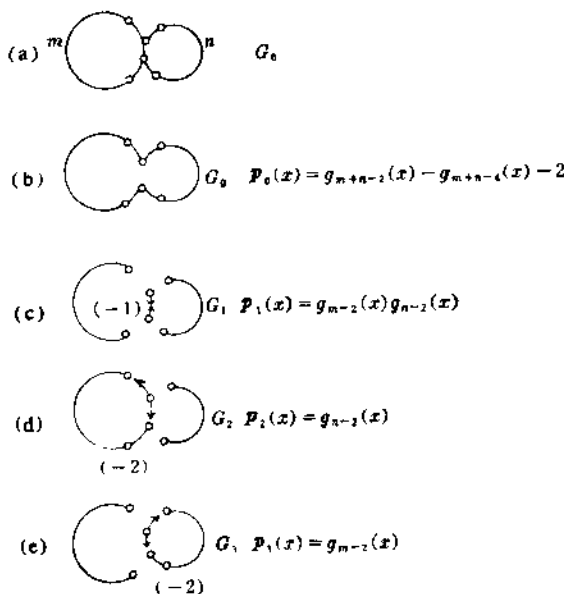


图 13-24

若割断公用键则其图形将如图 13-24 中 (b) 所示应用定理 1 就可得到

$$p_G(x) = [g_{m+n-2}(x) - g_{m+n-4}(x) - 2] - g_{m-2}(x)g_{n-2}(x) - 2g_{n-2}(x) - 2g_{m-2}(x) \tag{13-148}$$

上式后面三项分别相应于图 13-24 中的图形 (c) (d) 和 (e), 当 $n = m$ 时, 应用 (13-125) 式, (13-148) 式就可写成

$$p_G(x) = g_{n-2}(g_n - 3g_{n-2} + g_{n-4} - 4) \tag{13-149}$$

将上式应用于萘分子时, $n = 6$ 所以就有

$$p_G(x) = g_4(g_6 - 3g_4 + g_2 - 4) \tag{13-150}$$

将 $g_6(x)$, $g_4(x)$ 和 $g_2(x)$ 分别代入上式即得

$$(x^4 - 3x^2 + 1)(x^6 - 8x^4 + 16x^2 - 9) = 0 \tag{13-151}$$

由于上式只包含 x 的偶次方项, 就可先令 $x^2 = y$, 则 (13-151) 式就可化为

$$(y^2 - 8y + 1)(y^2 - 8y^2 + 16y - 9) = 0 \quad (13-152)$$

解出上式,就可求得 $x = \pm 2.303, \pm 1.618, \pm 1.303, \pm 1.000, \pm 0.618$, 当共轭分子增大时, 本征多项式的幂次显然也就增高, 这时对本征多项式的分解将有赖于多项式的劈因子, 因此唐敖庆和江元生又提出了适宜于处理复杂而又有对称性的稠环和直线式稠环的定理 2。这里就不详述, 读者需要进一步了解时可以查阅前面列举的文献。

(2) 分子轨道系数的求得

上面通过分子图形来求本征多项式的方法, 使我们可用解代数方程的方法来计算分子的 π 能级。对于分子轨道系数也可以通过下列的一条定理来求得。

定理 3. 分子轨道

$$\psi(x) = N \sum_{i=1}^n c_i(x) \varphi_i \quad (13-153)$$

的系数 $c_i(x)$ 由下列规则确定 (N 是归一化因子):

(i) 单根 任选共轭分子的原子 k 为起点, 则

$$c_k(x) = p_k(x) \quad (p_k(x) \neq 0) \quad (13-154)$$

其中 $p_k(x)$ 是去掉原子 k 剩下的图形 G_k 的本征多项式; 如遇 $p_k(x) = 0$, 可另选原子 l 为起点以满足 $p_l \neq 0$, 对于其它系数 $c_j(x)$, 设 k 至原子 j 有 m 条不同途径, 去掉后生成 m 个图, 其本征多项式分别为 p_1, p_2, \dots, p_m , 则

$$c_j(x) = p_1(x) + p_2(x) + \dots + p_m(x) \quad (13-155)$$

(这里我们略去原来定理中关于含杂原子部分的讨论)

(ii) 重根 属于二重根的两组独立的系数可根据去掉两个不同原子 k 及 k' 所得的子图 G_k 及 $G_{k'}$, 而分别求得。其中一组系数的结果是

$$c_k(x) = p_k(x) = 0$$

$$c_l(x) = p_l(x) \neq 0$$

$$c_j(x) = p_1(x) + p_2(x) + \dots + p_m(x) \quad (j \neq l) \quad (13-156)$$

这里的 l 是图 G_k 的起点; p_1, p_2, \dots, p_m 是去掉由 l 至 j 的 m 条途径所得图形的本征多项式。另一组解的形式完全相同, 对于多重根则可直接推广:

上述定理适用的范围是很普遍的, 对于经过对称性处理的对称图形或反对称图形, 分子轨道应采取以下形式:

$$\begin{aligned} \psi^{(S)}(x) &= N \sum_i c_i(x) (\varphi_i + \varphi'_i) \\ \psi^{(A)}(x) &= N \sum_i c_i(x) (\varphi_i - \varphi'_i) \end{aligned} \quad (13-157)$$

(i) 应用定理 3 求多烯烃分子轨道的系数。

许多烯烃的原子编号如图 13-25 (a) 所示, 选定端原子 $k=1$ 为起点, 从 (13-154) 式就得到图 13-25 (b), 由 1 至 j 只有一条途径, 去掉后, 根据 (13-155) 式就得到图 13-25 (c)。

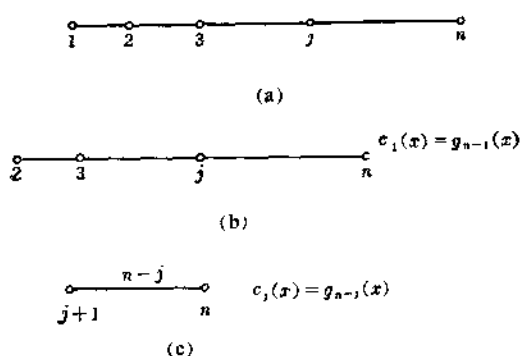


图 13-25

合并以上结果, 就得到多烯烃的分子轨道

$$\psi(x) = N \sum_{j=1}^N g_{n-j}(x) \varphi_j \quad (13-158)$$

从前面讨论过的(13-137)式可以很方便的求得 $g_n(x)$ 在 $-2 \leq x \leq 2$ 范围内的值, 尤其是当 n 较大时, 很容易求出下列几种特殊情况下的 $g_n(x)$ 值:

$$\begin{aligned} g_n(2) &= n+1 \\ g_n(0) &= (-1)^m \delta_{n, 2m} \\ g_n(1) &= (-1)^m [\delta_{n, 3m} + \delta_{n, 3m+1}] \\ g_n(\sqrt{2}) &= (-1)^m [\delta_{n, 4m} + \sqrt{2} \delta_{n, 4m+1} + \delta_{n, 4m+2}] \\ g_n(1.6180) &= (-1)^m [\delta_{n, 5m} + 1.6180 \delta_{n, 5m+1} + 1.6180 \delta_{n, 5m+2} + \delta_{n, 5m+3}] \\ g_n(0.6180) &= (-1)^m [\delta_{n, 5m} + 0.6180 \delta_{n, 5m+1} - 0.6180 \delta_{n, 5m+2} - \delta_{n, 5m+3}] \end{aligned} \quad (13-159)$$

其中 $m=0, 1, 2, \dots$ 等正整数, 将(13-158)式代入(13-157)式就可求得分子轨道。

例 试求丁二烯的分子轨道的系数

在丁二烯中 $n=4$, 以端点原子 1 为起点则

$$\begin{aligned} c_1 &= p_1(x), \quad c_2 = p_2(x), \quad c_3 = p_3(x), \quad c_4 = p_4(x), \quad \text{即} \\ c_1 &= g_3(x), \quad c_2 = g_2(x), \quad c_3 = g_1(x), \quad c_4 = g_0(x) \end{aligned}$$

因为从前面讨论中得知其 $x = \pm 1.618, \pm 0.618$, 当 $x=1.618$ 时, 根据(13-159)式就得到

$$\begin{aligned} c_1 &= g_3(1.618) = 1 & c_2 &= g_2(1.618) = 1.618 \\ c_3 &= g_1(1.618) = 1.618 & c_4 &= g_0(1.618) = 1 \end{aligned}$$

归一化以后就得到

$$\psi_1(1.618) = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4$$

当 $x=0.618$ 时, 根据(13-158)式就可得到

$$c_1 = -c_4 = 1, \quad c_2 = -c_3 = 0.618$$

归一化以后就可得到

$$\psi_2(0.618) = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4$$

当 $x=-0.618$ 及 $x=-1.618$ 时分别可以得到与(13-47)式的 ψ_3 和 ψ_4 一样的结果。

(ii) 应用定理 3 求单环共轭分子的分子轨道系数

设: 按图 13-26(a)的图编号, 先讨论单根, 选择 $k=1$ 为起点, 则有如图 13-26(b) 所示。对于原子 j , 由 1 至 j 有两条途径: $1-2-3-\dots-j$ 及 $1-n-(n-1)-\dots-j$, 去掉后就得到图 13-26(c)所示。

根据(13-154)式就可得到

$$c_j(x) = g_{n-j}(x) + g_{j-2}(x)$$

所以, 非简并的分子轨道为

$$\psi(x) = N \sum_{j=1}^n (g_{n-j}(x) + g_{j-2}(x)) \varphi_j \quad (13-160)$$

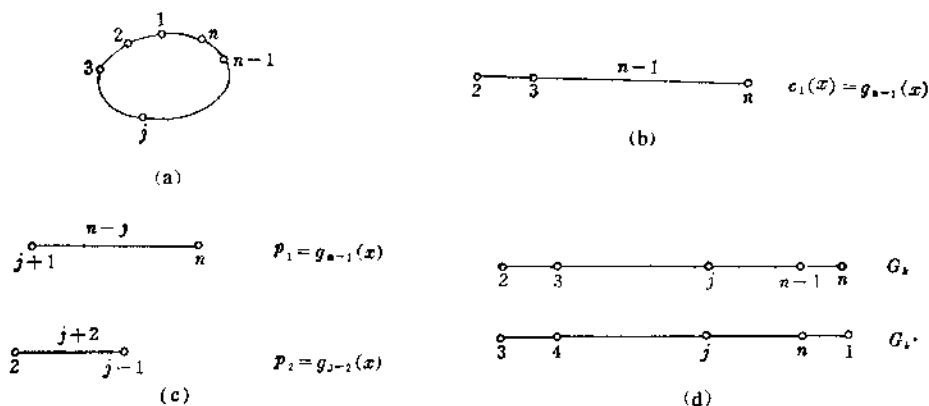


图 13-26

现在再来看属于二重简并能级的两组分子轨道，可根据去掉 $k=1$ 及 $k'=2$ 的图(即图 13-26(a))而分别求得。即

$$\psi_1(x) = N \sum_{j=1}^n g_{n-j}(x) \varphi_j \quad (13-161)$$

$$\psi_2(x) = N [\varphi_1 + g_{n-1}(x) \varphi_2 + \sum_{j=3}^n g_{n-j+1}(x) \varphi_j] \quad (13-162)$$

例 试求苯的分子轨道的系数

在苯中 $n=6$ ，从前面讨论中得知其 $x = \pm 2, \pm 1$ 。先来看 $x=2$ 及 1 的成键能级的情况，前者为非简并态后者为简并态。当应用(13-160)式，求非简并分子轨道时，根据(13-158)式得知，当 $x=2$ 时

$$c_1 = g_{n-1}(2) = g_5(2) = 6$$

$$c_2 = g_{n-2}(2) + g_{2-1}(2) = g_{n-2}(2) + g_0(2) = 5 + 1 = 6$$

用同样方法可求得 c_3, c_4, c_5 和 c_6 都等于 6，归一化后就得到

$$\psi'_1(2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \quad (13-163)$$

再来看二重简并的分子轨道的系数，当 $x=1$ 时从(13-158)式得知

$$g_5(1) = g_2(1) = 0, \quad g_4(1) = g_3(1) = -1, \quad g_1(1) = g_0(1) = 1$$

将此结果代入(13-161)和(13-162)式就得到

$$\psi_2(1) = \frac{1}{2} (-\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6) \quad (13-164)$$

$$\psi_3(1) = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6) \quad (13-165)$$

将上述二个分子轨道加以线性组合，使 ψ_2 仅改变符号，并使 $2\psi_3 - \psi_2$ ，就可得到具有对称性的分子轨道。

$$\psi'_3(1) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6) \quad (13-166)$$

$$\psi'_4(1) = \frac{1}{2} (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \quad (13-167)$$

(13-163), (13-166) 和 (13-167) 式的结果和前面求得的苯的分子轨道 (13-72) (13-74) 和 (13-75) 式完全相同。当 $x = -2, -1$ 时就可以分别求得和 (13-73) (13-76) 和 (13-77) 式一样的 ψ_2, ψ_5 和 ψ_6 。

以上扼要地介绍了简单分子轨道理论的新发展——唐江图形理论，目前该理论还在进一步的发展之中⁽¹³⁾。

四、分子轨道对称守恒原理

在第一章中我们曾经对六十年代理论有机化学和量子化学的最大成就——分子轨道对称守恒原理以能量相关理论为主作了一般的介绍，在本节中我们将对当前国际上三个学派理论作一定的介绍和评价，并扼要介绍一下唐敖庆的理论。（最近有人⁽¹⁴⁾提出用量子场论来研究分子轨道对称守恒原理这一动向值得重视。）

1. 国际上三个学派理论的概述

(1) 前线轨道理论⁽¹⁵⁾

在前面曾经讲过，当讨论丁二烯时我们可以仅考虑 4 个 π 电子的最高填充轨道和最低空轨道，因为这些轨道都是前线轨道，因此从这种考虑出发的理论就称作前线轨道理论。

如图 1-6 所示处于基态时 ψ_2 就是前线轨道，因此就可用 ψ_2 的系数的正负性来说明问题，当从 ψ_2 的图象进行考虑时，对旋时正负相碰，顺旋时正正相碰或负负相碰，但是只有相同符号相碰才能形成化学键，因此丁二烯电环化反应加热时（即处于基态）得到的是顺旋产物，当光照时，丁二烯的一个 π 电子从 ψ_2 激发到 ψ_3 ，因此 ψ_3 就是前线轨道，从 ψ_3 的图象看出，只有对旋时，才能使相同符号重叠，所以加光得到的是对旋产物，由此可见前线轨道理论就是用前线轨道的图象来说明化学反应中的一些经验规律。图 13-27 表示了 ψ_2 和 ψ_3 前线轨道在顺旋对旋时的情况。

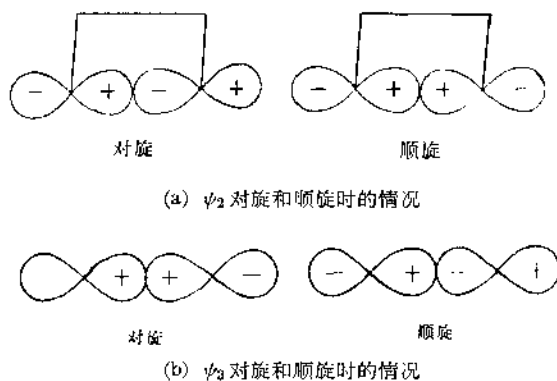


图 13-27

(2) 能量相关理论⁽¹⁶⁾

这个理论考虑了反应前后 π 电子的能级变化情况，并把作用物和生成物的有关能级按对称性相联结，而得到了能级相关图。从而解释了不同类型 π 电子数的化合物，得到不同电环化产物的实验事实（详细讨论可参阅第一章）。

(3) 穆别斯(Möbius)结构理论⁽¹⁷⁾

如以丁二烯的端点作为原点,使键上的其它碳原子在共轭平面中作扭转。若扭转的结果恰好使另一端点的碳原子转动 180° ,则丁二烯将具有图 13-28(a) 所示的图象。如果以这种图象来形成环丁二烯,而计算它的 π 电子能级并与真实的环丁二烯的 π 电子能级相比,则区别将如图 13-28(b) 所示。计算穆别斯结构能级时,两个相邻原子的 p_z 轨道作用能仍可当作 β 和没有扭转时真实结构中一样,只是两个端点碳原子的作用为 $-\beta$,这就和没有扭转时不同,从图中可以看出在基态时,穆别斯结构的 π 电子能量为 $4\sqrt{2}\beta$,比真实结构的 4β 要来得低(由于 β 是负值)。穆别斯结构理论认为丁二烯环化则生成环丁烯而顺旋的中间态类似于环丁二烯的穆别斯结构,但对旋的中间态却类似于环丁二烯的真实结构,因此从能量比较可以看出,丁二烯电环化时应该处于顺旋的中间态,所以加热就得到顺旋产物,对于己三烯电环化生成环己二烯也可用同样方法讨论,其结果和实验是一致的,但此理论不能解释加光反应的实验结果。

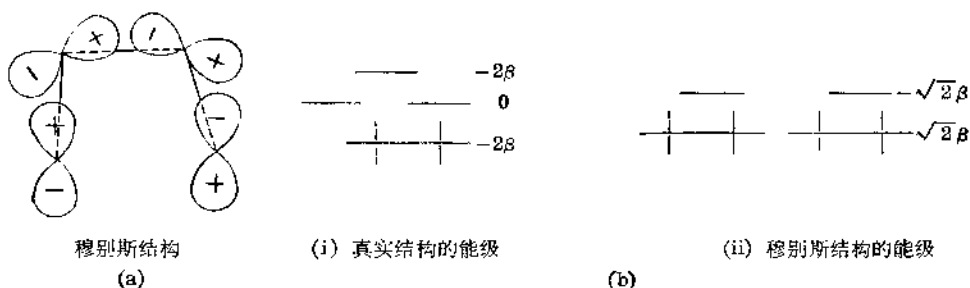


图 13-28 穆别斯结构及其能级

从上述三个理论的简单介绍中可以看出前线轨道理论只考虑了始态,完全忽略了终态,当然更顾不及中间的变化过程,由于它这种不全面的考虑,因此仅能对化学反应作定性讨论,而无法讨论怎样实现这种化学反应,对于进行定量计算更无能为力。另外从此理论的出发点来看也是片面的,它将填充在最高能级的 π 电子作为在共轭分子中起决定作用的因素,实际上是运用了原子结构中价电子的概念,但 π 电子间的相互作用非常强烈,在反应过程中, π 电子的所有能级都在变化,而主观人为地把 π 电子,分成类似原子结构中内层与外层价电子的作用,显然是不正确的。

穆别斯结构理论从其本质上来看是有主观和臆测性质的,因为虽然它试图从揭示化学变化中间态的情形以判断反应能否进行,但它把反应过程说成是一个端点碳为原点,整个碳键扭转 180° 却是完全不符合实际情况的,实验证明在电环化,环加成或其它周环反应中旋转的只是处于两端的碳原子,共轭链上的其它碳原子并不旋转,而且人为假定丁二烯形成环丁烯时,顺旋产物的中间态类似于穆别斯结构的环丁二烯而对旋产物的中间态则类似于真实结构的环丁二烯也完全是没有根据的。

最后我们再来看能量相关理论,这个理论不仅考虑了始终态 π 电子能级而且把始终态的能级依照对称性联结起来,并且它提出的相同对称性的连线互不相交,不同对称性的连线可以相交的假定也是有量子力学基础的(参阅图 11-15),所以总的来说它比较好地符合实际情况。

然而它也存在下列几个问题:

(i) 虽然考虑了始终态但没有考虑化学过程的全过程。因此它得不到活化能的定量概念。

(ii) 当多烯烃分子中有取代基团时, 实际上已无对称性可言, 可是能级相关理论仍然假定这些对称性的存在, 而以对称性守恒原则把始终态的分子轨道能级相互关联, 其结果虽然是正确的, 但推导方法无疑是有问题的。

(iii) 在一些周环反应中, 例如 σ 键迁移反应和环加成中的同面-异面反应, 已完全失去其对称性, 对这些反应, 能级相关理论就无法加以讨论。

2. 分子轨道对称守恒原理的新发展

唐敖庆^[18]在分析了国际上三大学派优缺点的基础上对分子轨道对称守恒原理提出了新的理论, 在这里我们仅对电环化和电开环反应作一些简单介绍。

唐敖庆等人根据分子在化学反应中轨道变化的图象, 把原子间的作用以反应坐标的函数来表示。试考虑一个直链的共轭体系分子, 若链上的碳原子数为 n , 当两个端点的 C 没有旋转时, 链上的每二个邻近的 C 的 $2p_z$ 轨道都是平行的, 它们的相互作用都是 β 。当直链共轭烯烃端点的 C 的 $2p_z$ 轨道旋转与邻近的 p_z 轨道相交为 $-\phi$ 角时, 则它们各自和邻近 C 原子的相互作用能就从 β 值变为 $\beta \cos \phi$ 链上其它相邻 C 原子因为仍旧平行而作用能仍为 β , 但端点 C 的 p_z 间的作用则将随旋转的方式而异。在对旋的情况其作用为 $\gamma(1 - \cos \phi)$, 而顺旋时其作用为 $-\gamma(1 - \cos \phi)$, 其中 γ 为 C—C 单键的能量, β 为 C—C 双键中 π 键的能量, $\gamma/\beta = 1.34$, 对旋和顺旋之所以相差一个符号, 因为对旋使 p_z 的相同符号部分重迭, 而顺旋则使 p_z 相反符号部分重迭。(见图 13-29)

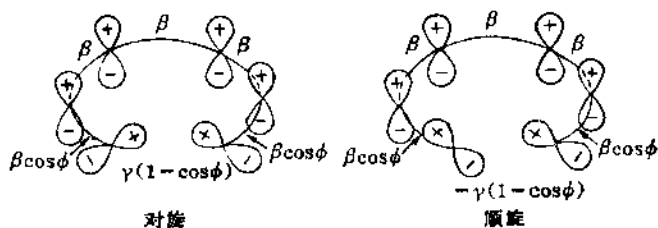


图 13-29 电环化和电开环反应中 π 轨道间的相互作用

现在我们用分子轨道理论来推导 π 电子的分子轨道波函数及其能级的一般表示式。令 ψ 为 π 电子的分子轨道波函数, 则

$$\psi = \sum_{k=1}^n c_k \varphi_k \quad (13-168)$$

φ_k 是第 k 个原子的 p_z 轨道或具有与 p_z 相同对称性的原子轨道, c_k 是线性组合系数。根据 (13-14) 式 c_k 应满足下列方程:

$$\left. \begin{aligned} c_1 \beta \cos \phi + c_2 (\alpha - \epsilon) + c_3 \beta &= 0 \\ c_{k-2} \beta + c_{k-1} (\alpha - \epsilon) + c_k \beta &= 0 \\ c_{n-2} \beta + c_{n-1} (\alpha - \epsilon) + c_n \beta \cos \phi &= 0 \end{aligned} \right\} (k=4, 5, \dots, n-1) \quad (13-169)$$

对于两个端点的 C 原子的系数 c_1 和 c_n 所满足的条件为:

$$\left. \begin{aligned} c_2 \beta \cos \phi + c_1 (\alpha - \varepsilon) \pm c_n \gamma (1 - \cos \phi) &= 0 \\ c_{n-1} \beta \cos \phi + c_n (\alpha - \varepsilon) \pm c_1 \gamma (1 - \cos \phi) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13-170)$$

其中上面的符号适用于对旋(即正号)下面的符号则适用于顺旋,若定义:

$$\varepsilon = \alpha + \beta x \quad \gamma = \zeta \beta \quad (13-171)$$

代入(13-169)式,并用迭代法可以推得

$$\left. \begin{aligned} c_k &= g_{k-2} c_2 - g_{k-3} \cos \phi c_1 \quad (k=3, 4, \dots, n-1) \\ c_n &= \frac{1}{\cos \phi} (g_{n-2} c_2 - g_{n-3} \cos \phi c_1) \end{aligned} \right\} \quad (13-172)$$

式中的 $g_n(x)$ 就是(13-135)式中的盖贡拜多项式,将(13-171)和(13-172)式代入(13-170)式,就可得到 c_1 和 c_2 的联立方程,并且立即可以推得 x 所满足的代数方程为:

$$\begin{aligned} x^2 g_{n-1} - \zeta^2 (1 - \cos \phi)^2 g_{n-2} - 2 \cos^2 \phi x g_{n-3} \\ + \cos^4 \phi g_{n-4} \mp 2 \zeta \cos^2 \phi (1 - \cos \phi) = 0 \end{aligned} \quad (13-173)$$

当 n 为偶数, (13-173)式就只出现 x 的偶次方, 这说明 x_i 是(13-173)式的根, $-x_i$ 也是(13-173)式的根,从(13-171)式的能量表达式中看出偶数 C 链共轭分子电环化时,无论对旋或顺旋, π 电子的分子轨道能量曲线总是对称于 $\varepsilon - \alpha = 0$, 当 n 为奇数时, (13-173)式中除最后一项外,其余都只包含 x 的奇次方,因此当 x_i 是对旋的一个根时, $-x_i$ 一定是顺旋的一个根,从(13-171)式看出,把对旋的能量曲线对 $\varepsilon - \alpha = 0$ 作镜面反映,立即可以得到顺旋的能量曲线,由此结果出发再加上从 $x_i = -\frac{\varepsilon_i - \alpha}{\beta}$ 得到的

$$\sum_{i=1}^n (\varepsilon_i - \alpha) = \beta \sum_{i=1}^n x_i = 0 \quad (13-174)$$

就容易推导出

$$\left. \begin{aligned} 2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha)_{\text{正}} &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha)_{\text{负}} \\ 2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha)_{\text{负}} &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha)_{\text{正}} \end{aligned} \right\} \quad (13-175)$$

因此奇数 C 链共轭分子的正负离子的 π 电子总能量分别为

$$\left. \begin{aligned} E^+ &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha) \\ E^- &= 2 \sum_{i=1}^{\frac{n+1}{2}} (\varepsilon_i - \alpha) \end{aligned} \right\} \quad (13-176)$$

分子轨道的能量以 α 作为零点,根据(13-175)式立即得到:

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{正}}^+ &= E_{\text{负}}^- \\ E_{\text{负}}^+ &= E_{\text{正}}^- \end{aligned} \right\} \quad (13-177)$$

由上式可以推得,对于奇数 C 链共轭分子的电环化或其逆反应电开环,在某种条件下,(加热或加光),正离子得到顺旋产物负离子一定得到对旋产物;或者相反,正离子得到对旋产物,则负离子得到顺旋产物,所有这些结论都和实验相符。

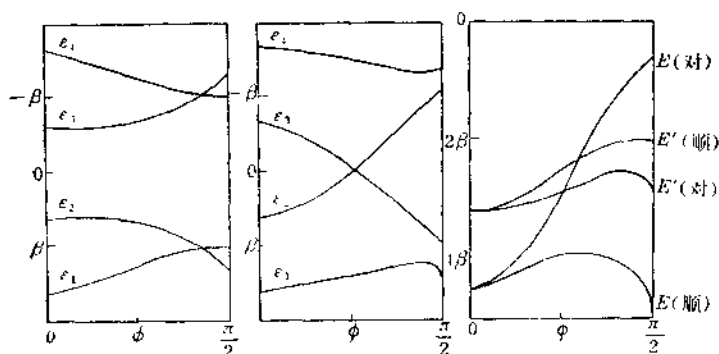
例 对丁二烯-环丁烯反应的研究

丁二烯环化或环丁烯开环, 都是涉及到四个 π 电子能级的变化, 在(13-172)式中令 $n=4$, 就可得到这四个能级满足的方程为

$$x^4 - [1 + \zeta^2(1 - \cos\phi)^2 + 2\cos^2\phi]x^2 + [\zeta^2(1 - \cos\phi)^2 + \cos^4\phi \mp 2\zeta\cos^2\phi(1 - \cos\phi)] = 0 \quad (13-178)$$

对于每一个确定的反应坐标 ϕ (或 $\cos\phi$), 都可求解出四个根, 将它们分别与 ϕ 相联, 就得到能级变化曲线。图 13-30(a) 和(b)就是用此法求得的顺旋和对旋能级曲线, 显然它与图 1-8 的能级相关图是一致的, 但此种图形的求得并没有应用选择对称元素的方法, 因此对于一些无对称性的化学反应当用能量相关理论无法解释时, 用此法也还可以得到满意结果。不仅如此, 我们还可以用这种能级变化图来求出反应活化能的数值, 设 E 为基态时 π 电子的总能量, E' 为第一激发态时的总能量, 则

$$E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 \quad E' = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (13-179)$$



(a) 顺旋能级 (b) 对旋能级 (c) 基态和第一激发态总能量

图 13-30 丁二烯-环丁烯反应中 π 电子能级和总能量变化曲线

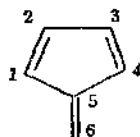
从图 13-28(a) 和(b)中的能级曲线就可以作出 13-28(c), 图中四条曲线各代表丁二烯处于基态和第一激发态时发生顺旋和对旋时分子总能量的变化, 从这些曲线可以看出不管反应进行到那一步, 下列情况总是满足的, 即

$$E(\text{顺}) < E(\text{对}), \quad E'(\text{对}) < E'(\text{顺})$$

根据能量最低原理选择反应所遵循的途径时, 显然对于基态反应(加热)顺旋是允许的, 但对旋却是禁阻的, 但是对于第一激发态反应(加光)则对旋是允许的, 顺旋却是禁阻的, 从 E 和 E' 曲线的最高点(即极大点)还可以求出活化能。对于加热顺旋过程, 环化活化能为 -0.6β , 开环活化能为 -0.8β , 加光对旋反应, 环化活化能为 -0.7β , 开环为 -0.3β , 若以 β 为 -31 千卡/摩尔代入计算, 则得加热环活化能为 19 千卡/摩尔; 开环活化能为 26 千卡/摩尔, 这些结果约为实验值的 $70\sim 80\%$ 。由于这里仅考虑了 π 电子能级变化的贡献, 其中显然没有考虑两端碳原子的 σ 键的重新杂化各个键键长的伸长和缩短, 以及键角的破坏引起的能量变化, 因此这一结果还是合乎情理的, 对于环加成和环分解也可以进行类似的讨论。

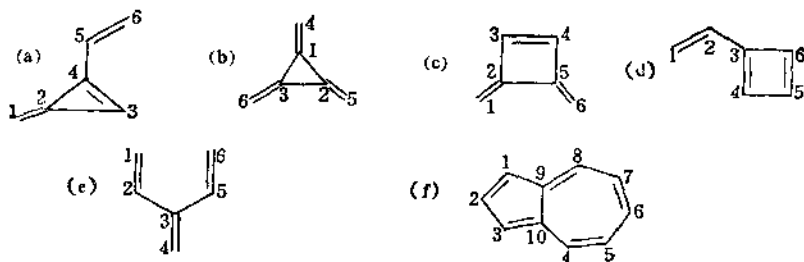
习 题

1. 试用 HMO 法求三亚甲基甲烷 π 电子的分子轨道和 π 能级。
2. 应用 HMO 法写出富烯



的久期方程。

3. 应用 HMO 法写出下列共轭分子的久期行列式。



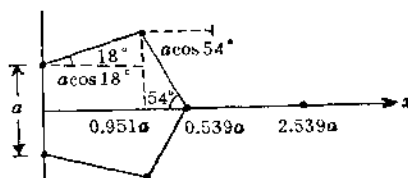
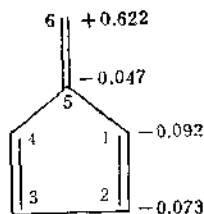
4. 下列休克尔分子轨道中何者已经归一化? 试将未归一化的分子轨道进行归一化。

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(f_1 - 2f_2 + f_3)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(f_1 + f_2 + f_3)$$

5. 试计算双环己三烯的非定域能
6. 试用群论的方法求三乙烯基甲基 π 电子的分子轨道和 π 能级。
7. 试用 HMO 法求双环丁二烯的 π 电子的分子轨道和 π 能级以及非定域能。
8. 试计算苯分子中各个碳原子上的电荷密度。
9. 试用分子轨道图形理论计算己三烯的 π 能级。
10. 已知富烯中的电荷分布以及各个碳原子到原点的距离如下图所示, 其中 C 与 C 间的距离为 $a=1.4\text{\AA}$, 求富烯的偶极矩。



11. 试根据题 7 中求得的分子轨道计算环丁二烯的键级和自由价。
12. 试用分子轨道图形理论定理 1 推导出环烯类共轭分子(富烯, 苯乙烯等)的本征多项式表示式。

参 考 书

1. E. Heilbronner and H. Bock, The HMO-Mode and its Application, 1 and 2. (1976).
2. Lionel Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. (1966).
3. A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. (1961).
4. M. J. S. 杜瓦著: 有机化学分子轨道理论(戴树珊等译)(1977)。
5. 米泽贞次郎等著: 量子化学入门(1964)。
6. J. D. Roberts, Notes on Molecular Orbital Calculations (1962).
7. 菲利浦斯著: 基础量子化学(王志中译)(1974)。
8. C. Sandorfy, Electronic Spectra and Quantum Chemistry. (1964).
9. F. A. 科顿著: 群论在化学中的应用(刘春万等译)(1975)。
10. Ira N Levine, Quantum Chemistry(1975).

参 考 文 献

1. E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204(1931).
2. R. S. Mulliken, C. A. Rieke and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 41(1941).
3. J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **15**, 419(1947).
4. 唐敖庆在上海有机化学研究所的报告(1975)。
5. R. Daudel, R. Lefebvre and Morse, Quantum Chemistry, Methods and Applications p. 207(1960).
6. J. A. Pople, *Proc Roy. Soc. (London)* A **202**, 323(1950).
7. Berthier and B. Pullman *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, D457.
8. C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **169**, 413(1939).
9. C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.* **191**, 39(1947).
10. C. A. Coulson, *Discussions Faraday Soc.* **2**, 9(1947); *J. Chem. Phys.* **45**, 243(1948).
11. 唐敖庆, 江元生, 中国科学 **1**, 49(1976); 唐敖庆, 江元生, 中国科学 **3**, 218(1977); 吉林大学量子化学组, 化学通报 **1**, 29(1977)。
12. H. Bateman, Higher Transcendental Functions. Vol. I. 175(1953).
13. 唐敖庆, 江元生, 共轭高分子轨道理论及其应用(在全国第一次量子化学会议上的报告); 杨忠志, 本征值问题图形理论的二条推理(同上会议中的报告); 严继民, 王作新, 科学通报 **23**, 605, 658(1978); 刘为民, 科学通报 **23**, 65(1978); 张福基, 中国科学 **2**, 153(1979)。
14. 赵学庄, 科学通报 **24**, 76(1979)。
15. K. Fukui, *Accounts Chem. Res.* **4**(1971), 57.
16. R. B. Woodward and R. J. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 395, 2046(1965); H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2045(1965).
17. H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1563, 1566(1966); M. J. S. Dewar, *Angew. Chem (Inter. Ed.)* **10**, 761(1971).
18. 唐敖庆, 中国科学 **2**, 213(1975)。

第十四章 配位场理论

配位场理论是计算络合物中原子的波函数和能级的一种理论方法,自从量子力学建立以来曾经提出过三种用于解释络合物中键的本质和络合物性质的理论,即价键理论,晶体场理论和分子轨道理论。价键理论是鲍林⁽¹⁾提出来的,他用中心离子(或原子)的杂化轨道和配位体所形成化学键来说明络离子(或络合物)的各种几何构型(正八面体,正方形,四面体等)和磁学性质。这一理论虽然曾经取得普遍的承认,但基本上只是一个定性的理论而且由于它没有提到反键轨道,所以不能解释络合物的可见和紫外吸收光谱,也不能说明有6个以上 d 电子的相当稳定的络合物存在的情况,因此目前价键理论已基本上不用。

现在广泛采用的是配位场理论,它是在晶体场理论和过渡金属分子轨道理论的基础上发展起来的。事实上这三者之间的关系是极为密切的。配位场理论的二种极限情况即离子络合物的晶体场理论和共价络合物的分子轨道理论。这三种理论有着共同的基本方法,即约化由 d 和 f 轨道作为基的络合物点群的表示,并确定组成所得不可约表示的原子轨道的性质。然后去计算这些轨道的能量。当然在最后计算时,配位场理论和晶体场理论略有不同,即它不把涉及的轨道看成是中心离子(或原子)的纯粹 d 或 f 轨道。为此在本章中我们将首先讨论晶体场理论,然后再引入分子轨道理论因为分子轨道理论和晶体场理论结合起来就得到通常所称的配位场理论。最后我们将简单地介绍一下络合物理论的应用情况和发展概况。

一、晶体场理论

晶体场理论首先是倍台⁽²⁾和范弗利克⁽³⁾提出来的。在提出来以后的廿年中仅有少数物理学家将它用来研究磁化学和吸收光谱。从1950年以后,许多量子化学家,包括巴尔哈辛,欧格耳,哈脱曼,格里菲斯,白琪路,乔根逊⁽⁴⁾等又对这一理论及其应用进行了大量的研究,进一步发展了这一理论。

晶体场理论认为配位体(离子或强极性分子例如 Cl^- , H_2O 等)同带有正电荷的正离子之间的静电吸引是使络合物稳定的根本原因。因为这个力的本质类似于离子晶体中的作用力,所以取名为晶体场理论。这意味着我们可以将络合物中心的金属离子(或原子)与它周围的原子或分子所产生的电场的作用看作类似于置于晶格中的一个小空穴上的原子所受到的作用。这种晶体场当然要破坏自由原子的电荷分布。在晶体场理论中认为配位体的电子是不与中心金属离子的电子重迭和混合的(即完全忽略了形成共价键的可能)。

中心金属离子的哈密顿函数将包含以下两项

$$H = H_F + V \quad (14-1)$$

其中 H_F 表示自由离子的哈密顿函数, V 是与配位体的相互作用能、根据(9-153)式和(9-154)式(14-1)式就可以写成

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) L_i S_i + V \quad (14-2)$$

上式除去最后一项后,就是自由离子的哈密顿函数,因此我们可以把 V 看作是对自由离子的微扰项,当然如果要这样做,那么对于 V 和其他两个微扰项即 $\sum(e^2/r_{ij})$ 和自旋-轨道相互作用项 $\sum \zeta_i L_i S_i$ 的相对大小的研究就非常重要,根据研究得知有下列三种情况:

- (i) $V < \sum_i \zeta_i L_i S_i$ 稀土络合物
- (ii) $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} > V > \sum_i \zeta_i L_i S_i$ 第一过渡系元素络合物
- (iii) $V > \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 共价络合物

通常我们分别称第二和第三种情况为弱晶体场和强晶体场,当然这三者间并无明显界限,我们所以这样划分主要是为了把讨论的问题简单化,事实上,稀土元素是属于第一种情况的,但是第一过渡元素系络合物都是介乎第二和第三种情况之间,因此可以用二者中的任意一种情况作为出发点来加以讨论,而第二和第三过渡元素系络合物最好近似地看作为共价络合物。

1. 能级和谱项的分裂

过渡元素的离子(或原子)一般比较容易形成络合物,这与它们具有 d 电子的电子层结构有关,表 14-1 列出了第一过渡元素系元素离子,其组态为 $(3d)^n$ 的基态时电子的配置情况,其中 L 和 S 分别为总的轨道角动量和总的自旋角动量。

表 14-1 第一过渡元素系离子(组态为 $(3d)^n$)基态时的谱项(多重态)

n (电子数)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m										
2	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
1	—	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
0	—	—	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
-1	—	—	—	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
-2	—	—	—	—	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$
S	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
谱项	2D	3F	4F	5D	6S	5D	4F	3F	1D	1S
过渡元素	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
离子	V ⁴⁺	V ³⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺			

在自由金属离子(或原子)中 5 个 d 能级是简并的,但在晶体场的作用下,5 个 d 能级发生了分裂使简并部分的消除或整个地消除,而分裂的情况,则由晶体场的对称性所决定,例如在正八面体场的作用下, d 能级就分裂成二组,一组为三重简并,另一组则为二重简并,这可以用群论的方法推得。现在就来讨论这个问题。

我们进行的方法仍旧象以前所讨论那样首先求出 d 轨道的变换矩阵的特征标,虽然八面体的全部对称性是 O_h ,但我们仅需应用其纯由转动操作所组成的子群就足够了,因为 O 加上倒反操作 i 就能得到 O_h ,而 d 轨道对倒反操作是对称的,因为它是偶函数因此只需点群 O 的

纯转动操作 E , C_2 , C_3 和 C_4 就可以使我们得到所需要了解的全部情况。

设一组 d 轨道的波函数都具有 (6-295) 式的形式, 即 $\psi = R(r) (\Theta) (\theta) \Phi(\phi)$ 且假定自旋函数完全与轨道函数无关, 由于径向函数 $R(r)$ 与方向无关, 因此对于点群的全部操作它是不变的, 因此可以不必考虑, 因为 Θ 只与 θ 角有关, 所以当我们选定绕某根轴转动而这根轴的 θ 又是固定的则 $\Theta(\theta)$ 也将不变。因此在我们绕着选择的旋转轴进行转动时只有函数 $\Phi(\phi)$ 会因转动而改变, 因为 $\Phi(\phi)$ 在不考虑其归一化因子时可以写为

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

其中 m 可以取为 $l, (l-1), \dots, 0, \dots, 1-l, -l$ 所以对于 d 轨道 m 就取 $2, 1, 0, -1, -2$ 。

因为函数 $e^{im\phi}$ 在转动一个 α 角后, 该函数就变为 $e^{im(\phi+\alpha)}$ 所以要使一组以 I 表示的波函数 $\Phi(\phi)$ 转动后变为以 II 表示的波函数即

$$\begin{matrix} \begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} & \longrightarrow & \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix} \\ I & & II \end{matrix} \quad (14-3)$$

要完成上述变换必须使 I 乘上一个变换矩阵, 即

$$c(\alpha) \begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix} \quad (14-4)$$

因此这个操作的特征标为

$$\chi(\alpha) = e^{2i\alpha} + e^{i\alpha} + e^0 + e^{-i\alpha} + e^{-2i\alpha} = 2 \cos 2\alpha + 2 \cos \alpha + 1 \quad (14-5)$$

其中应用了公式 (4-5)

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

(14-4) 式中的这个五维矩阵只是对 d 函数而言, 如果推广到包含 s 轨道, p 轨道和 f 轨道, 则变换矩阵就可以有如下的形式:

$$\begin{bmatrix} e^{li\alpha} & 0 & \dots & \cdot & 0 \\ 0 & e^{(l-1)i\alpha} & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & e^{(1-l)i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \cdot & e^{-li\alpha} \end{bmatrix} \quad (14-6)$$

对于 s , p , d 和 f 轨道, 上述变换矩阵中的 l 可以分别取 $0, 1, 2$ 和 3 , 因此我们将特征标写成:

$$\chi(\alpha) = e^{il\alpha} + e^{i(l-1)\alpha} + \dots + e^{-il\alpha} = 1 + 2\cos\alpha + 2\cos 2\alpha + \dots + 2\cos l\alpha \quad (14-7)$$

显然当 $\alpha \neq 0$ 时, 不难证明(14-7)式可以写成

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \frac{1}{2}\alpha} \quad (14-8)$$

而对 $\alpha=0$ 则有

$$\chi(E) = 2l+1 \quad (14-9)$$

所以当点群 O 的纯转动操作 E, C_2, C_3 和 C_4 等作用在 d 轨道上时, 其变换矩阵的特征标, 即相应于将 $\alpha=0, \pi, \frac{2\pi}{3}$ 和 $\frac{\pi}{4}$ 代入(14-5)或(14-8)和(14-9)式即

$$\begin{aligned} \chi(E) &= 5 & \chi(C_3) &= -1 \\ \chi(C_2) &= \chi(C_2') = 1 & \chi(C_4) &= -1 \end{aligned} \quad (14-10)$$

即

$$\begin{array}{c|ccccc} & E & 3C_2 & 8C_3 & 6C_2' & 6C_4 \\ \hline \chi & 5 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{array}$$

应用(10-79)式, 或用视察法参照点群 O 的特征标表, 立刻就可得到:

$$\Gamma_a = e_g + t_{2g} \quad (14-11)$$

这就证明了在自由离子(或原子)中, 或者更确切地说在球形对称条件下是简并的一组五个 d 轨道, 当离子(或原子)置于 O_h 对称性的环境中, 简并将部分消失而分解为两组, 其中一组是三重简并的 t_{2g} 和另一组是二重简并的 e_g ((14-11)式是从 O 的特征标表得来的, 其中的下标 g 是后来加上去的, 因为 d 轨道对倒反操作是对称的)对于除 d 轨道以外的其他类型的轨道可以按相似的方法处理, 现在将结果列在表 14-2 中。

表 14-2 在八面体场中单电子能级的分裂

轨道类型	l	$\chi(E)$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_2')$	$\chi(C_4)$	包含的不可约表示
s	0	1	1	1	1	1	a_{1g}
p	1	3	-1	0	-1	1	t_{1u}
d	2	5	1	-1	1	-1	$e_g + t_{2g}$
f	3	7	-1	1	-1	-1	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$
g	4	9	1	0	1	1	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$
h	5	11	-1	-1	-1	1	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$
i	6	13	1	1	1	-1	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$

我们在十二章中曾经讲起过, 通常都用小写字母来表示单电子轨道, 与用小写字母 s, p, d, f, \dots 所表示的自由离子(或原子)中的单电子状态相对应。用类似的方法我们可以得到各组轨道($s, p, d \dots$)在其它对称性的晶体场(正四面体, 立方体, 正方平面形等)中的分裂情况。表 14-3 列出了在 T_d, D_{4h}, D_{3h} 场中单电子能级的分裂。

表 14-3 在各种晶体场中单电子能级的分裂

轨道的类型	T_d	D_{4h}	D_3
s	a_1	a_{1g}	a_1
p	t_2	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$
d	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$
f	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$
g	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$
h	$e + t_1 + 2t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$
i	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$

在上表中,有些单电子轨道不将 g 和 u 注在下标,这是因为该点群(例如上述的 T_d 和 D_3)没有对称中心,标明 g 和 u 显然是毫无意义的。在具有对称中心的晶体场(例如 O_h , D_{4h} 等)中则轨道的下标将取决于轨道的类型。凡量子数 l 为偶数的原子轨道(s , d , $g \cdots$)全都是中心对称的,也就是具有 g 的特征而量子数 l 为奇数的原子轨道(p , f , $h \cdots$)则对倒反操作都是反对称的,因此都具有 u 的特征。

上述对于单电子能级在各种对称性场中的分裂所得的结果也可以应用于多电子所产生的谱项,只要将小写的单电子轨道改写成表示光谱项的大写字母,表 14-4 中列出了 d^2 组态的谱项在 O_h 场中的分裂情况,它具有和单电子能级的分裂相同的含义,例如考虑谱项 1D , 则根据表 14-4 就得知它在八面体场中将分裂成按点群 O_h 的 1E_g 和 $^1T_{2g}$ 两部分,因为发现光谱项的自旋多重性不受场的影响,因此 1D 谱项在八面体场中分解为 1E_g 和 $^1T_{2g}$ 谱项。如果是 2D 或 3D 也都将分解为 2E_g 和 $^2T_{2g}$ 或 3E_g 和 $^3T_{2g}$ 。

表 14-4 d^2 组态在 O_h 场中产生的光谱项

谱项	O_h
1S	$^1A_{1g}$
1P	$^1T_{1u}$
1D	$^1E_g + ^1T_{2g}$
3F	$^3A_{2u} + ^3T_{1u} + ^3T_{2u}$
1G	$^1A_{1g} + ^1E_g + ^1T_{1g} + ^1T_{2g}$

2. 中心离子(或原子)能级的计算

在八面体场中 d 能级既然分裂成了二组,它们的能级又是怎样计算的呢?现在我们先来考虑 d^1 的情况,其谱项显然为 2D , 因此就有

$$^2D = ^2E_g + ^2T_{2g} \quad (14-12)$$

从 O_h 的特征标表中得知,属于 E_g 的波函数为 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$, 属于 T_{2g} 的波函数为 d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} , 要得到 2E_g 和 $^2E_{2g}$ 的能级就必须根据求一级微扰能量的公式计算下列积分

$$\Delta E(^2E_g) = \langle d_z | H' | d_z \rangle \quad (14-13)$$

其中

$$H' = -|e|V(x, y, z) \quad (14-14)$$

因此只要求出 $V(x, y, z)$ 代入(14-13)式就能求得 $\Delta E(^2E_g)$, 关于静电势 $V(x, y, z)$ 可以用点电荷模型来求得,通常可以用三种不同的方法来表示 V , 即笛卡儿坐标,球谐函数和田谱函数

表示法。由于笛卡儿坐标表示的方法推导起来比较直观易懂(在有些书上⁽⁶⁾和文献中也还应用)但实际使用起来比较麻烦,不及球谐函数(或田谐函数)来得方便,因此我们将先推导出用笛卡儿坐标表示的八面体场的静电势 $V(x, y, z)$, 然后不加推导地引入球谐函数的表示式以便以后实际计算中应用。试考虑在点 $p(x, y, z)$ 处, 由于在一个八面体的顶角的点电荷 q 其坐标为 $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$ 和 $(0, 0, -a)$ 对它所产生的静电势(见图 14-1)。先考虑 x 轴上两个点对 p 点的作用从点电荷 $(a, 0, 0)$ 到 p 点的距离。

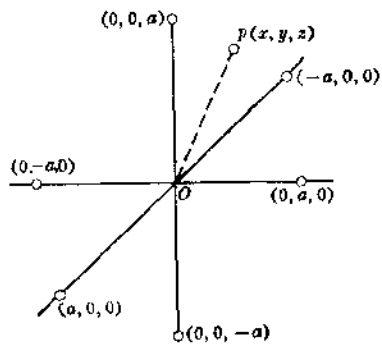


图 14-1

$$s_1 = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ar \cos \alpha}$$

其中 α 为 a 与 r 间的夹角, 因为 $r \cos \alpha = x$ 所以 $s_1 = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ax}$, 用同样的方法可以求得点电荷 $(-a, 0, 0)$ 到 p 点的距离 $s_2 = \sqrt{r^2 + a^2 + 2ax}$, 所以在 x 轴上的两个点电荷对 p 点产生的静电势为

$$V_x = q \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ax)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ax)^{1/2}} \right] \quad (14-15)$$

用类似的方法可求得

$$V_y = q \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2ay)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2ay)^{1/2}} \right] \quad (14-16)$$

$$V_z = q \left[\frac{1}{(r^2 + a^2 - 2az)^{1/2}} + \frac{1}{(r^2 + a^2 + 2az)^{1/2}} \right] \quad (14-17)$$

所以

$$V(x, y, z) = V_x + V_y + V_z \quad (14-18)$$

因为 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, 设 $A = (r^2 + a^2)$, $B = r^2/a^2$, 并且令

$$X = \frac{2ax}{A} = \frac{2x}{a} \frac{1}{(1+B)}; \quad Y = \frac{2ay}{A}, \quad Z = \frac{2az}{A} \quad (14-19)$$

对于 $a > r$, 我们就可将(14-18)式展开

$$V(x, y, z) = (q/A^{1/2}) [(1+X)^{-1/2} + (1-X)^{-1/2} + (1+Y)^{-1/2} + (1-Y)^{-1/2} + (1+Z)^{-1/2} + (1-Z)^{-1/2}] \quad (14-20)$$

因为

$$(1+X)^{-1/2} + (1-X)^{-1/2} = 2 + \frac{3}{4}X^2 + \frac{35}{64}X^4 + \frac{693}{64 \times 24}X^6 \quad (14-21)$$

对于 Y 和 Z 也有类似的关系式, 所以

$$V(x, y, z) = \frac{q}{A^{1/2}} \left[6 + \frac{3}{4}(X^2 + Y^2 + Z^2) + \frac{35}{64}(X^4 + Y^4 + Z^4) + \frac{693}{64 \times 24}(X^6 + Y^6 + Z^6) \right] \quad (14-22)$$

将上式中的 X , Y 和 Z 用(14-19)式代入, 并将各项归并即得

$$V(x, y, z) = \frac{6q}{a} - \frac{21q}{4a^5}(x^2 + y^2 + z^2) + \frac{35q}{4} \frac{(x^4 + y^4 + z^4)}{a^5} + \frac{90q}{8} \frac{(x^2 + y^2 + z^2)^3}{a^7} + \frac{231q}{8} \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{a^7} - \frac{35 \cdot 9q}{8} \frac{(x^2 + y^2 + z^2)(x^4 + y^4 + z^4)}{a^7} \quad (14-23)$$

为了将上式化简可应用下列关系式

$$\begin{aligned}
 (x+y+z)^2 &= x^2+y^2+z^2+2(xy+xz+yz) = r^2+2(xy+xz+yz) \\
 (x+y+z)^3 &= x^3+y^3+z^3+3(xy^2+xz^2+yx^2+y^2z+zx^2+zy^2)+6xyz \\
 (x+y+z)^4 &= r^4+4r^2(xy+yz+zx)+4(x^2y^2+y^2z^2+z^2x^2)+8(xy^2z+x^2yz+xz^2y) \\
 (x+y+z)^6 &= x^6+y^6+z^6+15(x^2y^4+x^2z^4+y^2x^4+y^2z^4+z^2x^4+z^2y^4)+90x^2y^2z^2 \\
 &\quad + (x, y \text{ 或 } z \text{ 的奇次幂项}) \\
 r^2 &= x^2+y^2+z^2 \\
 r^4 &= x^4+y^4+z^4+2x^2y^2+2y^2z^2+2z^2x^2 \\
 r^6 &= x^6+y^6+z^6+3(x^4y^2+x^4z^2+y^4x^2+y^4z^2+z^4x^2+z^4y^2)+6x^2y^2z^2
 \end{aligned} \tag{14-24}$$

在应用上述这些关系式后(14-23)式就可化为

$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) &= \frac{6q}{a} + \left(\frac{35q}{4a^5} \right) \left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + \left(\frac{-21q}{2a^7} \right) \left[(x^6+y^6+z^6) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{15}{4} (x^2y^4+x^2z^4+y^2x^4+y^2z^4+z^2x^4+z^2y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right]
 \end{aligned} \tag{14-25}$$

如果6个配位体都带有电荷 $-q$ 则上式各项都要改变一下符号。应用类似的推导方法可以求得在立方体场和四面体场的静电势表示式,它们的通式可写成

$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) &= C_0 \left(\frac{q}{d} \right) + C_4 \left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] + D_6 \left[(x^6+y^6+z^6) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{15}{4} (x^2y^4+x^2z^4+y^2x^4+y^2z^4+z^2x^4+z^2y^4) - \frac{15}{14} r^6 \right]
 \end{aligned} \tag{14-26}$$

其中 C_0 , C_4 和 D_6 都是常数,如果配位体都带有负电荷,则对于不同环境的静电势表示式中的系数如表14-5所示[这里将(14-25)式中的 a 改成了 d]。

表 14-5 不同环境的 $V(x, y, z)$ 中的系数

场的类型	C_0	C_4	D_6
八面体场	-6	$\frac{-35q}{4d^5}$	$+\frac{21q}{2d^7}$
立方体场	-8	$\frac{+70q}{9d^5}$	$+\frac{224q}{9d^7}$
正四面体场	-4	$\frac{+35q}{9d^5}$	$+\frac{112q}{9d^7}$

如果用球极坐标来表示静电势时,则可写成:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|(\mathbf{R}_j - \mathbf{r})|} \tag{14-27}$$

上式的 $V(r, \theta, \phi)$ 表示由于在 \mathbf{R}_j 处的各个点电荷对点 (r, θ, ϕ) 处所产生的静电势,根据(7-201)式,上式可以写成

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_j^l}{r^{l+1}} Y_{l,m}(\theta_l, \phi_l) Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) \tag{14-28}$$

从上式出发就可推得⁽⁶⁾

$$V(r, \theta, \phi) = A_{0,0}Y_{0,0} + A_{4,0}r^4 \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \right] \\ + A_{6,0}r^6 \{ Y_{6,0} - (7/2)^{1/2} [Y_{6,4} + Y_{6,-4}] \} \quad (14-29)$$

上式中, $A_{0,0}$, $A_{4,0}$, $A_{6,0}$ 等都是常数, $Y_{0,0}$, $Y_{4,0}$ 等是球谐函数, 如果配位体都带有负电荷则对于不同环境的静电势表示式中的系数就如表 14-6 所示。

表 14-6 不同环境的 $V(r, \theta, \phi)$ 中的系数

场的类型	$A_{0,0}$	$A_{4,0}$	$A_{6,0}$
八面体场	$-12(\pi)^{1/2} \frac{q}{d}$	$-\frac{7}{8}(\pi)^{1/2} \frac{q}{d^5}$	$-\frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{d^7}$
立方体场	$-16(\pi)^{1/2} \frac{q}{d}$	$+\frac{56}{27}(\pi)^{1/2} \frac{q}{d^5}$	$-\frac{32}{9} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{d^7}$
正四面体场	$-8(\pi)^{1/2} \frac{q}{d}$	$+\frac{28}{27}(\pi)^{1/2} \frac{q}{d^5}$	$-\frac{16}{9} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{d^7}$

有了 $V(r, \theta, \phi)$ (或 $V(x, y, z)$) 的表示式代入 (14-13) 式即得

$$E(^2E_g) = -\langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle \quad (14-30)$$

因为

$$d_{z^2} = R_{n,2}(r)Y_{2,0}(\theta, \phi) \quad (14-31)$$

将 (14-31) 式代入 (14-30) 式就得到

$$E(^2E_g) = -A_{0,0} \langle R_{n,2} | r^0 | R_{n,2} \rangle \langle Y_{2,0} | Y_{0,0} | Y_{2,0} \rangle \\ - A_{4,0} \langle R_{n,2} | r^4 | R_{n,2} \rangle [\langle Y_{2,0} | Y_{4,0} | Y_{2,0} \rangle \\ - \sqrt{\frac{5}{14}} \langle Y_{2,0} | Y_{4,4} + Y_{4,-4} | Y_{2,0} \rangle] \quad (14-32)$$

[注意: 我们在今后计算中把 $V(r, \theta, \phi)$ 中的高次项略去不予考虑]

现在的问题是怎样求出下列积分

$$\langle Y_{l,m} | Y_{k,q} | Y_{l',m'} \rangle \quad (14-33)$$

根据 (9-44) 式和球谐函数的定义得知, 如果在 (9-44) 式的两边各乘上 $\sqrt{\frac{2k+1}{16\pi^3}}$ 和 ϕ 的部分, 则 (9-44) 式左边就变成了 $\langle Y_{l,m} | Y_{k,q} | Y_{l',m'} \rangle$, 也就是 (14-33) 式就可从 $C^k(lm; l'm')$ 来求得即

$$\langle Y_{l,m} | Y_{k,q} | Y_{l',m'} \rangle = \sqrt{\frac{2k+1}{16\pi^3}} \cdot C^k(l, m; l', m') \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-q)\phi} d\phi \quad (14-34)$$

这里为讨论方便起见, 我们把 (9-44) 式中的 $|m-m'|$ 表示成 q , 因为上式的最后一个积分只有当 $m=m'+q$ 时才不等于零, 显然 (14-34) 式就可以写成

$$\langle Y_{l,m} | Y_{k,q} | Y_{l',m'} \rangle = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \cdot C^k(l, m; l', m') \cdot \delta(m, q+m') \quad (14-35)$$

应用上式并从第九章中的附录求出 $C^0(2, 0; 2, 0) = 1$, $C^4(2, 0; 2, 0) = \sqrt{\frac{36}{441}}$ 立刻就可以求得 (14-32) 式的前面二项为

$$E(^2E_g) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{6}{14\sqrt{\pi}} r_4 A_{4,0} \quad (14-36)$$

上式中我们令

$$\langle R_{n,2} | r^k | R_{n,2} \rangle = \bar{r}_k$$

现在再来求 T_{2g} 的能级, 已知 T_{2g} 的基函数为 d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} , 但也可选择下列函数作为基函数即

$$\left. \begin{aligned} d_{xy} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} + id_{yz}) = R_{n,2}Y_{2,1} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{xz} - id_{yz}) = R_{n,2}Y_{2,-1} \end{aligned} \right\} \quad (14-37)$$

所以

$$\begin{aligned} E(^2T_{2g}) &= -\langle R_{n,2}Y_{2,1} | V | R_{n,2}Y_{2,1} \rangle \\ &= -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - A_{4,0} \langle R_{n,2} | r^4 | R_{n,2} \rangle \langle Y_{2,1} | Y_{4,0} | Y_{2,1} \rangle \end{aligned} \quad (14-38)$$

从 $C^k(l, m; l', m')$ 的表中查得 $C^4(2, 1; 2, 1)$ 为 $-\sqrt{\frac{16}{441}}$ 代入上式, 即得

$$E(^2T_{2g}) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{4}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}_4 A_{4,0} \quad (14-39)$$

由于 $A_{4,0}$ 本身是负的, 将(14-39)和(14-36)式进行比较, 显然 T_{2g} 的能级低于 E_g , 令

$$-D_q = \frac{1}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}_4 A_{4,0} \quad (14-40)$$

则(14-36)和(14-39)式就可写成

$$E(^2E_g) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + 6D_q \quad (14-41)$$

$$E(^2T_{2g}) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - 4D_q \quad (14-42)$$

从(14-40)式可以看出当求出 \bar{r}_4 的值以后 D_q 值就可求得。因此 d^1 能级在八面体场作用下的分裂情况即如图 14-2 所示。

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} \\ \Delta &= 10D_q \end{aligned}$$

从 O_h 的特征标表得知属于 T_{2g} 不可约表示的有 d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} 三个轨道, 属于 E_g 不可约表示为 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 二个轨道, 因此 t_{2g} 为三重简并, e_g 则为二重简并; 通常将三重简

并态表示成 $d\epsilon$, 而将二重简并态表示成 $d\gamma$, $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 具有正八面体构型, Ti^{3+} 只有一个 d 电子, 从实验得知在 4900 \AA 处(相应于 20400 厘米^{-1})有一个弱峰, 就是 $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ 的跃迁, 这个数值就是 Δ , 而 D_q 则等于 2040 厘米^{-1} , 计算所得的 Δ 为 18000 厘米^{-1} , 与实验值比较接近。

在正四面体场的作用下, 3D 也分裂为 $^3E + ^3T_2$ (见表 14-3), 根据表 14-6 得知

$$A_{4,0}(T_d) = -\frac{4}{9} A_{4,0}(O_h) \quad (14-43)$$

将(14-43)式代入(14-36)和(14-39)式即得

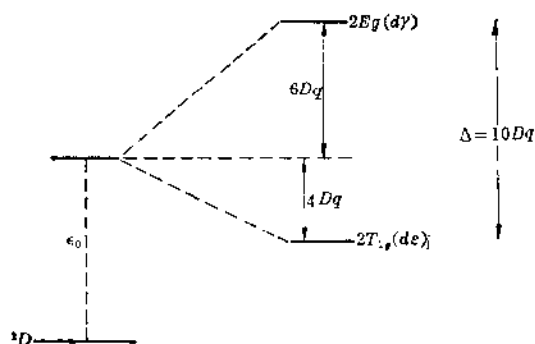


图 14-2

$$E(^2E) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{6}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}^4 \frac{4}{9} A_{4,0} \quad (14-44)$$

$$E(^2T_2) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{4}{14\sqrt{\pi}} \bar{r}^4 \frac{4}{9} A_{4,0} \quad (14-45)$$

所以

$$E(^2E) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - 2.67Dq \quad (14-46)$$

$$E(^2T_2) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + 1.78Dq \quad (14-47)$$

这里的 $A_{0,0}$ 与八面体场的 $A_{0,0}$ 是不同的, 由此得到在四面体场作用下 d^1 能级的分裂图为

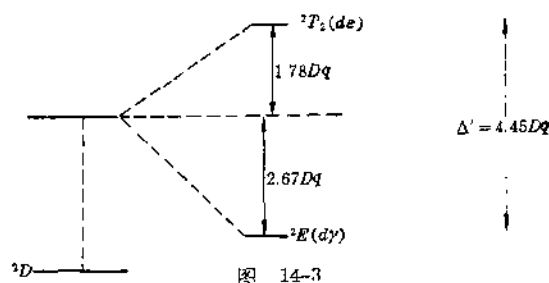


图 14-3

用与上述类似的方法就可求得各种环境对 d 轨道的分裂能如表 14-7 所示, 图 14-4 表示出一些环境对 d 轨道的分裂情况。

表 14-7 各种环境对 d 轨道的分裂能(以 Dq 为单位)

配位数	构型	d 轨道				
		d_{yz}	d_{xz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
2	直线	-6.28	1.14	1.14	-6.28	10.28
3	三角形	5.46	-3.86	-3.86	5.46	-3.21
4	四面体	1.78	1.78	1.78	-2.67	-2.67
4	正方形	2.28	-5.14	-5.14	12.28	-4.28
5	三角双锥体	-0.82	-2.72	-2.72	-0.82	7.07
5	四角锥体	-0.86	4.57	-4.57	9.14	0.86
6	八面体	-4.00	-4.00	-4.00	6.00	6.00
7	五角双锥体	2.82	-5.28	-5.28	2.82	4.93

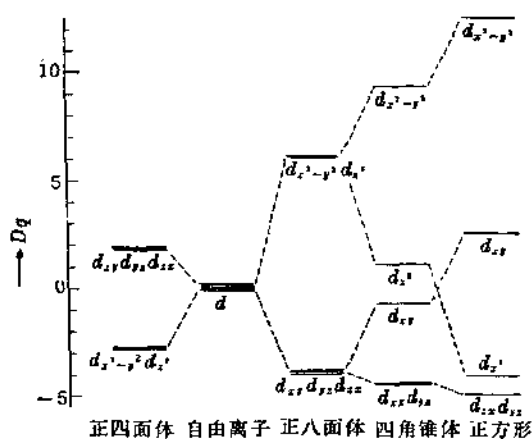


图 14-4

3. 弱场理论

上节讨论的是对 1 个 d 电子而言的, 如果是 d^n 组态的情况那又该怎样来处理呢?

前面已经讲过当配位体对中心离子的作用能小于金属离子的电子排斥能时, 就称为弱场。对于这种情况可以先将金属离子进行谱项分解, 然后计算各个谱项的能级, 再将各个谱项对点群的不可约表示进行分解计算配位场的作用能。这种计算方案, 称为弱场方案, 即说明配位场的作用能弱于电子排斥能。我们将以 d^2 组态为例来讨论弱场理论。

从表 9-7 得知 d^2 组态的谱项为 3F , 3P , 1G , 1D , 1S , 各个谱项的能量值可以用第九章中

讨论过的方法进行计算, (这里就不评述) 它们的值为

$$\left. \begin{aligned} {}^3F &= A - 8B \\ {}^3P &= A + 7B \\ {}^1G &= A + 4B + 2C \\ {}^1D &= A - 3B + 2C \\ {}^1S &= A + 14B + 7C \end{aligned} \right\} \quad (14-48)$$

上式中 $A = F_0 - 49F_4$, $B = F_2 - 5F_4$, $C = 35F_4$ 这是文献中经常应用的符号, 其中定义 $F_0 = F^0$, $F_2 = \frac{1}{49} F^2$, $F_4 = \frac{1}{441} F^4$ 而 F^0 , F^2 和 F^4 则为 (9-49) 式定义的 F^k 所决定, 对于不同组态的各个谱项 F^2 和 F^4 值都可以从一些书上的表中查得⁽⁷⁾。

从上一节的讨论中得知在八面体场作用下 d^2 组态的各个谱项的分解可以按表 14-4 进行即

$$\begin{aligned} {}^1S &\longrightarrow {}^1A_{1g} \\ {}^1D &\longrightarrow {}^1E_g + {}^1T_{2g} \\ {}^1G &\longrightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} \\ {}^3P &\longrightarrow {}^3T_{1g} \\ {}^3F &\longrightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} \end{aligned}$$

按照我们计算的方案, 就只要计算上述点群谱项的能级我们就以 d^2 组态的 1S 和 1D 为例来进行说明。在进行计算以前我们先要讨论一下怎样求谱项波函数的问题。

(1) 谱项波函数

通常用 $\psi(L, M_L, S, M_S)$ 来表示谱项波函数。例如 d^2 组态的谱项为 1G , 3F , 1D , 3P , 1S , 如果求 1G 的波函数, 即 $\psi(4, 4, 0, 0)$, 从第九章中讲过的斯莱脱图解法可以得知 1G 的波函数只有一个, 就是

$$\psi(4, 4, 0, 0) = (2^+, 2^-) \quad (14-49)$$

上式中的 $(2^+, 2^-)$ 表示第 1 个电子的 $m=2$, $m_s=\frac{1}{2}$, 第 2 个电子的 $m=2$, $m_s=-\frac{1}{2}$ [注意: 这里的 $(2^+, 2^-)$ 实际上就是行列式波函数 $|2^+, 2^-|$]。

如果应用第六章中讨论过的降算符就可求得其它的谱项波函数, 现在先来证明有关升算符和降算符的一个重要公式。

从 (6-100) 和 (6-102) 式中得知下式是成立的, 即

$$(L_x \pm iL_y)(L, M_L) = \hbar a_{L, M_L}(L, M_L \pm 1) \quad (14-50)$$

因为从 (6-100) 和 (6-102) 式告诉我们升算符和降算符作用在 (L, M_L) 上时, 就将 (L, M_L) 变成另一个比 (L, M_L) 高出 \hbar 或低出 \hbar 的 $(L, M_L \pm 1)$ 。(14-50) 式中的 a_{L, M_L} 为常数 [注意: 以前是用的泛指的角动量符号 $M_x \pm iM_y$, 现在这里仅指轨道角动量]。我们可以利用归一化条件来求出 a_{L, M_L} , 因为

$$\int (L_x \pm iL_y)^*(L, M_L)^*(L_x \pm iL_y)(L, M_L) d\tau = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2$$

$$\int (J_x + iJ_y)^* (L, M_L)^* L_x (L, M_L) d\tau + i \int (L_x + iL_y)^* (L, M_L)^* L_y (L, M_L) d\tau \\ = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2 \quad (14-51)$$

$$\int (L, M_L) L_x^* (J_x + iJ_y)^* (L, M_L)^* d\tau + i \int (L, M_L) L_y^* (L_x + iL_y)^* (L, M_L)^* d\tau \\ = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2 \quad (14-52)$$

因为 L_x 和 L_y 都是厄米算符(但 $L_x + iL_y$ 不是厄米算符), 根据厄米算符的性质就有 $\langle a | \hbar | b \rangle = \langle b | \hbar | a \rangle^*$, 应用这个性质即得(4-52)式。取上式的复数, 就得到

$$\int (L, M_L)^* L_x (L_x + iL_y) (L, M_L) d\tau - i \int (L, M_L)^* L_y (L_x + iL_y) (L, M_L) d\tau \\ = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2$$

即得

$$\int (L, M_L)^* (L_x - iL_y) (L_x + iL_y) (L, M_L) d\tau = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2 \quad (14-53)$$

由于 $L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$, 所以上式又可化为

$$\int (L, M_L)^* [L^2 - L_z^2 + i(L_x L_y - L_y L_x)] (L, M_L) d\tau = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2 \quad (14-54)$$

应用(6-14)式, 再应用(6-85)和(6-86)式就得到

$$\int (L, M_L)^* [L(L+1)\hbar^2 - M_L^2\hbar^2 - M_L\hbar^2] (L, M_L) d\tau = \hbar^2 |a_{L, M_L}|^2$$

所以

$$L(L+1) - M_L^2 - M_L = |a_{L, M_L}|^2 \quad (14-55)$$

将(14-55)式代入(14-50)式就得到

$$L_+ (J, M_L) = (L_x + iL_y) (L, M_L) \\ = \hbar \sqrt{(J + M_L + 1)(J - M_L)} (L, M_L + 1) \quad (14-56)$$

同样方法可得

$$L_- (L, M_L) = (L_x - iL_y) (L, M_L) \\ = \hbar \sqrt{(L - M_L + 1)(L + M_L)} (L, M_L - 1) \quad (14-57)$$

(14-56)和(14-57)式是两个很有用的公式, 因为若有 $2L+1$ 个波函数, 它们同属于一个角动量 L 即 $\psi(L, M_L)$ ($M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L$), 如果知道了 $\psi(L, -L)$ 即相应于 M_L 最小值的波函数只要将升算符连续作用上去就可得到所有的 $\psi(L, M_L)$, 到达 M_L 最大值时, 即 $L_+ \psi(L, L) = 0$ 。如果知道了相应于 M_L 值最大的波函数即 $\psi(L, L)$ 就可应用(14-57), 将降算符连续作用上去就可得所有的 $\psi(L, M_L)$ 。

现在将 L_- 作用在(14-49)式的左边, 按(14-57)式就得到

$$L_- \psi(4, 4, 0, 0) = \hbar \sqrt{(4-4+1)(4+4)} \psi(4, 3, 0, 0) = 2\sqrt{2} \hbar \psi(4, 3, 0, 0) \quad (14-58)$$

再将 L_- 作用在(14-49)式右边, 按(14-57)式就得到

$$L_- (2^+, 2^-) = (L_{x_1} + L_{x_2} - iL_{y_1} - iL_{y_2}) (2^+, 2^-) \\ = [(L_{x_1} - iL_{y_1}) + (L_{x_2} - iL_{y_2})] (2^+, 2^-) \\ = \hbar \sqrt{(2-2+1)(2+2)} (1^+, 2^-) \\ + \hbar \sqrt{(2-2+1)(2+2)} (2^+, 1^-) \\ = 2\hbar [(1^+, 2^-) + (2^+, 1^-)] \quad (14-59)$$

(14-58)和(14-59)式右边应该相等,所以

$$\psi(4, 3, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1^+, 2^-) + (2^+, 1^-)] \quad (14-60)$$

这样我们就求得了 $\psi(4, 3, 0, 0)$ 。我们可以继续将 L_- 作用在 $\psi(4, 3, 0, 0)$ 以求得 $\psi(4, 2, 0, 0)$ 。用这样的方法可以求得所有的 $\psi(4, M, 0, 0)$ (其中 $M=4, 3, \dots, -3, -4$)。

除掉用以上方法求得谱项的波函数以外也可以应用与一些已经求出的谱项波函数相互正交性来求出我们要求的谱项波函数。例如 1D 的波函数就可通过此法求得。已知 1D 的波函数为 $\psi(2, 2, 0, 0)$ 。从斯莱脱图解法中得知它是由 $(2^+, 1^-)$, $(2^-, 0^+)$, $(1^+, 1^-)$ 所组成即

$$\psi(2, 2, 0, 0) = a(2^+, 0^-) + b(2^-, 0^+) + c(1^+, 1^-) \quad (14-61)$$

但是应用(14-57)式后已经求得

$$\psi(4, 2, 0, 0) = \sqrt{\frac{3}{14}} (2^+, 0^-) + \sqrt{\frac{8}{14}} (1^+, 1^-) - \sqrt{\frac{3}{14}} (2^-, 0^+) \quad (14-62)$$

$$\psi(3, 2, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(2^+, 0^-) + (2^-, 0^+)] \quad (14-63)$$

因为(14-61)式必须与(14-62)和(14-63)式正交所以立刻就可得到

$$a\sqrt{3} - b\sqrt{3} + c\sqrt{8} = 0 \quad (14-64)$$

$$a + b = 0 \quad (14-65)$$

再加上归一化条件

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1 \quad (14-66)$$

解出上列三式就得到

$${}^1D: \psi(2, 2, 0, 0) = \sqrt{2/7} (2^+, 0^-) - \sqrt{2/7} (2^-, 0^+) - \sqrt{3/7} (1^+, 1^-) \quad (14-67)$$

(2) 1S 分解的点群谱项 ${}^1A_{1g}$ 能级的计算

因为 ${}^1S \rightarrow {}^1A_{1g}$ 而 $\Theta({}^1A_{1g}) = \psi(0, 0, 0, 0)$, 由于

$$\begin{aligned} \psi(0, 0, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{5}} [& |2^+, -2^-| - |2^-, -2^+| \\ & - |1^+, -1^-| + |1^-, -1^+| + |0^+, 0^-|] \end{aligned} \quad (14-68)$$

而

$$E({}^1A_{1g}) = \langle \Theta({}^1A_{1g}) | V | \Theta({}^1A_{1g}) \rangle \quad (14-69)$$

将 Θ 代入上式显然交叉项都等于零,因此就得到

$$\begin{aligned} E({}^1A_{1g}) = \frac{1}{5} [& \langle |2^+, -2^-| V | 2^+, -2^+ \rangle + \langle |2^-, -2^+| V | 2^-, -2^+ \rangle \\ & + \langle |1^+, -1^-| V | 1^+, -1^- \rangle + \langle |1^-, -1^+| V | 1^-, -1^+ \rangle \\ & + \langle |0^+, 0^-| V | 0^+, 0^- \rangle] \end{aligned} \quad (14-70)$$

把上式中的行列式展开并注意到同一电子的不同自旋函数相乘项的积分都等于零,就得到

$$E({}^1A_{1g}) = \frac{2}{5} [2\langle 2 | V | 2 \rangle + 2\langle 1 | V | 1 \rangle + \langle 0 | V | 0 \rangle] \quad (14-71)$$

应用(14-35)式分别计算上式中的三个积分

$$\begin{aligned}\langle 2|V|2\rangle &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} C^0(2, 2; 2, 2) - A_{4,0} \bar{r}_4 \sqrt{\frac{9}{4\pi}} C^4(2, 2; 2, 2) \\ &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} - A_{4,0} \bar{r}_4 \frac{1}{14\sqrt{\pi}} = \epsilon_0 + 1D_q\end{aligned}\quad (14-72)$$

$$\begin{aligned}\langle 1|V|1\rangle &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} C^0(2, 1; 2, 1) - A_{4,0} \bar{r}_4 \sqrt{\frac{9}{4\pi}} C^4(2, 1; 2, 1) \\ &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} + A_{4,0} \bar{r}_4 \frac{4}{14\sqrt{\pi}} = \epsilon_0 - 4D_q\end{aligned}\quad (14-73)$$

$$\begin{aligned}\langle 0|V|0\rangle &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} C^0(2, 0; 2, 0) - A_{4,0} \bar{r}_4 \sqrt{\frac{9}{4\pi}} C^4(2, 0; 2, 0) \\ &= -A_{0,0} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} - A_{4,0} \bar{r}_4 \frac{6}{14\sqrt{\pi}} = \epsilon_0 + 6D_q\end{aligned}\quad (14-74)$$

因此

$$E(^1A_1) = \frac{2}{5} [2(\epsilon_0 + 1D_q) + 2(\epsilon_0 - 4D_q) + \epsilon_0 + 6D_q] = 2\epsilon_0 \quad (14-75)$$

(3) 1D 分解的点群谱项 1E_g 和 $^1T_{2g}$ 能级的计算

因为

$$^1D \longrightarrow ^1E_g + ^1T_{2g}$$

而 E_g 和 T_{2g} 属于 O_h 的不同的不可约表示根据 (10-114) 式它们的基函数间的积分应该等于零, 因此选择 E_g 和 T_{2g} 的基函数为基时, 久期行列式就已经对角化, 所以要计算 $E(^1E_g)$ 和 $E(^1T_{2g})$ 就只需要分别选择 1E_g 和 $^1T_{2g}$ 的一个基函数就可以了。

(i) 1E_g 能级的计算

因为 $\Theta(^1E_g) = \psi(2, 0, 0, 0)$, 所以可将 L 连续作用在 (14-67) 式上就得到

$$\begin{aligned}\psi(2, 0, 0, 0) &= \sqrt{2/7} |2^+, -2^-| - \sqrt{2/7} |2^-, -2^+| - \sqrt{2/7} |0^+, 0^-| \\ &\quad + \sqrt{1/14} |1^+, 1^-| - \sqrt{1/14} |1^-, -1^+|\end{aligned}\quad (14-76)$$

代入

$$E(^1E_g) = \langle \Theta(^1E_g) | V | \Theta(^1E_g) \rangle \quad (14-77)$$

即得

$$E(^1E_g) = \frac{8}{7} \langle 2|V|2\rangle + \frac{2}{7} \langle 1|V|1\rangle + \frac{2}{7} \langle 0|V|0\rangle = 2\epsilon_0 + \frac{24}{7} D_q \quad (14-78)$$

(ii) $^1T_{2g}$ 能级的计算

因为 $\Theta(^1T_{2g}) = \psi(2, -1, 0, 0)$, 而

$$\begin{aligned}\psi(2, -1, 0, 0) &= \sqrt{\frac{6}{14}} |1^+, -2^-| - \sqrt{\frac{6}{14}} |1^-, -2^+| \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{14}} |0^+, -1^-| + \sqrt{\frac{1}{14}} |0^-, -1^+|\end{aligned}\quad (14-79)$$

所以代入

$$E(^1T_{2g}) = \langle \Theta(^1T_{2g}) | V | \Theta(^1T_{2g}) \rangle \quad (14-80)$$

就得到

$$E(^1T_{2g}) = \frac{6}{7} \langle 2|V|2\rangle + \langle 1|V|1\rangle + \frac{1}{7} \langle 0|V|0\rangle = 2\epsilon_0 - \frac{16}{7} D_q \quad (14-81)$$

用类似的方法我们可以计算其它 d^2 组态的各个点群谱项的能级分裂值。它们除共同移动 $2\epsilon_0$ 以外, 分裂的重心是不变的, 重心规则告诉我们, 如果以各个分裂的能级乘上它们的简并度, 然

后将它们相加其结果就等于零。以 1D 为例

$$3 \times \left(-\frac{16}{7} D_q \right) + 2 \times \left(\frac{27}{7} D_q \right) = 0$$

如果将 d^2 各谱项在八面体场作用下的能级分裂画在一起就得到图 14-5。

用类似的方法我们也可以求得 d^3 组态的能级分裂图。

在表 14-8 中列出了自由离子的基态谱项和在弱八面体场的分裂态和能级, 其中的态是依激发的由低到高的程序排列的, 括弧中是由于场的作用而产生的能量。

从表中得知 Cr^{3+} 的基态在弱八面体场中的谱项应是 $^4A_{2g}$ 。

现在我们要问在弱场的情况下对于金属离子的不同态来说平均有多少电子在 t_{2g} 轨道有多少电子在 e_g 轨道?

通常这些数目将不是正数, 因为在弱场作用下要使电子处于最稳定态不能只将它考虑填入能量低的 t_{2g} 轨道, 还要考虑到电子运动的相关作用因为这一作用大于晶体场的作用, 应用表 14-8 中就可容易求得这些处于 t_{2g} 和 e_g 轨道的电子数, 设电子的总数为 N 处于 t_{2g} 轨道的电子数为 n , 若在弱场中总的能量变化为 XD_q (即表 14-8 中括弧中的数字) 则下式显然成立

$$\begin{aligned} -4n + (N-n)6 &= X \\ n &= \frac{6N - X}{10} \end{aligned} \quad (14-82)$$

例如因为 $(3d)^2$ 组态的基态即 $E(T_{1g}) = -6D_q$, 所以 $X = -6$ 代入 (14-82) 式, 即得 $n = \frac{9}{5}$, 也

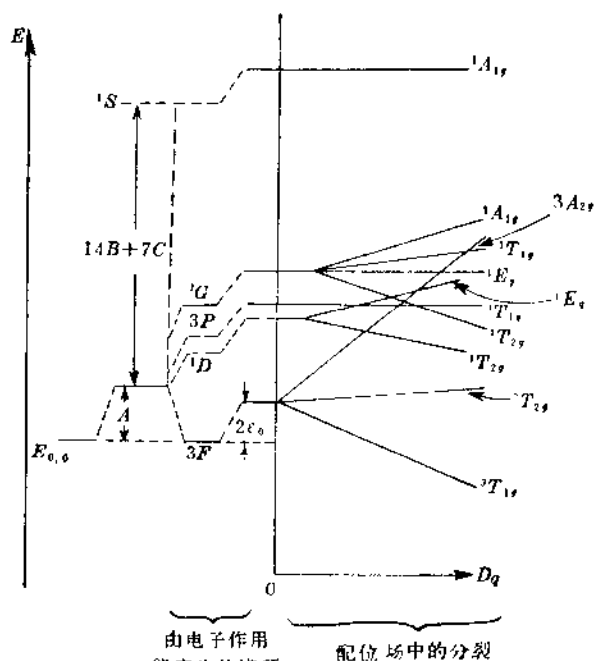


图 14-5 八面体场作用下 d^2 谱项能级分裂图
(其中 $C=4B$)

表 14-8 在弱八面体场中的态和能量

自由离子的基态	八面体场中的态和用 D_q 表示的能量
$d^1 \quad ^2D$	$^2T_{2g}(-4), ^2E_g(+6)$
$d^2 \quad ^3F$	$^3T_{1g}(-6), ^3T_{2g}(+2), ^3A_{2g}(+2)$
$d^3 \quad ^4F$	$^4A_{2g}(-12), ^4T_{2g}(-2), ^4T_{1g}(+6)$
$d^4 \quad ^5D$	$^5E_g(-6), ^5T_{2g}(+4)$
$d^5 \quad ^6S$	$^6A_{1g}(0)$
$d^6 \quad ^5D$	$^5T_{2g}(-4), ^5E_g(+6)$
$d^7 \quad ^4F$	$^4T_{1g}(-6), ^4T_{2g}(+2), ^4A_{2g}(+12)$
$d^8 \quad ^3F$	$^3A_{2g}(-12), ^3T_{2g}(-2), ^3T_{1g}(+6)$
$d^9 \quad ^2D$	$^2E_g(-6), ^2T_{2g}(+4)$

就是说,二个电子的 $\frac{9}{5}$ 是在 t_{2g} 轨道而只有 $\frac{1}{5}$ 在不稳定的 e_g 轨道。对于三个,四个, ..., 八个电子,在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的电子数也可算得分别为 (3, 0), (3, 1), (3, 2), (4, 2), (24/5, 11/5) 和 (6, 2)。当然,在激发态时,电子密度将从 t_{2g} 转移到 e_g 上去。

4. 强场理论

在强场的情况下,晶体场对金属离子中电子的作用大于电子间的排斥能。因此配位体对中心离子的电子的排斥作用破坏了离子的 $L-S$ 偶合。电子首先将填入 t_{2g} 能级,当填满 6 个电子后,然后再填入 e_g 能级。因此在这种考虑下可以认为其能级的分裂是由该轨道上电子的排斥能而产生的因此强场的计算方案为先考虑在晶体场作用下 d 轨道的分裂(因为晶体场作用大于电子排斥能),例如在 O_h 场作用下, d 轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} ,然后根据我们所研究的 d^n 组态的情况列出 n 个 d 电子置于 e_g 和 t_{2g} 轨道中的几种可能组态,最后一步也是关键的一步在于计算这些组态的谱项和各个谱项的能级。事实上这些组态能量的计算和原子结构或原子光谱中计算谱项(多重态)能量的方法是完全相同的,因为 t_{2g} , e_g 轨道只不过是 d 轨道的另一种表示方法而已,现在我们以 d^2 组态在 O_h 场中的情况为例来说明强场理论的计算。因为是 d^2 组态,所以二个电子可以全置于 t_{2g} 中(当然这种情况最稳定,也就是基态),但也可以一个电子置于 t_{2g} , 另一个电子置于 e_g , 或者二个电子都置于 e_g 。

我们可以用 $(t_{2g})^2$, $(t_{2g})^1(e_g)^1$ 和 $(e_g)^2$ 分别来表示,下一步就是求出这三个组态的谱项和能级。我们将以 $(t_{2g})^2$ 为例来进行详细的计算。

对于 $(t_{2g})^2$ 组态有 $S=1$ 和 $S=0$ 两种情况,因为 t_{2g} 轨道包含 d_{xz} , d_{yz} 和 d_{xy} , 对于 $S=1$, 我们就可以组成下列三个波函数:

$$\psi_1 = |(\overset{+}{xz})(\overset{+}{yz})| \quad \psi_2 = |(\overset{+}{xz})(\overset{+}{xy})| \quad \psi_3 = |(\overset{+}{yz})(\overset{+}{xy})| \quad (14-83)$$

其中 $|(\overset{+}{xz})(\overset{+}{yz})|$ 表示第 1 个电子在 d_{xz} 轨道,其 $m_s = +\frac{1}{2}$, 第二个电子在 d_{yz} 轨道,其 $m_s = +\frac{1}{2}$, 余类推,对于 $S=0$, 我们就可组成下列六个波函数:

$$\theta_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|(\overset{+}{xz})(\overset{-}{yz})| - |(\overset{-}{xz})(\overset{+}{yz})|] \quad (14-84)$$

$$\theta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|(\overset{+}{xz})(\overset{-}{xy})| - |(\overset{-}{xz})(\overset{+}{xy})|] \quad (14-85)$$

$$\theta_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|(\overset{+}{yz})(\overset{-}{xy})| - |(\overset{-}{yz})(\overset{+}{xy})|] \quad (14-86)$$

$$\theta_4 = |(\overset{+}{xz})(\overset{-}{xz})| \quad (14-87)$$

$$\theta_5 = |(\overset{+}{yz})(\overset{-}{yz})| \quad (14-88)$$

$$\theta_6 = |(\overset{+}{xy})(\overset{-}{xy})| \quad (14-89)$$

我们现在先来讨论三重态($S=1$)的 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 在 O 点群各对称操作作用的变换性质。在第十章中我们曾经讲起过原子轨道的下标就是该轨道的角度部分所对应的笛卡儿坐标的形式也就是说该轨道的变换性质一如其下标的变换性质。例如 d_{xy} 其变换性质则和 xy 相同, d_{xz} 则

和 xz 相同。在 O_h 的环境下, 各个对称操作的作用可以从图 14-6 中看出它们各相应于下列的坐标变换(参阅(10-53)式):

$$\begin{aligned} c_2: \begin{bmatrix} z \rightarrow z \\ x \rightarrow -x \\ y \rightarrow -y \end{bmatrix} & \quad c_4: \begin{bmatrix} z \rightarrow z \\ x \rightarrow y \\ y \rightarrow -x \end{bmatrix} \\ c_2': \begin{bmatrix} z \rightarrow -z \\ x \rightarrow y \\ y \rightarrow x \end{bmatrix} & \quad c_3: \begin{bmatrix} z \rightarrow y \\ y \rightarrow x \\ x \rightarrow z \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (14-90)$$

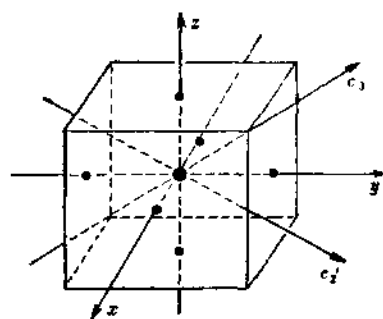


图 14-6

上述各对称操作的坐标变换不是唯一的, 例如, 三次对称轴如果是顺时针方向旋转, 则其坐标变换为

$$c_3: \begin{bmatrix} x \rightarrow y \\ y \rightarrow z \\ z \rightarrow x \end{bmatrix}$$

将对称操作作用在 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 上时就可应用(14-90)式, 例如:

$$c_2\psi_1 = c_2[(xz)(yz)] = c_2[(xz)(yz) - (yz)(xz)] = [(xz)(yz) - (yz)(xz)] = \psi_1 \quad (14-91)$$

因此当 O 点群的各个对称操作作用在 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 上时, 就得到表 14-9。

表 14-9

	E	c_3	c_2	c_4	c_2'
ψ_1	ψ_1	ψ_3	ψ_1	ψ_1	$-\psi_1$
ψ_2	ψ_2	$-\psi_1$	$-\psi_2$	ψ_3	$-\psi_3$
ψ_3	ψ_3	$-\psi_2$	$-\psi_3$	$-\psi_2$	ψ_2
χ	3	0	-1	1	-1

表中最后一行为各对称操作的变换矩阵的特征标实际上就是该对称操作作用下不变(或改变与不改变符号的相互抵消后)的波函数的数目。因此 χ 与 O 点群的不可约表示 T_1 (即 T_{1g}) 的特征标完全一样, 这说明 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 的变换与 ${}^3T_{1g}$ 相同。

对于单态的六个波函数, 在 O 点群的对称操作的作用下, 其变换性质则如表 14-10 所示。

从(10-79)式就可将上述可约表示约化为不可约表示 $A_{1g} + E_g + T_{2g}$ 。也就是说, Θ_1 到 Θ_6

表 14-10

	E	c_3	c_2	c_4	c_2'
Θ_1	Θ_1	Θ_3	Θ_1	$-\Theta_1$	Θ_1
Θ_2	Θ_2	Θ_1	$-\Theta_2$	Θ_3	$-\Theta_3$
Θ_3	Θ_3	Θ_2	$-\Theta_3$	$-\Theta_2$	Θ_2
Θ_4	Θ_4	Θ_5	Θ_4	Θ_6	Θ_6
Θ_5	Θ_5	Θ_6	Θ_5	Θ_4	Θ_4
Θ_6	Θ_6	Θ_4	Θ_6	Θ_6	Θ_6
χ	6	0	2	0	2

这组波函数包含着 ${}^1A_{1g}$, 1E_g 和 ${}^1T_{2g}$ 的三组的基。

根据点群 O 的特征标表就得到直接乘积 $t_{2g} \times t_{2g}$ 为

$$\chi: \{9 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1\}$$

显然这是一个可约表示应用 (10-79) 式就可得到

$$t_{2g} \times t_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} \quad (14-92)$$

因此可见此结果即为表 14-9 和 14-10 中 \times 之和这说明 ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 $\Theta_1, \dots, \Theta_6$ 是 $t_{2g} \times t_{2g}$ 的基。但是我们还不知道在 Θ_1 到 Θ_6 中何者为 T_{2g} 的基何者为 A_{1g} 和 E_g 的基。当我们看一下表 14-10 时就会发现 Θ_1 到 Θ_3 并不和 Θ_4 到 Θ_6 相混杂。而且将此结果与点群 O 的特征标表相对照就可发现 $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ 其变换性质一如 T_{2g} 表示, 因此它们是 ${}^1T_{2g}$ 态的基。

表 14-11

	E	e_3	e_2	e_4	e'_3
Θ_1	Θ_1	Θ_3	Θ_4	$-\Theta_1$	Θ_4
Θ_2	Θ_2	Θ_1	$-\Theta_2$	Θ_3	$-\Theta_3$
Θ_3	Θ_3	Θ_2	$-\Theta_3$	$-\Theta_2$	$-\Theta_2$
χ	3	0	-1	-1	1

将剩下的 Θ_4, Θ_5 和 Θ_6 加以线性组合就可以得到 E_g 和 A_{1g} 的基, 它们是

$$\psi({}^1E_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Theta_4 - \Theta_5) \quad (14-93)$$

$$\psi({}^1E_g) = \sqrt{\frac{1}{6}}\Theta_4 + \sqrt{\frac{1}{6}}\Theta_5 - \sqrt{\frac{4}{6}}\Theta_6 \quad (14-94)$$

$$\psi({}^1A_{1g}) = \sqrt{\frac{1}{3}}\Theta_4 + \sqrt{\frac{1}{3}}\Theta_5 + \sqrt{\frac{1}{3}}\Theta_6 \quad (14-95)$$

现在我们已经求得了 $\psi({}^3T_{1g})\psi({}^1T_{1g})\psi({}^1T_{2g})$, $\psi({}^1A_{1g})$ 和 $\psi({}^1E_g)$, 下一步就是计算能量了, 我们将以对 ${}^3T_{1g}$ 能量的计算为例来进行说明。

因为

$$E({}^3T_{1g} | (t_{2g})^2) = \left\langle \psi_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1 \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \right\rangle \quad (14-96)$$

应用 (9-47) 和 (9-50) 式并且将 $\langle ij | g | ij \rangle$ 和 $\langle ij | g | ji \rangle$ 改写成 $J(xz, yz)$ 和 $K(xz, yz)$ 则 (14-96) 式就可写成

$$\begin{aligned} E({}^3T_{1g} | (t_{2g})^2) &= \frac{1}{2} \left\langle \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \left\langle \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \begin{pmatrix} + \\ yz \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ xz \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= J(xz, yz) - K(yz, yz) = F_0 - 5F_2 - 24F_4 = A - 5B \end{aligned} \quad (14-97)$$

关于 d 轨道的库仑积分和交换积分有专门的积分表可以查阅, 现将几种类型的积分分别列在表 14-12 和表 14-13 中。

应用同样的计算方法可以求得各个谱项的能级如下:

$$E({}^1T_{2g} | (t_{2g})^2) = E(\Theta_1) = J(xz, yz) + K(xz, yz) = F_0 + F_2 + 16F_4 = A + B + 2C \quad (14-98)$$

表 14-12 矩阵元 $\langle ab | 1/r_{12} | cd \rangle$ 的值

a	b	c	d	$\langle ab 1/r_{12} cd \rangle$
$\langle xz \rangle$	$\langle x^2 \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$-2\sqrt{3}F_2 + 10\sqrt{3}F_4$
$\langle yz \rangle$	$\langle x^2 \rangle$	$\langle yz \rangle$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$2\sqrt{3}F_2 - 10\sqrt{3}F_4$
$\langle xz \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$\sqrt{3}F_2 - 5\sqrt{3}F_4$
$\langle yz \rangle$	$\langle yz \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$-\sqrt{3}F_2 + 5\sqrt{3}F_4$
$\langle z^2 \rangle$	$\langle xy \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\langle yz \rangle$	$\sqrt{3}F_2 - 5\sqrt{3}F_4$
$\langle z^2 \rangle$	$\langle xy \rangle$	$\langle yz \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\sqrt{3}F_2 - 5\sqrt{3}F_4$
$\langle z^2 \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\langle xy \rangle$	$\langle yz \rangle$	$2\sqrt{3}F_2 - 10\sqrt{3}F_4$
$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$\langle xy \rangle$	$\langle xz \rangle$	$\langle yz \rangle$	$3F_2 - 15F_4$
$\langle x^2 - y^2 \rangle$	$\langle xy \rangle$	$\langle yz \rangle$	$\langle xz \rangle$	$-3F_2 + 15F_4$

$$E(^1E_g | (t_{2g})^2) = E\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\Theta_4 - \Theta_5)\right) = \frac{1}{2}J(xz, xz) + \frac{1}{2}J(yz, yz) - K(xz, yz) \\ = F_0 + F_2 + 16F_4 = A + B + 2C \quad (14-99)$$

$$E(^1A_{1g} | (t_{2g})^2) = E(\sqrt{1/3}\Theta_4 + \sqrt{1/3}\Theta_5 + \sqrt{1/3}\Theta_6) \\ = 1/3J(xz, xz) + 1/3J(yz, yz) + 1/3J(xy, xy) \\ + 2/3K(xz, yz) + 2/3K(xz, xy) + 2/3K(yz, xy) \\ = F_0 + 10F_2 + 76F_4 = A + 10B + 5C \quad (14-100)$$

以上这些能量都要加上 $(t_{2g})^2$ 配位场的能量 $2E(t_{2g}) = -2(\epsilon_0 - 4D_q) = 2\epsilon_0 - 8D_q$, 所以总的结果又可以写成

$$E(^1A_{1g} | (t_{2g})^2) = A + 10B + 5C - 8D_q + 2\epsilon_0 \quad (14-101)$$

$$E(^1E_g, ^1T_{2g} | (t_{2g})^2) = A + B + 2C - 8D_q + 2\epsilon_0 \quad (14-102)$$

$$E(^3T_{1g} | (t_{2g})^2) = A - 5B - 8D_q + 2\epsilon_0 \quad (14-103)$$

当然上述方法也可以用来计算其它 d^2 组态各点群谱项的能量现仅将结果(电子排斥能部分)列出:

$$E(^1A_{1g} | (e_g)^2) = A + 8B + 4C \quad (14-104)$$

$$E(^1E_g | (e_g)^2) = A + 2C \quad (14-105)$$

$$E(^3A_{2g} | (e_g)^2) = A - 8B \quad (14-106)$$

$$E((t_{2g})^1, (e_g)^1) = (\epsilon_0 - 4D_q) + (\epsilon_0 + 6D_q) = 2\epsilon_0 + 2D_q \quad (14-107)$$

$$E(^3T_{2g} | (e_g)^1(t_{2g})^1) = A - 8B \quad (14-108)$$

$$E(^3T_{1g} | (e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 4B \quad (14-109)$$

$$E(^1T_{2g} | (e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 2C \quad (14-110)$$

$$E(^1T_{1g} | (e_g)^1(t_{2g})^1) = A + 4B + 2C \quad (14-111)$$

根据以上各点群谱项的能量值就可作出 d^2 在强场中的能谱分裂图。(见图 14-7)

表 14-13^(h) 涉及 $t_{2g}(xz, yz, xy)$ 和 $e_g(x^2 - y^2, z^2)$ 的一些库仑积分(J)和交换积分(K)

$J(z^2, z^2) = J(x^2 - y^2, x^2 - y^2) = J(xy, xy) = J(xz, xz) = J(yz, yz) = F_0 + 4F_2 + 36F_4$
$J(x^2 - y^2, xz) = J(x^2 - y^2, yz) = J(xy, yz) = J(xy, xz) = J(xz, yz) = F_0 - 2F_2 - 4F_4$

配位场比强场弱则由于电子的相互排斥,它们就将分开,而这些分开的光谱项就应该与弱场情况下的谱项(即表14-4中左边所列的谱项)相关联。我们可以先将二种极端情况下所得谱项分列二边(见图14-8)为简便起见其中略去了下标 g 图的右端是无限强时的情况。紧靠着它的是非常强但不是无限强的相互作用情况下的各个状态,左端是自由离子状态,紧靠着它的是在 O_h 环境的弱场影响下分裂出来的状态。

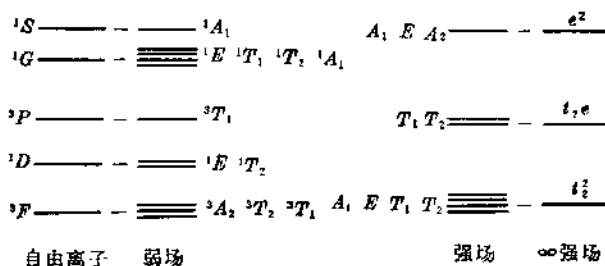


图 14-8

我们可以根据以下两条规则作出相关图:

- (1) 相关图二边的状态必须一一对应。
- (2) 具有相同多重性和对称类型的状态都不能相交(与分子轨道对称守恒原理中所述相同)。

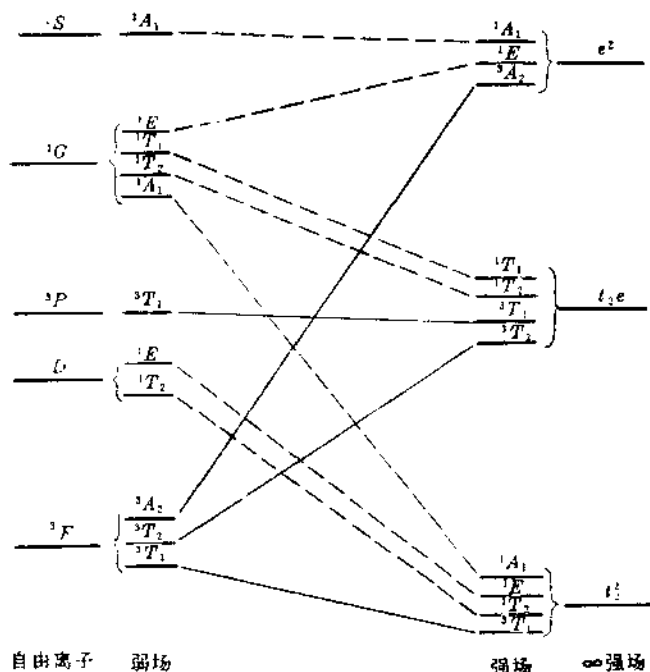


图14-9 在八面体环境中 d^2 离子的相关图

根据以上两条规则,就可以把有关状态一一相联,例如左边的 A_2 谱项是从 3F 给出的 3A_2 它就必须与由 e^2 得到的谱项 A_2 相联。因此 A_2 的多重性就一定是3,再以左边的两个 1A_1 来看根据规则(1)和(2)就只有一种相联法而别无选择余地,这也就确定了左边的二个 A_1 态的多重性。图14-9就是按此法得到的在 O_h 场中 d^2 组态的能量相关图。(其中各个状态和轨道都是 g 型在表中已省略)相关图表明了离子的能级随环境而变化的情况。我们也可以用类似的方法求得其它环境下 d^n 组态的能量相关图。关于其它组态的能级图(欧格耳

图)我们将在下面解释络合物的电子光谱时再进行介绍。

6. 八面体络合物中的尧翰-泰勒效应

通常我们总是认为正八面体的络合物是很稳定的,它们都具有固定的几何构型。但是实际情况不是如此,当中心离子具有未充满的 d 电子层时,由于未充满电子层不是球形对称所以正八面体的环境对它来说并非稳定,因此几何构型就会发生变化。我们可通过下面的例子来加以说明。

Cu^{2+} 的 d 电子组态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3$, 由于它可能有两种电子配布, 即 $(d_{xy})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 和 $(d_{xz})^1(d_{x^2-y^2})^2$, 因此在 O_h 场中它产生了双重简并的基态。因为一个具有 d^{10} 组态的离子是球形对称的, 若考虑 $(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 组态则 Cu^{2+} 比 d^{10} 组态在 $d_{x^2-y^2}$ 上少了一个电子由于在 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的电子是沿着 xy 平面上运动的, 因此在 z 轴方向就没有电子密度, 所以在此情况下, 平面上的配位体被核吸引的力将比 z 轴方向的配位体来得强烈, 因为在 xy 平面上核受到的屏蔽作用小了。这样的结果就使得在 xy 平面上的平衡核间距比 z 轴方向短了一些, 形成了拉长了的八面体, 如果采用 $(d_{xz})^1(d_{x^2-y^2})^2$ 这种电子配布则正好得到相反的结果, 即 z 轴方向的平衡核间距会缩短一些, 而 xy 平面上的四个键则伸长形成了压缩的八面体。尧翰和泰勒提出了一个普遍的规则: 若一个非线性分子处于简并态, 则该分子就要发生变形并使其简并解除。但是尧翰-泰勒规则并未告诉我们, 空穴究竟在 $d_{x^2-y^2}$ 还是在 d_{xz} 也没有告诉我们是否可能还有其它的变形发生。根据实验(X射线)和计算⁽⁹⁾的结果表明, 通常都是 z 轴方向的键比 xy 平面的键来得长, 也就是采用 $(d_{xz})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 组态。根据以上讨论可以推断下列几种常见金属离子的络合物中的变形和 Cu^{2+} 相似:

$d^4(t_{2g})^3(e_g)^1$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	高自旋
$d^7(t_{2g})^6(e_g)^1$	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	低自旋
$d^9(t_{2g})^6(e_g)^3$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	

许多研究工作表明以上这些金属离子络合物的结构具有和 K_2CuF_4 的结构一样, 即四个短的键和二个长的键, 我们可以把平面型络合物看作八面体络合物的极限情况, 因为当两个很弱的配位体完全移掉后就变成了平面型络合物。

二、分子轨道理论

在前面讨论的晶体场理论中, 我们总是把配位体和金属离子的作用看作是纯粹的静电微扰作用, 但是人们不禁要问, 如果是非极性配位体(例如 CH_2-CH_2), 那又该如何解释呢? 显然可见, 配位体和中心金属离子之间的重叠作用是络合物成键的一个重要原因, 也就是说必须考虑共价成键的作用, 因此就引进了分子轨道理论。而把分子轨道理论和静电场理论结合起来就是配位场理论。除掉从间接说明一定要引入分子轨道理论以外, 还可直接从实验证明分子轨道理论优于纯粹的静电场理论。奥温和史蒂文斯⁽¹⁰⁾曾经发现 IrCl_6^{3-} 的顺磁共振谱的一个超精细结构只能用是由配位体 Cl^- 离子产生来解释。丁克哈姆⁽¹¹⁾对络合物 MnF_2 , FeF_3 和 CoF_2 等的研究也得到相同的结论, 这些实验清楚地证明, 分子轨道中的磁电子是在整个络合物中运动的。因此分子轨道理论比静电场理论更接近于真实情况。

1. 根据原子轨道所属的不可约表示来造出络合物的分子轨道

由于络合物的分子轨道必须由属于同一不可约表示的中心离子(或原子)的波函数和配位体的波函数线性组合而成, 因此根据 LCAO 法可以将络合物的分子轨道表示为

$$\psi = \psi(I) + \sum_i \alpha_i \psi_i \quad (14-112)$$

其中 $\psi(I)$ 是变换性质为不可约表示 I 的中心离子(或原子)的波函数, 而 $\sum_i \alpha_i \psi_i$ 是变换性质为不可约表示 I' 的配位体波函数的线性组合。

我们先来考虑在八面体络合物中的 σ 键(图 14-10),这些轨道对于配位体和中心原子的联线是对称的。它们可以是 s , p_z , d_{z^2} , ...等轨道,因为共有六个键,所以用这些波函数可以造出六个线性无关的轨道。首先我们得确定以这些轨道为基的不可约表示。我们可以根据图 14-10 在不同对称操作作用下有几个原子的位置不变来决定它的特征标。(这是因为有一个原子的位置不变其对于对角元素的贡献就等于 1)例如以 z 轴为二次对称轴旋转 180° 时,仅有在 z 轴上的二个配位体 3 和 6 不变,因此 c_2 的特征标 χ 就等于 2,但如果绕 c_3 轴旋转(参阅图 14-6),则六个配位体原子的位置都改变了,因此 c_3 的 χ 就等于 0。用这种方法我们可以得到表 14-15,应用(10-79)式就可将这个可约表示分解为不可约表示 A_{1g} , E_g 和 T_{1u} 。

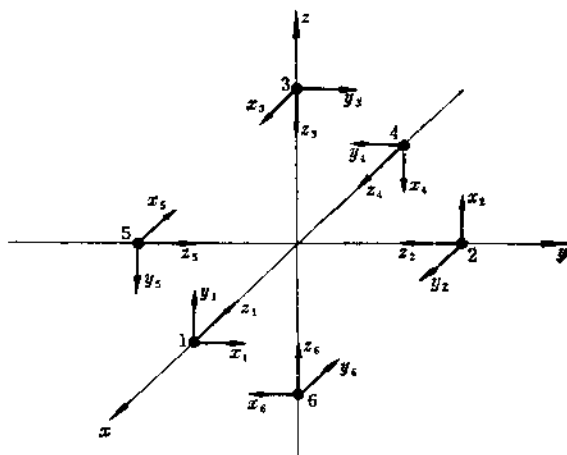


图 14-10

表 14-15

	E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_4$	$6c_2$	i	$8ic_3$	$3ic_2$	$6ic_4$	$6ic_2$
χ	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

从上述讨论得知我们可以将配位体的轨道线性组合成具有象 A_{1g} , E_g 和 T_{1u} 那样的变换性质。其次我们来看一下 π 键的情况, π 键是由垂直于 σ 键的一对轨道所形成的,我们可以求出在对称操作作用下的特征标如表 14-16 所示。因此应用(10-79)式就可将此可约表示分解为不可约表示 T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} 和 T_{2u} ,即我们可以将配位体轨道线性组合成具有象 T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} 和 T_{2u} 那样的性质。

表 14-16

	E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_4$	$6c_2$	i	$8ic_3$	$3ic_2$	$6ic_4$	$6ic_2$
χ	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

再来看在 O_h 对称性的情况下,中心离子(或原子)的各个轨道所属的不可约表示。根据 O_h 特征标表立刻可以得知 s 轨道属于 A_{1g} , p 轨道属于 T_{1u} 而 d 轨道则分属于 E_g 和 T_{2g} 。

现在剩下的问题,就是怎样将六个配位体的轨道分别线性组合成属于 A_{1g} , E_g 和 T_{1u} 的 σ 轨道和 T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} 和 T_{2u} 的 π 轨道以便和具有相同不可约表示的中心离子(或原子)的轨道线性组合成络合物的分子轨道(注意:我们不能组合成具有 T_{2g} 变换性质的 σ 轨道和 A_{1g} , E_g 的 π 轨道)。

我们先看一下属于 T_{1u} 表示的 p_x , p_y 和 p_z 轨道的特点(图 14-11)。从图中可以看出(单看 p_x , p_y , p_z 部分)三个坐标平面对每个 p 轨道来说,两个是对称的,一个是反对称的。由于下列三个 σ 型函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4) \quad (14-113)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5) \quad (14-114)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6) \quad (14-115)$$

也具有这一特点,因此它们也属于 T_{1u} 表示(见图 14-11)

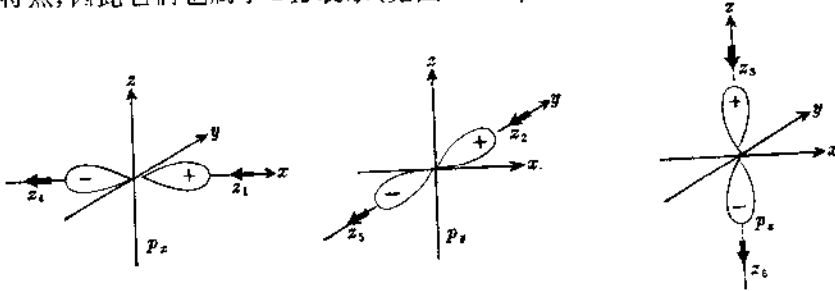


图 14-11

从图 14-10 看出下列三个 π 型函数(p 轨道互相平行)

$$\frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_5 - y_6) \quad (14-116)$$

$$\frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - y_4) \quad (14-117)$$

$$\frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5) \quad (14-118)$$

同样具有这一特点,所以它们也属于 T_{1u} 表示

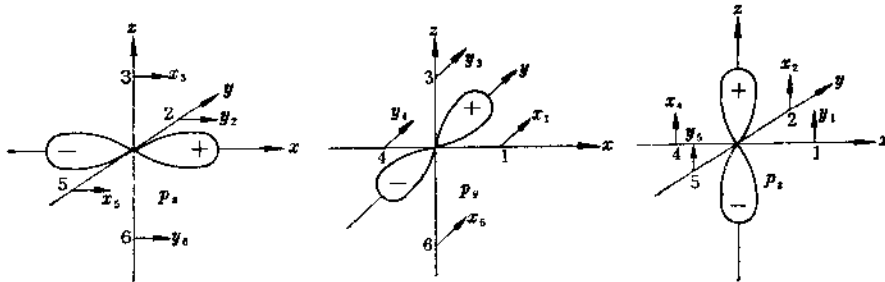


图 14-12

因为 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 三个轨道属于 T_{2g} 表示,它们也具有一定的特点,即对于每个 d 轨道来说,三个坐标平面中的二个是反对称的,一个是对称的。从图 14-10 可以看出下列三个 π 型函

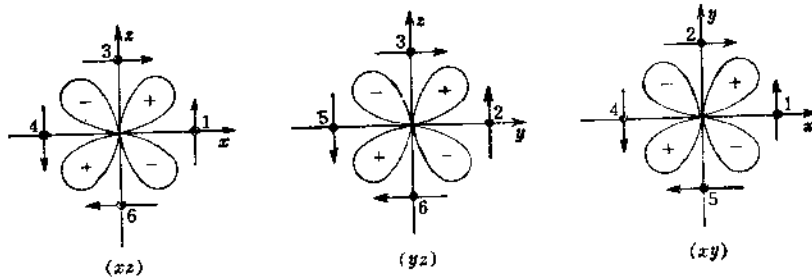


图 14-13

数(见图 14-13)

$$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4) \quad (14-119)$$

$$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5) \quad (14-120)$$

$$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6) \quad (14-121)$$

也具有此一特点, 因此也属于 T_{2g} 表示。 $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 两个轨道也有特点, 它们对三个坐标平面对称的, 而 $d_{x^2-y^2}$ 对通过 z 轴和 x, y 轴平分线的平面对称的, d_{xy} 绕 z 轴也是对称的, 这些特点, 下列二个 σ 型函数

$$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5) \quad (14-122)$$

$$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5) \quad (14-123)$$

显然也都具有(见图 14-14), 因此它们也属于 E_g 表示。

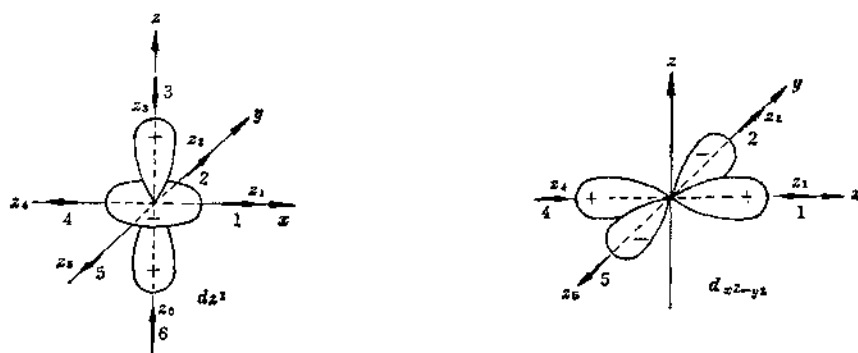


图 14-14

表 14-17 属于 O_h 点群的 MX_6 型络合物的轨道的分类

对称性(不可约表示)	中心原子的轨道	配位体的 σ 轨道	配位体的 π 轨道
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	
E_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	
	d_{xy}	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$	
T_{1u}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$	$\frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_5 - y_6)$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_6)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - y_4)$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_5)$	$\frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$
T_{2g}	d_{xz}		$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$
	d_{yz}		$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 - x_5 - y_4)$
	d_{xy}		$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_6 + y_5)$

我们将中心离子(或原子)的原子轨道以及配位体可能组成的 σ 型和 π 型轨道按对称性(不可约表示)编排在表 14-17 中。由于 π 轨道不是指向中心原子的,因此它的成键作用通常总比 σ 轨道来得弱。

有了表 14-17 中的各个波函数,我们就可按(14-112)式来组合成络合物的分子轨道。

2. 八面体络合物的成键图

我们现在来考虑在八面体络合物中 σ 的成键情况(图 14-15)。在图的左边是气态金属离子能级,在右边是自由配位体的能级,中间是络合物的分子轨道能级。

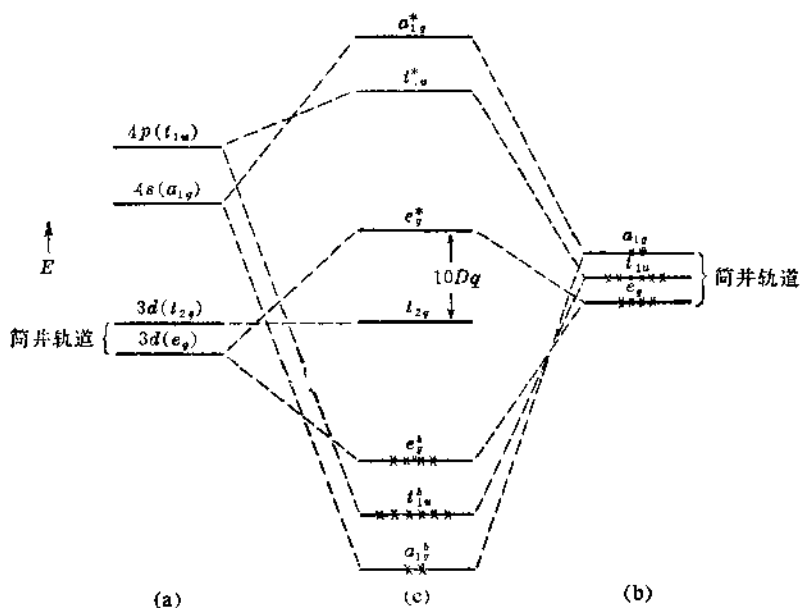


图 14-15 八面体络合物中成键图

每个配位体具有两个电子,所以在成键时,就有 12 个电子再加上中心离子的电子。例如对于 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 每个水分子有一对电子用来组成 σ 键,另外中心金属离子有一个电子。因此在此络合物中其分子的电子组态为 $(a_{1g}^b)^2(t_{1u}^b)^6(e_g^b)^4(t_{2g})^1$, 其中 12 个电子占满着所有的成键轨道而在非键 t_{2g} 轨道上只有 1 个电子。

在 t_{2g} 轨道上面的能级是反键 e_g 轨道,在晶体场理论中 e_g 和 t_{2g} 轨道的差是 $10D_q$, 但这里我们必须认为 $10D_q$ 只是反键轨道 e_g 和非键轨道 t_{2g} 的差(见图 14-15)。从形式上来看似乎相同但实际上 $10D_q$ 的大小在配位场理论中依赖于键的强度。如果有 π 成键作用, $10D_q$ 的值将起变化因为 t_{2g} 轨道将参加成键(见表 14-17) 因此从定量的角度来看 $10D_q$ 的值将随成键情况的变化而改变。

显然对 $10D_q$ 的计算是非常重要的,但是这并不是一件轻而易举的事。克里尼⁽¹²⁾ 首先对铬矾进行了计算得到的 $D_q = -550 \text{ cm}^{-1}$, 实验值是 $D_q = 1750 \text{ cm}^{-1}$ 后来有人对铬矾计算的结果是 4750 cm^{-1} , 为什么会误差如此大呢? 这是因为克里尼忽略了中心离子的 $3d$ 轨道和配位体轨道的交换力的计算; 休曼和苏加拿⁽¹³⁾ 首先取得了计算上的成功,他们应用了分子的波函数,并且在电子计算机上计算了所有必要的积分得到了 KNiF_6 的 $10D_q$ 值,他们指出,决定 D_q 符

号的是带有哈密顿算符的波函数的交叉项, 后来他们又计算了 NiF_6^{4-} ⁽¹⁴⁾。

3. 分子轨道能量的计算

由于我们组合分子轨道是按照具有相同的点群的不可约表示来进行的, 因此当通过求解久期方程来计算分子轨道的能量时, 根据(10-114)式, 下式成立

$$\langle \psi_i(I_s) | H | \psi_j(I_s) \rangle = 0 \quad \text{当 } I_s \neq I_j \quad (14-124)$$

$$\langle \psi_i(I) | H | \psi_j(I) \rangle = 0 \quad \text{当 } i \neq j \quad (14-125)$$

因此就可以大大简化久期行列的计算, 所以实际上只要分别求解出相应于每一个不可约表示的久期方程

$$|H_{ii} - S_{ii}E| = 0 \quad (14-126)$$

就可以了, 例如在 O_h 情况中用来计算 E_g 能级的分子轨道(见表 14-17)为

$$\psi = N(\varphi_1 + \lambda\varphi_2) \quad (14-127)$$

其中

$$\varphi_1 = d_{x^2-y^2} \quad (14-128)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_3 - z_4) \quad (14-129)$$

如果在此分子轨道中 $\lambda \ll 1$, 则表明它近似于纯粹金属原子的轨道, 若 $\lambda \gg 1$, 则表明它近似于纯粹的配位体轨道。在(14-127)式中的 N 是归一化常数, 即

$$N^{-2} = 1 + 2\lambda S + \lambda^2 \quad (14-130)$$

如果用非经验的方法计算 H_{ii} 和 H_{ij} 时, 将会遇到很大困难, 为此沃尔夫斯贝格和赫尔姆霍茨 ⁽¹⁵⁾ 在处理 MnO_4^- , CrO_4^- 和 ClO_4^- 时首先提出了一个类似 HMO 法的方法, 通常称为推广的休克尔方法(缩写为 EHT)。现在这一方法已被广泛地应用于晶体中的“原子簇”和一些有机反应的研究(例如霍夫曼 ⁽¹⁶⁾ 就曾把这一方法在计算机上加以程序化并用此方法进行了大量的工作包括对“分子轨道对称守恒原理”的电环化反应结论的验算)。

在沃尔夫斯贝格和赫尔姆霍茨的方法中令

$$H_{ii} = -I_i \quad (14-131)$$

其中 H_{ii} 表示在核骨架和其余价电子场中的第 i 个轨道上的一个电子的能量, 因此在半经验计算中就可取与我们所讨论的化合物类似的任何无机络合物的电离能来代替。为了计算 H_{ij} , EHT 法采用下列近似公式,

$$H_{ij} = FS_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \quad (14-132)$$

其中 S_{ij} 为重迭积分在计算 S_{ij} 时 ^(注) 可以采用斯莱脱型轨道或哈崔-福克波函数(如果可能的话)。F 为比例常数一般为 1.4~2, 计算中常简单地取作 2(或 1.75)。图 14-16 为沃尔夫斯贝格和赫尔姆霍茨所得的 CrO_4^{2-} 的能级图, 表 14-18 中列出他们所得的计算值和实验值的比较。

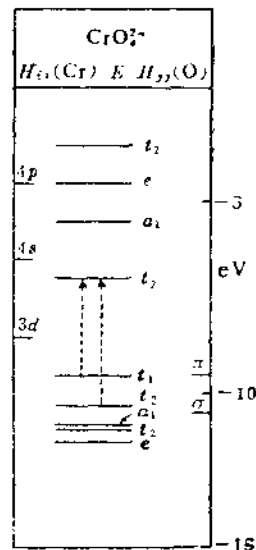


图 14-16 用分子轨道法求得的 CrO_4^{2-} 能级图

[注] 在络合物的计算中, S_{ij} 通常称为群重迭积分, 其具体计算可以参阅 C. J. Bailhausen, Introduction to Ligand Field Theory, 第七章附录 1。

从图 14-16 中可以看出第一跃迁相当于 $t_{1g} \rightarrow t_{2g}$, 而第二跃迁则相当于 $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$ 。

表 14-18

	MnO_4^-		CrO_4^{2-}	
	计 算 值	实 验 值	计 算 值	实 验 值
第 一 跃 迁	2.29	1.68	3.25	2.42
第 二 跃 迁	3.96	2.78	4.59	3.15

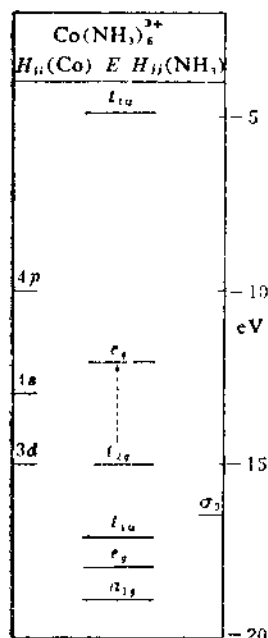


图 14-17 用分子轨道法求得的 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的能级图

应用上述方法,库路达和伊多⁽¹⁷⁾以及耶马蒂兰⁽¹⁸⁾都曾求得了对于 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的 $10Dq \approx 20000 \text{ cm}^{-1}$, 这与实验结果 $10Dq = 23500 \text{ cm}^{-1}$ 比较一致。耶马蒂兰的计算表明最强的成键轨道是 a_{1g} , 然后是 e_g 和 t_{1u} 。表 14-19 列出了耶马蒂兰的计算所得的 λ 和 S 值的结果。图 14-17 为 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 的能级图。

表 14-19 $Co(NH_3)_6^{3+}$ 一些电子参数的计算结果

群 重 迭 积 分 值	$S(d, \sigma_d) = 0.3$
	$S(s, \sigma_s) = 0.72$
	$S(p, \sigma_r) = 0.6$
	$\lambda_{a_{1g}}^* = -0.93$
λ 的计算值, 其中打星号的表示反键轨道	$\lambda_{t_{1u}}^* = -0.73$
	$\lambda_{e_g}^* = 0.65$
	$\lambda_{t_{1u}} = 3.49$
	$\lambda_{e_g} = 2.23$
	$\lambda_{a_{1g}} = 1.61$

三、配位场理论的应用和发展

从五十年代开始许多量子化学家对配位场理论在化学上的应用方面做了不少研究, 在本节中拟对其中的部分工作做一些简单介绍。

1. 解释络合物的电子光谱

对于第一过渡元素系的电子光谱的理论和实验方面的研究已经有过不少报导。我们在前面曾经讨论过具有 d^1 组态的 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 络离子的电子光谱, 现在将择要介绍一下其它组态的电子光谱。

众所周知, 光谱的产生是由于电子在不同能级上跃迁的结果。因此研究络合物的电子光谱首先得研究它们的能级情况, 关于分子光谱理论方面的系统讨论我们将放在最后一章, 这里只是用配位场理论对光谱现象作解释。

前面曾经介绍过 d^1 组态的能级分裂图(图 14-2 和图 14-3)而 d^9 组态的络合物在 O_h 场中

的能级分裂图恰好是 d^1 组态的络合物在同一环境中的能级分裂图的颠倒, 图 14-18 就是 d^9 组态在 O_h 场中的能级分裂图在这种情况下 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 组态相应于基态。而 $(t_{2g})^5(e_g)^4$ 组态则为较高的能级, 因此前者在 e_g 轨道上有一个空穴而后者在 t_{2g} 轨道上有一个空穴, 因此 $E \rightarrow T_2$ 的电子跃迁相当于一个空穴从基态的 e_g 轨道跳到了激发态的 t_{2g} 轨道, 为了使分裂的重心不变, 因此图 14-18 中 E 直线的斜率为 $-\frac{3}{5}$, T_2 直线的斜率为 $\frac{2}{5}$ 。上述的讨论经常用欧格

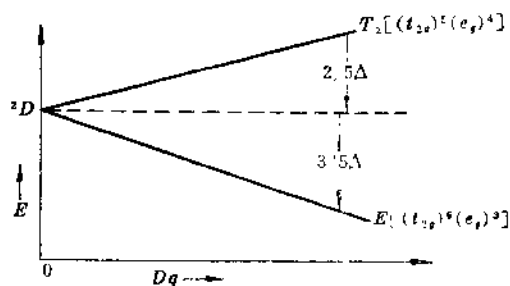


图 14-18 具有 d^9 组态的络合物在 O_h 场中的能级分裂图

耳图来描述, 由于四面体使 d^1 组态的分裂正好与八面体对 d^1 组态的能级分裂图相反 (见图 14-3) 所以 d^1 四面体和 d^9 八面体络合物具有相同的欧格耳图 (见图 14-19(a) 的左边的图), 因为 d^4 和 d^6 组态的最大多重性的状态 (在吸收光谱中这是最重要的) 分别和 d^9 和 d^1 组态相同, 因此就可得到图 14-19(a), 其中左边适用于 O_h 场下的 d^9 和 d^4 组态以及四面体 (T_d) 场下的 d^1 和 d^6 组态右边的图则适用于 O_h 场下的 d^1 和 d^6 组态以及 T_d 场下的 d^4 和 d^9 组态用类似的方法可以得到 d^2, d^3, d^7 和 d^8 络合物的欧格耳图 (见图 14-19(b))。

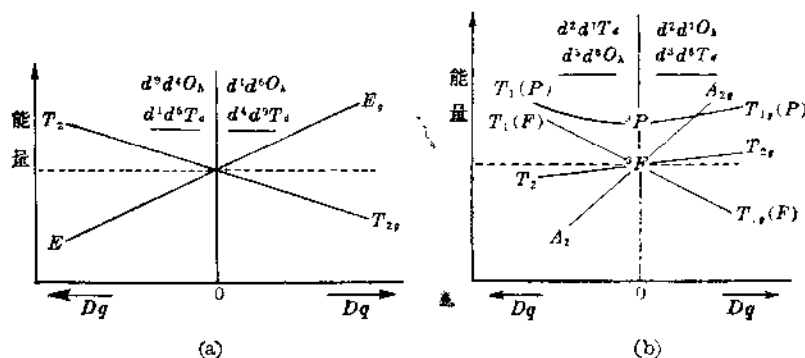


图 14-19

应用欧格耳图可以很好说明络合物的电子光谱。例如对于具有 d^2 组态的 V^{3+} , 是研究得很多的一个离子⁽¹⁹⁾。人们发现在八面体的 V^{3+} 的络离子中如果配位体具有氧原子 (作为给予体) 例如 $V(H_2O)_6^{3+}$ 则都具有二个吸收带一个是 17000cm^{-1} 左右, 一个在 24000cm^{-1} 左右 (图 14-20) 它们各相应于 ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ 和 ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (从图 14-19(b) 可以看出)。哈脱曼曾经对与 $V(H_2O)_6^{3+}$ 相类似的 $[V(OC(NH_2)_2)_6]$ 进行了计算结果分别为 12400cm^{-1} 和 26200cm^{-1} (实验值为 16250cm^{-1} 和 24200cm^{-1}) 因此与实验比较符合。

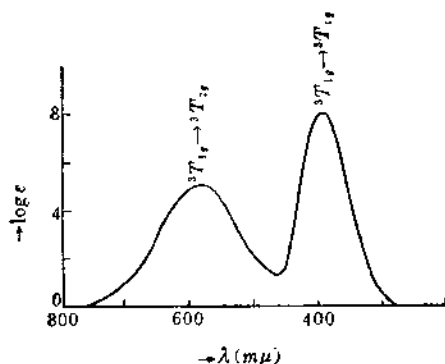


图 14-20. $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 的吸收光谱

对于具有 d^3 组态的 Cr^{3+} 其基态为 ${}^4A_{2g}$ (相应的

组态为 $(t_{2g})^2$ 。斯彼特和诺丁⁽²⁰⁾曾对紫铬矾 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的电子光谱进行了研究, 他们证明在低温下有两条锐线系, 一条在 15000 cm^{-1} , 另一条在 22000 cm^{-1} , 它们各自相应于 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ 和 ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ 的跃迁(见图 14-19(b)) 理论计算的结果完全与实验相符(对于铬矾的其他光谱数据, 理论与实验也很一致, 这里就不详述)。

化学上常遇到的 Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 都具有 d^5 组态, 在弱场情况下其组态预料为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$, 在强场的情况下其组态为 $(t_{2g})^5$, 乔根逊⁽²¹⁾对于铁氰络离子等离子的研究表明可以将 $10Dq$ 分成两部分:

$$10Dq = f(\text{配位体}) \times g(\text{中心离子}) \quad (14-133)$$

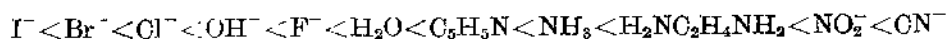
其中 f 是与八面体络合物配位体有关的一个常数, 而 g 也是在此环境下的与中心离子有关的常数, 例如在 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的情况下, 对于 6 个氰根离子 $f=1.7$, 对于 Fe^{3+} 则 $g=14000\text{ cm}^{-1}$, 因此

$$10Dq = 1.7 \times 14000\text{ cm}^{-1} = 23800\text{ cm}^{-1} (4200\text{ \AA})$$

Ni^{2+} 的组态为 d^8 , 对于 Ni^{2+} , 在弱八面场环境下, 通常可以观察到的带在 8600 cm^{-1} 左右, 这相应于 ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, 即 $(t_{2g})^6(e_g)^2 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^3$, 对于 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ (en 表示乙二胺), 乔根逊得到了它们的 $10Dq$ 值分别为 8500 cm^{-1} , 10800 cm^{-1} 和 11500 cm^{-1} 。

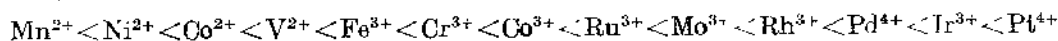
根据大量光谱实验和理论研究的结果可总结出如下的经验规则:

(1) 当中心离子固定时, $\Delta(10Dq)$ 值将随配位体而异, 其排列顺序为:



因为 Δ 通常是从光谱确定的, 所以将以上顺序称为光谱化学序列这个次序几乎和中央离子完全无关, 对于第一过渡系的二价离子其 Δ 约为 12000 cm^{-1} , 而三价离子约为 20000 cm^{-1} , 第二和第三过渡系的离子的 Δ 值更大(由于根据不同的实验结果, 个别 Δ 值相近的离子的排列顺序, 各文献上略有不同)。

(2) 当配位体固定时, Δ 值将随中心离子而改变大致顺序为



此顺序和配位体无关。

(3) 根据上述配位体的排列顺序得知 Δ 值将随给予体的原子半径减小而增加



(4) Δ 值可以写作两部分的乘积, 一部分是配位体的贡献, 一部分是中心离子的贡献。即

$$\Delta = f(\text{配位体}) \times g(\text{中心离子})$$

现将 f 和 g 的值列在表 14-20 中。

表 14-20 f 和 g 的数值

配位体	6F ⁻	6H ₂ O	6 尿素	6NH ₃	6CN ⁻	3 乙二胺	3C ₂ H ₂ O ₄ ⁻	6Cl ⁻	6Br ⁻
f 值	0.9	1.00	0.91	1.25	1.7	1.28	0.98	0.8	0.76

中心离子	V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Mo ³⁺	Rh ³⁺	Re ⁴⁺	Ir ³⁺	Pt ⁴⁺
g/10 ³ cm ⁻¹	12.3	17.4	8.0	23.0	14.0	19.0	8.9	24.0	27.0	35.0	32.0	36.0

应用表 14-20 就可以计算出一些络合物的 Δ 值, 通过这些 Δ 值可以讨论络合物的电子光谱和其他性质。

2. 说明络合物的磁性

根据 (9-167) 式和 (8-21) 式有类似的表示形式以及 (8-21) 式可以用 (8-14) 式来表示, 我们就可写出离子或原子的磁矩公式

$$\mu_M = g \sqrt{J(J+1)} \mu_0 \quad (14-134)$$

其中 μ_0 为波尔磁子, J 为内量子数, g 为朗德 g 因子, 它由 (9-173) 式给出, 由于过渡元素离子 (特别是第一过渡元素系的离子), 其磁矩的贡献主要来自电子的自旋运动, 因为对电子自旋来说 $g=2$, 所以如果以 S 代替 J , 则 (14-134) 式又可写成

$$\mu_M = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_0 \quad (14-135)$$

因为 $S = \frac{n}{2}$, n 为未成对的电子数, 所以上式又可化为

$$\mu_M = \sqrt{n(n+2)} \mu_0 \quad (14-136)$$

但是有一些络离子的磁矩如果按照上式进行计算所得结果与实验值相比则误差很大, 例如 $K_4[Cr(CN)_6]$ 其中的 Cr^{2+} 为 d^4 组态, 如果以 4 个未成对的电子来计算 (价键理论认为它是电价络合物), 就得到 $\mu_M = 4.90 \mu_0$, 但实验值为 $3.15 \mu_0$, 在 d^4 到 d^7 的其他八面体络合物中也发现许多类似的不符情况。

表 14-21 在 O_h 场中不同 d 电子配布时的磁矩

d 电子数	弱场		不成对 电子数	磁矩	强场		不成对 电子数	磁矩
	d_e 轨道	d_g 轨道			d_e 轨道	d_g 轨道		
1			1	1.73			1	1.73
2			2	2.83			2	2.83
3			3	3.87			3	3.87
4			4	4.90			2	2.83
5			5	5.92			1	1.73
6			4	4.90			0	0
7			3	3.87			1	1.73
8			2	2.83			2	2.83
9			1	1.73			1	1.73

应用晶体场理论就能很好解决上述矛盾, 根据晶体场理论, 电子在各个轨道中的配布情况除掉要考虑到洪特规则以外, 还需要考虑强弱场的不同。在弱场的情况下, 由于晶体场的作用弱于电子相互间的排斥能, 因此主要应该根据洪特规则来考虑电子的配布。但在强场的情况就与之不同, 这时晶体场的作用强于电子间的排斥能(即 Δ 很大), 因此在外场作用下, 电子将首先进入比 $d\gamma$ 轨道能量低的 $d\varepsilon$ 轨道在填满 $d\varepsilon$ 轨道后电子才进入 $d\gamma$ 轨道, 所以同样的电子组态(例如 d^4) 在强弱场两种情况下将得到不同的未成对的电子数, 弱场将得到高自旋组态, 而强场将得到低自旋组态, 显然由它们所计算的磁矩当然也就不同了, 表 14-21 列出了 O_h 场中强弱两种情况下 d 电子的配布情况和未成对的电子数以及根据这些未成对的电子数按 (14-136) 式计算所得的磁矩。

表 14-22 列出了一些络合物按强场和弱场计算所得的磁矩和实验测得的磁矩值。从表中可以看出对于前面四个络合物按强场计算所得的结果基本上和实验结果相符而后面三个络合物则应按弱场来进行计算因为弱场计算结果与实验值比较相近。

表 14-22

化 合 物	金属离子的 d 电子数	实 验 值	计 算 值	
			强 场	弱 场
$K_4[Cr(CN)_6]$	4	3.15	2.83	4.90
$K_3[Fe(CN)_6]$	5	2.33	1.73	5.92
$K_4[Fe(CN)_6]$	6	反磁性	0	4.90
$K_3[Co(CN)_6]$	6	反磁性	0	4.90
$K_3[FeF_6]$	5	5.9	1.73	5.92
$K_3[CoF_6]$	6	5.3	0	4.90
$[Co(NH_3)_6]Cl_2$	7	4.96	1.73	3.87

3. 对络合物反应机理的研究

应用配位场理论来对无机络合物简单反应的动力学进行研究⁽²²⁾ 虽然还做得不多但却是颇有成效的。

人们早就知道具有一, 二或三个以上 d 电子的高自旋八面体络合物全是不稳定的, 而低自旋络合物以及具有三个 d 电子的络合物却是相当稳定的, 例如 $Cr^{3+}(d^3)$ 和 $Co^{3+}(d^6)$ 离子显然比其他离子能制备成更多的络合物, 对于以上事实我们可以从稳定化能(缩写为 CFSE) 的变化求得反应活化能来加以解释, 因为过渡金属离子在晶体场作用下其 d 轨道的总能量比没有晶体场作用时来得低, 所以给络合物带来了额外的能量, 这就是所谓晶体场的稳定化能, 对于弱场的情况, 一种简单的近似计算方法就是根据分裂后轨道上的电子数来计算 d 电子的总能量, 例如 Fe^{3+} 离子在弱 O_h 场中时, 由于它有六个电子, 因此 4 个电子在 $d\varepsilon$ 轨道, 2 个在 $d\gamma$ 轨道(因为 Δ 比较小主要应从洪特规则来考虑)因此其稳定化能为

$$E = 4 \times (-4) + 2 \times 6 = -4D_q$$

但是在强 O_h 场的情况下 Δ 值很大, $d\varepsilon$ 和 $d\gamma$ 轨道能量相差很大所以六个电子都在 $d\varepsilon$ 轨道, 因此

$$E = 6 \times (-4) = -24D_q$$

这里我们完全忽略了电子的排斥能, 所以这只是一种近似, 按照这种近似方法, 我们可以求得各个离子在不同环境下的稳定化能(见表 14-23)。为了对反应机理进行研究曾经对络离子在溶液中的反应设计了两种反应, 一种称为 S_N2 型反应, 按照这种反应第七个配位体从原来的八面体金属离子周围空间中的一个空位向金属离子靠拢(见图 14-21), 然后排斥掉原来的一个配位体。

表 14-23 络合物的稳定化能

d^n	高自旋 (HS) 八面体络合物	低自旋 (LS) 八面体络合物	高自旋 四面体络合物
d^1	4	4	6
d^2	8	8	12
d^3	12	12	8
d^4	6	16	4
d^5	0	20	0
d^6	4	24	6
d^7	8	18	12
d^8	12	12	8
d^9	6	6	4
d^{10}	0	0	0

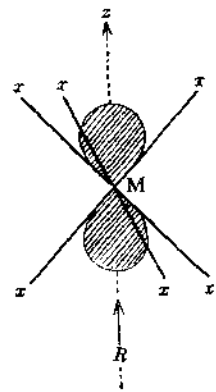


图 14-21

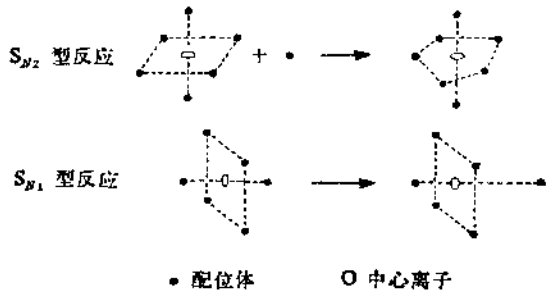


图 14-22

另一种反应为 S_N1 型反应即八面体络离子进行解离产生了具有五个配位体的结构, 接着又从溶液中加上了一个新的配位体, 这两种类型的反应可用图 14-22 来表示。

表 14-24 S_N1 型反应的配位活化能

	强 场			弱 场		
	正八面体	四角锥	ΔE_0	正八面体	四角锥	ΔE_0
d^1	4	4.57	-0.57	4	4.57	-0.57
d^2	8	9.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^3	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^4	16	14.57	1.43	6	9.14	-3.14
d^5	20	19.14	0.86	0	0	0
d^6	24	20.00	4.00	4	4.57	-0.57
d^7	18	19.14	-1.14	8	9.14	-1.14
d^8	12	10.00	2.00	12	10.00	2.00
d^9	6	9.14	-3.14	6	9.14	-3.14
d^{10}	0	0	0	0	0	0

表 14-25 S_N1 型反应活化能

	强 场			弱 场		
	正八面体	五角双锥	ΔE_a	正八面体	五角双锥	ΔE_a
d^1	4	5.28	-1.28	4	5.28	1.28
d^2	8	10.56	-2.56	8	10.56	2.56
d^3	12	7.74	4.26	12	7.74	4.26
d^4	16	13.02	2.98	6	4.93	1.07
d^5	20	18.30	1.70	0	0	0
d^6	24	15.48	8.52	4	5.28	-1.28
d^7	18	12.66	5.34	8	10.56	2.56
d^8	12	7.74	4.26	12	7.74	4.26
d^9	6	4.93	1.07	6	4.93	1.07
d^{10}	0	0	0	0	0	0

根据上述的反应机理我们就可计算出反应前后相应于二种构型的稳定化能的差 ΔE_a 通常称为配位活化能, 根据 ΔE_a 值的大小, 就可判断何种组态容易进行反应, 何者不易进行反应, 表 14-24 和表 14-25 列出了 S_N1 型和 S_N2 型反应的配位场活化能。

从表中可以看出在强场情况下, d^8, d^9, d^8 络离子的反应性能显然是稳定的, 因为 ΔE_a 比较大, 而 d^0, d^1, d^2, d^{10} 的 ΔE_a 很小, 显然是不稳定的, 这一结论与 $Cr^{3+}(d^3)$ 和 $Co^{+3}(d^6)$ 是稳定的实验事实是完全一致的。表 14-26 列出了金属离子与非绕咻生成的络合物的按 S_N1 反应机理进行计算 ΔE_a 的结果和活化能实验值, 进一步说明 d^6 组态的 Fe^{3+} 是稳定的。

表 14-26 非绕咻络合物的 S_N1 型反应的配位活化能

	ΔE_a 计算值	活化能实验值 (千卡/摩尔)		ΔE_a 计算值	活化能实验值 (千卡/摩尔)
$d^5 Mn^{2+}$	0	小	$d^8 Ni^{2+}$	2.0	25
$d^6 Fe^{2+}$	4.6	32	$d^{10} Zn^{2+}$	0	小
$d^7 Co^{2+}$	0	21			

4. 配位场理论的发展概况

从目前的情况来看配位场理论还处于不断的发展阶段, 许多化学上希望解决的问题, 例如电荷分布, 键能, 键距, 以及它们与给定分子中的 σ 和 π 键的关系, 都还待进一步的研究和解决。

唐敖庆等人⁽²³⁾对配位场理论作了许多工作。他们提出了改进的弱场方案, 定义了旋转群-点群的克莱布希-高登系数, 从而使计算作用能矩阵化的方法标准化。他们还应用群分解的方法对配位场组态的能谱分类进行了讨论, 并应用了改进的弱场方案计算了 d^4 及 d^6 组态正八面体络合物的能量矩阵元。关于他们的许多研究成果可以参阅他们的专著⁽²⁴⁾。

近年来对络合物进行了大量的分子轨道理论方面的计算。必须指出, 虽然苏加拿和休曼在 1963 年对 NiF_4^- 的计算是对络合物分子轨道理论发展的很重要的一步, 但他们的计算并非是罗申的 SCF-MO 算法, 因为他们取的基函数是从离子模型出发的, 后来其他作者在他们的基础上又加以不少改进。

拜雪, 霍里斯脱和莫斯科威茨⁽²⁵⁾首先进行了对具有 66 个电子的 NiF_4^- 的全电子, 非近似

的罗申的 SCF-MO 计算,他们用了高斯函数的线性组合来代替常用的斯莱脱型轨道。他们的结果使人信服地证明了如果仅用简单分子轨道而不用 SCF 法计算,则对激发电子态位置的确定将会给出不正确的结论。其他作者⁽²⁶⁾也曾对 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 等络合物进行了非经验的罗申 SCF 法计算,但用的是斯莱脱型轨道。

近年来已经对络合物进行了 CNDO, 1NDO 的计算⁽²⁷⁾曾经先后计算了 MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} , TiCl_4 , VCl_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 CoF_6^{3-} 等读者可以参阅巴尔哈辛的专著⁽²⁸⁾。

对于不少络合物还进行了哈崔-福克-斯莱脱 X_α 法的计算,先后有人计算了 TiCl_4 , VCl_4 ⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾, 对于这类四面体的分子还研究过 FeO_4^{2-} , ReO_4^- , RuO_4^- , RuO_4^{2-} 和 OsO_4 等⁽³¹⁾。

另外现在还广泛地应用推广的休克尔法来计算一些大的和较复杂的络合物⁽³²⁾。有些作者还用推广的休克尔法对一些分子的形状进行了研究⁽³³⁾。

从目前的情况来看在无机络合物的严格理论计算中出现了二种倾向,一种是以了解晶体场态的结构为目标的计算,这种计算主要是为了与实验数据进行核对,因此它并没有告诉我们分子的电子结构。另一种计算则是以了解具有闭壳层基态化合物的能量和电子结构为主要目的,通过这类计算来探索我们还不清楚的络合物电子态世界。

习 题

1. 试证明在 D_{4h} 环境下,各个 d 轨道将按下列方式变换: d_{z^2} , A_{1g} ; $d_{x^2-y^2}$, B_{1g} ; d_{xy} , B_{2g} ; d_{yz} , d_{zx} , E_{2g}
2. 试用降算符 L_- 求出谱项波函数 $\psi(4, 2, 0, 0)$ 。
3. 说明下列各络离子的 d 能级分裂情况,并指出在各个能级中的电子数:

(1) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (顺磁性)	(2) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (正方形)	(3) $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$
(4) CuCl_4^{2-} (四面体)	(5) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	(6) $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (正方形)
4. 在上题(1), (3), (4), (5)络离子中何者要发生变形?
5. 试推导出表 14-10。(即将 O 点群的对称操作作用在 $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \dots, \Theta_6$ 上,求出作用后的波函数,最后再求出特征标 χ)。
6. 应用表 14-12 中的库仑积分和交换积分值求出 $E(^1E_g | (t_{2g})^2)$ (即证明(14-99)式)。
7. 从实验测得八面体络离子 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 和 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 分别在 8500 cm^{-1} , 15400 cm^{-1} , 26000 cm^{-1} 和 10750 cm^{-1} , 17500 cm^{-1} , 28200 cm^{-1} 处各有三个最大吸收峰试说明它们各相应何种态之间的跃迁?
8. 从实验测得 Co^{3+} 的正方形,四面体和八面体络离子的磁矩分别为 $2.1 \sim 2.9\mu_0$, $4.3 \sim 4.8\mu_0$ 和 $4.8 \sim 5.3\mu_0$, 试从它们的组态来说明此实验事实。
9. 已知 3P 的谱项波函数为 $\psi(1, 1, 1, 1) = \sqrt{2/5} |2^+, -1^+| - \sqrt{3/5} |1^+, 0^+|$ 试计算在八面体弱场中的 $E(^3T_{2g}, ^3P)$ 。
10. 怎样从反应机理上来解释具有平面四方构型的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 比八面体构型的 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 等络离子来得不活泼的事实?

参 考 书

1. C. J. Ballhausen and H. B. Gray, Electronic Structure of Metal Complexes (Coordination Chemistry, Vol. 1, p. 3, (1971)).
2. 米沢贞次郎等著: 量子化学入门(1964)。
3. C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory. (1962).

4. 格里菲斯著 (黄武汉, 林福成译): 过渡金属离子理论(1965)。
5. 默雷尔等著 (文振翼等译): 原子价理论(1978)。
6. Mark M. Jones, *Elementary Coordination Chemistry*, (1964).
7. Russell S. Drago, *Physical Methods in Inorganic Chemistry*(1965).
8. 欧格耳著 (游效曾等译): 过渡金属化学导论(1966)。
9. Frederick Seitz, *Solid State Physics* Vol. 16 (1964).
10. H. L. Schläfer and G. Gliemann, *Basic Principles of Ligand Field Theory* (1969).

参 考 文 献

1. I. 鲍林著, 卢嘉锡等译: 化学键的本质(1966)。
2. H. Bethe, *Ann. Physik.* **3**, No. 5, 135(1929).
3. J. Van Vleck, *J. Phys. Rev.* **41**, 208(1932).
4. J. Bjerrum, C. J. Ballhausen and C. K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1275(1954); W. Moffitt and C. J. Ballhausen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **7**, 107(1956); J. S. Griffith, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 676(1956); L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **23**, 1004, 1819, 1824 (1955); C. Jorgensen, *Acta. Chem. Scand.* **10**, 500 (1956); Hartmann and Schläfer, *Z. Physik. Chem.* **197**, 116(1951).
5. 米沢贞次郎等著: 量子化学入门, 307 页(1964)。
6. 格里菲斯著, 黄武汉, 林福成译: 过渡金属离子理论, 170 页 (1965); C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*(1962)。
7. J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Table A21a1(1960).
8. L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **23**, 1819(1955).
9. U. Opik and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A238**, 425(1957).
10. J. Owen and Stevens, *Nature*, **171**, 836(1953).
11. M. Tinkham, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A236**, 535(1956).
12. W. H. Kleiner, *J. Chem. Phys.* **20**, 1784(1952).
13. R. G. Shulman and S. Sugano, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 157(1961).
14. S. Sugano and R. G. Shulman, *Phys. Rev.* **130**, 517(1963).
15. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837(1952).
16. R. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397(1963).
17. Y. Kurodo and Kito, *J. Chem. Soc. Japan*, **76**, 766(1955).
18. H. Yamatera, *J. Inst. Polytech, Osaka City Univ.* **5**, 163(1956).
19. H. Hartmann, C. Furlani and A. Burger, *Zeit. Phys. Chem.* **9**, 62(1956); H. Hartmann and C. Furlani, *ibid*, **9**, 162(1956).
20. F. H. Spedding and G. C. Natting, *J. Chem. Phys.* **2**, 421(1934), **3**, 369(1935).
21. C. K. Jorgensen, *Discussions of the Faraday Society*, **26**, 110(1958).
22. F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*(1958).
23. 物质结构学术讨论班(吉林大学), 高等学校自然科学学报, 化学, 化工版 **4**, 337, **7**, 670 (1965); **1**, 45 (1966)。
24. 唐敖庆等著: 配位场理论方法(1979)。
25. H. Basch, C. Hollister and Moskowitz, 154th Meeting of Am. Chem. Soc. Chicago 1967.
26. W. C. Nieuwpoort, *Philips Research Rep. Supplements*. No. 6, (1965).
27. J. P. Daul and C. J. Ballhausen, *Adv. Quantum. Chem.* **4** 170 (1968); J. P. Daul and H. Johnson,

- Theor. Chim. Acta*, **11**, 8(1968); *ibid.*, p. 26.
28. C. J. Ballhausen, Approximate Methods for the Electronic Structures of Inorganic Complexes, (Modern Theoretical Chemistry; 8; Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation Part B; Applications, Chap. 4. Edited by Gerald A. Segal 1977).
29. D. E. Ellis and T. Parameswaran, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **5**, 443~449(1971).
30. T. Parameswaran and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **58**, 2088~2095(1973).
31. A. Rauk, T. Ziegler and D. E. Ellis, *Theor. Chim. Acta* **34**, 49~59(1974).
32. M. Zerner and M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* **4**, 44 (1966); L. L. Ingraham, *Acta Chem. Scand*, **20**, 283(1966).
33. L. C. Allen and J. D. Russell, *J. Chem. Phys.* 1029(1967).

第十五章 分子光谱的原理

分子光谱是近代化学的一个重要的实验手段,几乎所有的化学家日常所应用的分子结构数据中的大部分都是来自于分子光谱,另一方面原子和分子光谱又是对量子力学提出的原子分子体系具有分立能级的最直接的实验证明。

通常我们是根据分子在吸收和发射辐射过程中发生变化的能量的类型来对分子光谱进行分类的,凡是由分子的转动,振动和电子能量的变化而产生的光谱就分别称为转动光谱,振动光谱和电子光谱,对于分子光谱,一般不研究它们的发射光谱而研究它们的吸收光谱,当运用红外线($\lambda = 25 \sim 350 \mu$ 相当于能量大约从 0.05 到 0.003 eV)或微波($\lambda = 350 \mu$ 以下)照射分子时产生的就是转动光谱。当用近红外线($\lambda = 1$ 到 25μ , 相当于能量 1 至 0.05 eV)照射分子时,产生的就是振动光谱,当用可见光和紫外光去照射分子时产生的就是电子光谱。

在本章中我们将着重在分子光谱的量子力学基本原理的介绍,由于分子光谱已经发展成为一门独立而庞大的学科而本书的范围和篇幅都是有限的,因此我们的讨论将不涉及分子光谱的各种实验方法和许多具体应用,我们将首先介绍辐射理论,然后引入选择定则,在此基础上再讨论分子的转动光谱,振动光谱和振转光谱,其间在讨论分子的振动光谱时将应用群论的方法,最后将以双原子和多原子分子的电子光谱来结束这一章。

一、辐射理论

1. 与时间有关的微扰理论

过去我们所研究的微扰理论都是在与时间无关的情况下进行讨论的,但是对于辐射的吸收和发射我们就必须计算与时间有关的微扰所产生的效应。因为我们必须计算变化着的外场对某体系不同能级间跃迁速度的影响。

根据(4-160)式,包含时间的薛定谔方程为

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (15-1)$$

现在我们将哈密顿算符写成

$$H = H_0 + H' \quad (15-2)$$

其中 H_0 与时间无关,而 H' 则是与时间有关的微扰项,将(15-2)代入(15-1)式即得

$$(H_0 + H')\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (15-3)$$

未微扰的本征函数 $\Psi^{(0)}$ 满足下列方程

$$H_0\Psi^{(0)} = i\hbar \frac{\partial \Psi^{(0)}}{\partial t} \quad (15-4)$$

假定 $\Psi_n^{(0)}$ 具有下列形式

$$\Psi_n^{(0)} = \psi_n^{(0)}(q) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (15-5)$$

为了求出(15-1)式的解我们可以将 Ψ 用未被微扰的 $\Psi_n^{(0)}$ 来展开,而展开式中的系数是时间的函数,即

$$\Psi(q, t) = \sum_n a_n(t) \Psi_n^{(0)}(q, t) \quad (15-6)$$

将上式代入(15-1)式就得到

$$\sum_n a_n H_0 \Psi_n^{(0)} + \sum_n a_n H' \Psi_n^{(0)} = i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} \Psi_n^{(0)} + i\hbar \sum_n a_n \frac{\partial \Psi_n^{(0)}}{\partial t} \quad (15-7)$$

根据(15-4)式,得知上式左边的第一项和左边第二项相等,因此(15-7)式就可写成

$$\sum_n a_n H' \Psi_n^{(0)} = i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} \Psi_n^{(0)} \quad (15-8)$$

将上式两边乘上 $\Psi_m^{(0)*}$ 并对整个空间积分,即得

$$\sum_n a_n \int \Psi_m^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau = i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} \int \Psi_m^{(0)*} \Psi_n^{(0)} d\tau = i\hbar \frac{da_m}{dt}$$

即

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n \int \Psi_m^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (15-9)$$

上式给出了在微扰 H' 的影响下体系跃迁到状态 $\Psi_m^{(0)}$ 的速率。(15-9)式是一组函数 $a_n(t)$ 的联立微分方程,在特殊情况下,由这组方程就能算出这些函数,现在我们进一步研究一下(15-9)式。

设体系开始处于确定状态 $\Psi_l^{(0)}$,其中 l 具有特定的值。如果有一个微扰 H' 对这体系作用一个很短时间 t' 而 H' 在这段时间内与 t 无关,则就可假定这些方程的右边只有项 $a_l(t)$ 是需要保留的,而其它的项都等于零。

所以令 $m=l$,而且当 $n \neq l$ 时, $a_n=0$,则(15-9)式就化为

$$\frac{da_l(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} a_l(t) H'_{ll} \quad (15-10)$$

其中 $H'_{ll} = \int \psi_l^{(0)*} H' \psi_l^{(0)} d\tau$,将(15-10)式进行积分就得到

$$a_l(t) = e^{-iH'_{ll}t/\hbar} \quad 0 \leq t \leq t' \quad (15-11)$$

上式为受微扰作用的时间内系数 a_l 的变化方程。在这段时间内根据(15-5)式可得略去 $m \neq l$ 项时的波函数为

$$a_l(t) \Psi_l^{(0)} = \psi_l^{(0)} e^{-i(E_l + H'_{ll})t/\hbar} \quad (15-12)$$

从上式可以看出,与时间有关的因子包含了由一级微扰理论给出的一级能量 $E_l + H'_{ll}$,因此(15-12)式说明了两种微扰理论的联系。

我们再来考虑(15-9)式中 $m \neq l$ 时,其它的微分方程,若用 $a_l(0)=1$ 来代替初态的 a_n ,并略去所有其它的 a_n ,我们就得到近似的方程组为

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \Psi_m^{(0)*} H' \Psi_l^{(0)} d\tau$$

上式又可改写成

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{ml} e^{-i(E_l + H'_{ll})t/\hbar} \quad 0 \leq t \leq t' \quad m \neq l \quad (15-13)$$

其中 $H'_{ml} = \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_l^{(0)} d\tau$,并与 t 无关,因为我们已经假定 H' 在 $0 \leq t \leq t'$ 的时间内是与 t 无

关的, 根据(15-13)式可以求得 a_m , 因为

$$da_m(t') = -\frac{i}{\hbar} H'_{ml} \int_0^{t'} e^{-i(E_l - E_m)t/\hbar} dt \quad (15-14)$$

所以

$$a_m(t') = H'_{ml} \frac{1 - e^{i(E_m - E_l)t'}}{E_m - E_l}, \quad m \neq l \quad (15-15)$$

上式中下标 l 是指初态而 m 则是指其它态如果时间 t' 小于 $\hbar/(E_m - E_l)$ 即 $\hbar > (E_m - E_l)t'$ 上式就可写成

$$a_m(t') = -\frac{i}{\hbar} H'_{ml} t' \quad (15-16)$$

因此在时间 t' 时, 体系的波函数近似地可以表示成

$$\Psi(t') = a_l(t') \Psi_l^{(0)} + \sum_m a_m(t') \Psi_m^{(0)} \quad (15-17)$$

上式中第一项表示在 $t=0$ 时体系的波函数第二项中的求和号上的一撇表示在求和时要除去 $m=l$ 这一项。(15-17)式中的 a_l 近于 1 而 a_m 则都很小。根据第四章量子力学假定 II 得知, 如我们对体系的定态进行测量(例如测定它们的能量)就会发现体系处于第 m 个定态的概率为 $a_m^* a_m$, (15-16)式表明, 如果时间 t' 很小, 则找到体系由原来的状态 l 过渡到定态 m 的跃迁概率为

$$a_m^* a_m = \frac{1}{\hbar^2} H'_{ml}^* H'_{ml} t'^2 \quad (15-18)$$

2. 爱因斯坦吸收和发射系数

经典电磁理论告诉我们, 受到加速的荷电质点组要发射辐射能而温度为 T 的辐射槽却要吸收辐射能。从经典理论可以得出吸收率和发射率的表示式, 但我们将根据爱因斯坦⁽¹⁾提出的理论来推导出自发发射系数和诱导发射系数。

对于从能量态 E_n 到能量态 E_m ($E_m > E_n$) 的一个跃迁的吸收强度可以定义为每单位时间内从 1 厘米² 横截面的入射光所吸收的能量。若 ω_{mn} 是各向同性和非偏振的入射光的波数, 而 $\omega = \frac{\nu_{mn}}{c}$, 则 $\rho(\omega)$ 就是入射光的辐射密度, 即 $\rho(\omega)d\omega$ 是波数为 ω 时在 $d\omega$ 范围内每单位体积的能量。所以吸收强度 $I_{\text{吸收}}$ 可以写为

$$I_{\text{吸收}} = \rho(\omega) N_n B_{nm} \hbar c \omega \Delta l \quad (15-19)$$

其中 N_n 是初态的每厘米³ 的分子或原子数, B_{nm} 是由原子或分子的特性所决定的爱因斯坦吸收系数, Δl 是用厘米表示的物质层(假定较薄)的厚度, 而 $\rho(\omega)$ 则是以尔格·厘米⁻² 来表示的每波数间隔的辐射能量。其它 \hbar , c 和 ω 的意义则不必多述。乘积 $N_n B_{nm} \rho(\omega)$ 表示在每秒内每厘米³ 中被吸收的光子数或跃迁数。 $I_{\text{吸收}}$ 的单位为尔格·厘米⁻² 秒⁻¹, 而吸收系数 B_{nm} 的单位为秒克⁻¹。

跃迁是辐射的电磁场和原子或分子场间的相互作用的结果, 如果原子或分子被激发, 则它将与辐射的电磁场相互作用并向电磁场释放能量, 这就是受激发射。假定对于这一受激发射的爱因斯坦发射系数与吸收系数相同则就有

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (15-20)$$

然而, 受激原子或分子即使在外磁场不存在的情况下也要发射辐射, 因此我们就引入了自发发射系数 A_{mn} , 自发发射的强度可定义为在无外电磁场的情况下由发射源在每秒内发射出的光子数, 若 N_m 是发射源中的受激的分子数, 则

$$I_{\text{发射}} = N_m A_{mn} h c \omega \quad (15-21)$$

$I_{\text{发射}}$ 是尔格秒⁻¹而 A_{mn} 是秒⁻¹, 我们将看到 A_{mn} 和 B_{mn} 的比可以很容易地加以计算, 其比例因子包含着 ω , 因此, 这两类发射的相对贡献将随光谱的范围而有很大的变化。根据狄拉克辐射理论⁽²⁾, 这两种现象并无根本的不同。

对于一个给定的跃迁, 其 A_{mn} 和 B_{mn} 的值是与原子和分子内在的性质有关, 而与体系是否处于热平衡无关。因此当热平衡建立时, 就可应用马克斯威尔-波尔兹曼分布定律, 从而可以计算两种发射系数的比例。由于平衡时从 n 态跃迁到 m 态的分子数为

$$N_n B_{nm} \rho(\omega)$$

而从 m 态跃迁到 n 态时的分子数为

$$N_m \{A_{mn} + B_{mn} \rho(\omega)\}$$

即

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{B_{nm} \rho(\omega)}{A_{mn} + B_{mn} \rho(\omega)} \quad (15-22)$$

根据分布定律就得到

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{e^{-E_m/kT}}{e^{-E_n/kT}} = e^{-(E_m - E_n)/kT} = e^{-h c \omega / kT} \quad (15-23)$$

显然(15-23)和(15-22)式的左边是相等的, 因此

$$e^{-h c \omega / kT} = \frac{B_{nm} \rho(\omega)}{A_{mn} + B_{mn} \rho(\omega)} \quad (15-24)$$

所以辐射密度 $\rho(\omega)$ 可以表示为

$$\rho(\omega) = \frac{A_{mn} / B_{mn}}{e^{h c \omega / kT} - 1} \quad (15-25)$$

现在我们来研究一下普朗克的黑体辐射公式(见(3-12)式):

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (15-26)$$

其中 E_ν 可以化成 $\rho(\omega)$, 只要令 $h\nu = hc\omega$ 就可得到

$$\rho(\omega) d\omega = 8\pi h c \omega^3 \frac{1}{e^{h c \omega / kT} - 1} d\omega \quad (15-27)$$

将(15-27)和(15-25)式对比, 立刻就有

$$A_{mn} = 8\pi h c \omega^3 B_{mn} \quad (15-28)$$

3. 跃迁矩

我们在前面讨论与时间有关的微扰理论时, 曾经讲到可以把辐射的吸收和发射当作是微扰来处理, 为此我们必须找出微扰项 H' 的表示式。

因为偶极矩的 x 方向分量可以写作(参阅(13-85)式)

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i \quad (15-29)$$

这个量在微扰影响下是要改变的,但是可以认为瞬时偶极和电磁场在 x 方向强度的分量的乘积是 H' 的一种很好的表示形式即

$$H'(t) = E_x(\omega, t) \sum_i q x_i = E_x(\omega, t) \mu_x \quad (15-30)$$

因为偶极矩是 x_i 的函数,因此对于态 K 的期望值为

$$\langle \mu_x \rangle_{KK} = \int \psi_K^* \mu_x \psi_K d\tau \quad (15-31)$$

因为电磁辐射与体系的作用就是一个振荡电磁场与体系瞬时偶极矩相互作用的结果,由于场

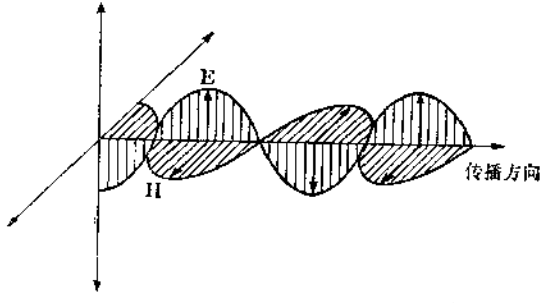


图 15-1 在平面偏振电磁波中振动着的
电场矢量 \mathbf{E} 和磁场矢量 \mathbf{H}

强振荡在时间和空间上都是呈周期性的,因此我们可以假定在整个体系所占空间内它是一个常数。这个假定是一个很好的近似,因为分子的大小的数量级是几个埃而紫外和可见光的波长却是几千个埃。

对于一个辐射的电磁场可以用二个互相垂直着的电场矢量 \mathbf{E} 和磁场矢量 \mathbf{H} 来表示它们都垂直于波的传播方向(见图 15-1) 必须指出,我们这里所指的实际上只是平面偏

振光的情况,如果是非偏振光,电场(或磁场)矢量就并不限于一个平面。若 \mathbf{E} 用静电单位, \mathbf{H} 用电磁单位,则它们的大小就相等,根据马克思威尔方程则辐射场的能量密度为

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{1}{8\pi} (\bar{E}^2 + \bar{H}^2) = \frac{E_0^2}{4\pi} \quad (15-32)$$

其中 \bar{E}^2 和 \bar{H}^2 表示电场强度和磁场强度的平方平均值。在电磁场和电子的相互作用中大部分的贡献来自于电场,而磁场对电子的作用通常可以忽略。因为电场作用在一个电荷为 e 的粒子上的力为 $e\mathbf{E}$, 磁场作用在同一个粒子上的力为 $ev\mathbf{H}/c$, 其中 v 是质点的速度, c 是光速,因为对于一切原子或分子体系, $v \ll c$, 所以磁场的作用力远小于电场的作用力,对于电场矢量 x 方向的分量可以写为

$$\mathbf{E}_x(\omega, t) = 2\mathbf{E}_x^{(0)}(\omega) \cos 2\pi\omega t \quad (15-33)$$

其中 $2\mathbf{E}_x^{(0)}$ 是 $\mathbf{E}_x(\omega, t)$ 的振幅,因为

$$\cos \omega t = \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (15-34)$$

对(15-33)式应用上述公式就得到

$$\mathbf{E}_x(\omega, t) = \mathbf{E}_x^{(0)}(\omega) (e^{2\pi i\omega t} + e^{-2\pi i\omega t}) \quad (15-35)$$

因为

$$\frac{1}{3} \bar{E}^2(\omega) = \bar{E}_x^2(\omega) = \bar{E}_y^2(\omega) = \bar{E}_z^2(\omega) \quad (15-36)$$

所以(15-32)式可以写为

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi} (\bar{E}_x^2(\omega) + \bar{E}_y^2(\omega) + \bar{E}_z^2(\omega)) = \frac{3}{4} \bar{E}_x^2(\omega) = \frac{6}{4\pi} \bar{E}_x^{(0)2} \quad (15-37)$$

现在将(15-35)式代入(15-36)式然后代入 H'_{mn} 即得

$$\int \Psi_m^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau = \mathbf{E}_x^{(0)}(\omega) \int \Psi_m^{(0)*} \mu_x \Psi_n^{(0)} (e^{2\pi i c \omega t} + e^{-2\pi i c \omega t}) d\tau \quad (15-38)$$

若将(15-13)式中的下标 l 处改成 n , 即得运用于初态为 n 的方程组

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} H'_{mn} e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} \quad (15-39)$$

将(15-38)式代入(15-39)式, 并应用(15-5)式就得到

$$\frac{da_m(t)}{dt} = -(\mu_x)_{mn} \mathbf{E}_x^{(0)}(\omega) \frac{i}{\hbar} [e^{2\pi i (E_m/\hbar - E_n/\hbar + c\omega)t} + e^{2\pi i (E_m/\hbar - E_n/\hbar - c\omega)t}] \quad (15-40)$$

其中

$$(\mu_x)_{mn} = \int \Psi_m^{(0)*} \mu_x \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (15-41)$$

将(15-40)式积分, 就得到

$$a_m(t) = (\mu_x)_{mn} \mathbf{E}_x^{(0)}(\omega) \left[\frac{1 - e^{2\pi i (E_m/\hbar - E_n/\hbar + c\omega)t}}{E_m - E_n + \hbar c\omega} + \frac{1 - e^{2\pi i (E_m/\hbar - E_n/\hbar - c\omega)t}}{E_m - E_n - \hbar c\omega} \right] \quad (15-42)$$

积分时, 可以这样选择积分常数, 即当 $t=0$ 时, $a_m(t)=0$, 这样就可与以前的假定一致起来, (15-42)式括号中的分子中的 1 就是在如此选择积分常数的情况下引进的。

因为 $a_m^* a_m$ 是从 n 态跃迁到 m 态的概率, 因此我们必须知道在什么情况下(15-42)式才不等于零, (15-42)式中括号中的二个分式的变化只能从 0 到 2, (因为其中的指数与正弦或余弦的函数是等同的, 所以其变化范围从 0 到 1), 而 $(\mu_x)_{mn} \mathbf{E}_x^{(0)}(\omega)$ 在单一频率时通常是很小的, 因此只有当分式中的分母等于(或接近于)零时, 分式才有意义, 因此在辐射的吸收($E_m > E_n$)中我们可以忽略掉第一个分式, 因为这时 $(E_m - E_n) \uparrow \hbar c\omega$ 有相同的符号, 因此分母远远大于零, 所以只需考虑第二个分式, 由于符合波尔条件时, 也就是 $\hbar c\omega$ 近似地等于 $E_m - E_n$ 或 $\hbar c\omega = E_m - E_n$ 时, 此分式的分母为零, 即 $E_m - E_n - \hbar c\omega = 0$, 同样对于辐射的发射则第二个分式可以忽略而只需考虑第一个分式, 因为当 $E_n - E_m = \hbar c\omega$ 时此分式的分母就等于零, 即

$$E_m - E_n + \hbar c\omega = 0$$

因此当我们考虑辐射的吸收时, 就可略去(15-42)式中的第一项然后稍加整理并应用公式 $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$, 就得到

$$a_m^*(t) a_m(t) = 4(\mu_x)_{mn}^2 E_x^{(0)2}(\omega) \frac{\sin^2 \pi t \left(\frac{E_m}{\hbar} - \frac{E_n}{\hbar} - c\omega \right)}{(E_m - E_n - \hbar c\omega)^2} \quad (15-43)$$

可是上式只考虑了由单一频率所作的贡献, 实际上我们是要处理一段频率范围, 而不同频率的光的作用是相加的, 因此只要将(15-43)式积分。虽然被积函数只是在一段频率范围即 ν 接近于 ν_{mn} 的区域内才有贡献, 但因为被积函数在其它区域的值是非常小, 因此可将(14-43)式的积分极限取作 $-\infty$ 和 $+\infty$, 即得

$$a_m^*(t) a_m(t) = 4(\mu_x)_{mn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} [E_x^{(0)}(\omega)]^2 \frac{\sin^2 \pi t \left(\frac{E_m}{\hbar} - \frac{E_n}{\hbar} - c\omega \right)}{(E_m - E_n - \hbar c\omega)^2} d\omega \quad (15-44)$$

对上式进行积分时, 可以在一个小的频率范围内的把 $\mathbf{E}_x^{(0)}(\omega)$ 当作常数来处理。应用下列定积分公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi \quad (15-45)$$

我们就得到

$$a_m^*(t) a_m(t) = \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} (\mu_x)_{mn}^2 E_x^{(0)2}(\omega) t \quad (15-46)$$

上式是根据与时间有关的微扰理论推得的结果。根据辐射理论跃迁发生的速率通常表示为

$$\frac{d|a_m|^2}{dt} = B_{mn} \rho(\omega) d\omega$$

即

$$a_m^*(t) a_m(t) = B_{mn} \rho(\omega) d\omega t \quad (15-47)$$

将(15-37)式代入上式即得

$$a_m^* a_m = B_{mn} \frac{6}{4\pi} E_x^{(0)2} t \quad (15-48)$$

根据(15-48)与(15-46)式就可得到

$$\frac{4\pi^2}{\hbar^2 c} (\mu_x)_{mn}^2 E_x^{(0)2}(\omega) t = B_{mn} \frac{6}{4\pi} E_x^{(0)2}(\omega) t \quad (15-49)$$

因此

$$B_{mn} = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2 c} (\mu_x)_{mn}^2 \quad (15-50)$$

将上式推广到 x 、 y 、 z 三个方向就有

$$B_{mn} = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2 c} [(\mu_x)_{mn}^2 + (\mu_y)_{mn}^2 + (\mu_z)_{mn}^2] = \frac{8\pi^2}{3\hbar^2 c} (\mu)_{mn}^2 \quad (15-51)$$

应用(15-28)式就可求得自发发射系数

$$A_{mn} = 8\pi \hbar c \omega^3 B_{mn} = \frac{64\pi^4 \omega^3}{3\hbar} [(\mu_x)_{mn}^2 + (\mu_y)_{mn}^2 + (\mu_z)_{mn}^2] = \frac{64\pi^4 \omega^3}{3\hbar} (\mu)_{mn}^2 \quad (15-52)$$

(15-51)和(15-52)式的核心部分为

$$(\mu)_{mn} = \int \psi_m^* \sum_i q_i r_i \psi_n d\tau \quad (15-53)$$

通常称 $(\mu)_{mn}$ 为跃迁矩, 如果它在这三个方向的分量 $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ 和 $(\mu_z)_{mn}$ 都等于零, 则此跃迁即为禁戒跃迁, 其强度则等于零。若至少有一个分量不等于零则此跃迁即为容许跃迁。如果只有 x 分量不等于零则此跃迁就称为按 x 轴进行偏振, 如果 x 和 y 分量都不等于零则称此跃迁在 xy 平面上偏振。

4. 偶极强度和振子强度

我们现在引入二个在处理分子光谱的谱带强度时常用的量。

(1) 偶极强度

通常将跃迁矩表示式中电子的电荷写在积分号外面, 即

$$(\mu_x)_{mn} = e \int \psi_m^* \sum_i z_i x_i \psi_n d\tau = e (Q_x)_{mn} \quad (15-54)$$

显然

$$Q_{mn}^2 = (Q_x)_{mn}^2 + (Q_y)_{mn}^2 + (Q_z)_{mn}^2 \quad (15-55)$$

直到目前为止我们都是讨论的非简并态能级之间的跃迁。如果能级都是简并态的情况在(15-54)和(15-55)式就要改写为

$$B_{mn} = \frac{8\pi^2}{3h^2c} \frac{\sum (\mu^{n'm'})_{mn}^2}{g_n} \quad (15-56)$$

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4\omega^3}{3h} \frac{\sum (\mu^{n'm'})_{mn}^2}{g_m} \quad (15-57)$$

其中 g_n 和 g_m 相应于原始的 n 和 m 态的简并度, 而 n' 和 m' 则标明属于简并能级 n 和 m 的不同支能级。求和是对所有可能支能级间的组合进行的, 如果我们假定所有的 $\mu^{n'm'}$ 都相等, 并且假定 G 为终态时的简并度当非简并态时 $G=1$, 二重简并时 $G=2$ 以此类推, 则

$$B_{mn} = \frac{8\pi^2}{3h^2c} G(\mu)_{mn}^2 \quad (15-58)$$

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4\omega^3}{3h} G(\mu)_{mn}^2 \quad (15-59)$$

现在我们定义量

$$D_{mn} = GQ_{mn}^2 \quad (15-60)$$

为偶极强度, 它的单位为 cm^2 , 它和爱因斯坦系数的关系为

$$B_{mn} = \frac{8\pi^2 e^2}{3h^2c} D_{mn} = 14.50 \times 10^{24} D_{mn} \quad (15-61)$$

和

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4\omega^3 e^2}{3h} D_{mn} = 7.24 \cdot 10^{13} \omega^3 D_{mn} \quad (15-62)$$

从(15-19)式得知每单位体积的吸收强度为

$$I'_{mn} = N_n B_{nm} \rho(\omega) h c \omega \quad (15-63)$$

在上式中 N_n 和 $\rho(\omega)$ 都是外加因子, 由实验条件所决定而 B_{nm} 和 ω_{nm} 是由分子的特性所决定的。将(15-58)式代入(15-63)式就得到

$$I'_{mn} = N_n \frac{8\pi^2}{3h^2c} G(\mu)_{nm}^2 \rho(\omega) h c \omega \quad (15-64)$$

或者根据(15-61)式写成

$$I'_{mn} = N_n \frac{8\pi^2 e^2}{3h^2c} D_{nm} \rho(\omega) h c \omega \quad (15-65)$$

(2) 振子强度

在经典电磁理论中吸收强度为

$$I'_{mn} = N_n \pi f \frac{e^2}{mc} \rho(\omega) \quad (15-66)$$

其中 m 是电子的质量, f 就是振子强度, 一个电子可以认为是一个具有特征频率的振子, 它将在与它具有相同频率的电磁波的作用下被激发, 若是三维谐振子则(15-66)式中的 f 就等于 1^{〔注〕}, 若是一维谐振子 f 就等于 1/3, 二维谐振子 f 就等于 2/3。如果在一个原子或分子中的电子数多于 1 时, 就可将体系当作耦合振子, 在(15-66)式中的 f , 可以用作来决定那些由于其振动而产生一定谱线或谱带的电子的有效数, 对于一个给定体系的所有谱带的 f 值之和就等于体系的电子数。

在经典电磁理论中显然是没有考虑光和原子或分子的作用。如果将(15-64)和(15-66)式

〔注〕许多电子吸收光谱的 f 值都近于 1。

比较一下即得

$$f \frac{\pi e^2}{mc} = \frac{8\pi^3 \omega}{3h} G \mu_{nm}^2 \quad (15-67)$$

因此

$$f = \frac{8\pi^3 \omega mc}{3h e^2} G \mu_{nm}^2 \quad (15-68)$$

也可以从(15-65)和(15-66)式得到

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 mc \omega}{3h} D_{nm} = 1.085 \times 10^{11} \omega D_{nm} \quad (15-69)$$

其中 f 是一个无量纲的量, D_{nm} 的单位是厘米², 但一般常将 D_{nm} 用 \AA^2 来代替厘米², 因此在(15-69)式中的 10^{11} 要改成 10^{-3} 。我们还可以将 f_{nm} 与 B_{nm} 的关系写成

$$f_{nm} = \frac{hc^2 m}{\pi e^2} \omega B_{nm} = 7.483 \times 10^{-15} \omega B_{nm} \quad (15-70)$$

5. 辐射理论与实验测得的光谱强度之间的关系

上面我们从理论上推得了 B_{nm} , A_{nm} , D_{nm} 和 f_{nm} 等表示光谱强度的一些量, 现在我们进一步把它们与实验结果联系起来。如果我们用 $\rho(\omega)d\omega$ 乘光速 c 来表示入射光 I 的强度则

$$I = c\rho(\omega)d\omega \quad (15-71)$$

就表示每秒落在每厘米²上的能量。若在(15-19)式的两边乘上 $d\omega$, 并将(15-71)式代入(15-19)式, 就得到

$$I_{\text{吸收}} d\omega = I N_n B_{nm} h\omega \Delta l \quad (15-72)$$

现在我们考虑当入射光通过一个可分为薄的物质层 Δl 的吸收层的情况, 这时 I 的一部分 ΔI_1 将被 Δl 所吸收而 ΔI_1 显然与 I 和 Δl 成正比, 即

$$\Delta I_1 = -\alpha I \Delta l \quad (15-73)$$

其中 α 是吸收系数, 它与物质层的性质有关。由于 I_1 是 I 的减弱部分, 因此(15-73)式中加上了负号。对于第二层, 这时 $(I - \Delta I_1)$ 的一部分又将被 Δl 吸收, 因此

$$\Delta I_2 = -\alpha (I - \Delta I_1) \Delta l \quad (15-74)$$

因此当入射光通过第三第四...等各层时都可用类似的公式表示, 若物质层 Δl 取作无限小, 则

$$dI = -\alpha I dl \quad (15-75)$$

所以

$$\int \frac{dI}{I} = -\int \alpha dl \quad (15-76)$$

就有

$$\ln I = -\alpha l + c \quad (15-77)$$

其中积分常数可以如此确定, 当 $l=0$ 时, $I=I_0$, 因此 $c = \ln I_0$ 代入(15-77)式即得

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha l \quad (15-78)$$

或

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (15-79)$$

其中 I 为穿透光的强度, I_0 为入射光的原始强度改成以 10 为底的对数则

$$\log \frac{I}{I_0} = -\frac{\alpha}{2.303} l = -kl \quad (15-80)$$

或

$$I = I_0 10^{-kl} \quad (15-81)$$

上式就称为朗伯脱定律，如果只有溶液中的溶质分子吸收入射光则溶质的浓度和溶液厚度将起同样的作用因此就可得到类似于(15-81)式的皮耳定律即

$$I = I_0 10^{-bc} \quad (15-82)$$

将两条定律结合在一起即得

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} \quad (15-83)$$

或

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (15-84)$$

ϵ 称为克分子消光系数(现在也有文献上称为克分子吸收率)因为 $\log_{10}(I_0/I)$ 是无量纲的, 因此 ϵ 的量纲为 $\frac{1}{ML^{-2} \times L}$ 即 $M^{-1}L^2$, 因此 ϵ 的单位是厘米²/摩尔。

我们可以应用气体和溶液时的情况来求出 α 和 ϵ 的关系, 设在 0°C 和 1 大气压时气体的浓度 $c = \frac{1}{22.41}$ 摩尔升⁻¹, 则从(15-78)和(15-84)式应用对数换底公式就得到

$$\alpha = \frac{\ln 10}{22.41} \epsilon = 0.1028 \epsilon \quad (15-85)$$

当然上式只有在溶剂不影响带的强度时才成立, 显然要完全满足这一点是不可能的, 但这不妨碍对上式的应用。

我们现在来建立理论求得的爱因斯坦吸收系数和实验测得的消光 ϵ 之间的关系因为

$$I_{\text{透射}} = I_0 - I = \Delta I \quad (15-86)$$

将(15-75)式写成

$$\Delta I = -\alpha I \Delta l \quad (15-87)$$

在上式的两边各乘以 $d\omega$ 并与(15-72)式相比较就得到

$$\alpha(\omega) d\omega = N_n B_{nm} h\omega \quad (15-88)$$

上式表示相应于某种频率时的吸收系数 B_{nm} 和 $\alpha(\omega)$ 之间的关系, 必须指出上式只是在谱带无限狭的情况下才适用, 但实际上由于各种效应(多普勒效应, 史塔克效应, 压力和溶剂效应)谱带都加宽了另外在分子中由于 n 态和 m 态都包含着系列转动和振动态也影响了谱带, 因此在与实验结果进行比较时这些都是必须要考虑到的。

因为分子中的跃迁并不是仅发生在单个频率上, 它是遍及一个频率范围的, 因此(15-88)式必须对整个频带进行积分(这里是对 ω 积分), 所以就有

$$\int \alpha(\omega) d\omega = N_n B_{nm} h \quad (15-89)$$

这就得到了 B_{nm} 与可以通过实验测定的 $\alpha(\omega)$ 之间关系式, 其中 ω 在近似计算中可取平均值, 通常取带的中心的频率, 实际工作中应用消光系数更为方便, 应用(15-61)式就可将(15-89)式写成

$$\int \alpha(\omega) d\omega = N_n \frac{8\pi^3 e^2}{3hc} D_{nm} \omega \quad (15-90)$$

$$D_{nm} = \frac{3hc}{N_n 8\pi^3 e^2 \omega} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (15-91)$$

在 0°C 和 1 大气压时 $N_n = 2.69 \times 10^{19}$ 分子/厘米³

$$D_{nm} = 3.87 \times 10^{-19} \frac{1}{\omega} \int \alpha(\omega) d\omega \text{ 厘米}^2 \quad (15-92)$$

应用 (15-85) 式就得到

$$D_{nm} = 3.98 \times 10^{-20} \frac{1}{\omega} \int \epsilon(\omega) d\omega \quad (15-93)$$

其中 $\int \epsilon(\omega) d\omega$ 称为积分消光系数可以通过实验的结果而求得。我们再将 (15-70) 式代入 (15-89) 式就得到振子强度与积分消光系数的关系因为

$$\begin{aligned} \int \alpha(\omega) d\omega &= N_n \frac{\pi e^2}{hc^2 m} f_{nm} \frac{h}{\omega} \omega \\ f_{nm} &= \frac{c^2 m}{N_n \pi e^2} \int \alpha(\omega) d\omega = 4.20 \times 10^{-8} \int \epsilon(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (15-94)$$

应用 (15-85) 式就得到

$$f_{nm} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\omega) d\omega \quad (15-95)$$

(15-89) 式和 (15-95) 式可以用来分别从理论和实验上求算 f ，从而加以比较，因此它们是应用非常广泛的两个公式。

现在我们来简单介绍一下实际工作中怎样求 $\int \epsilon(\omega) d\omega$ 的问题通常可将 ϵ 对 ω 作图 (如图

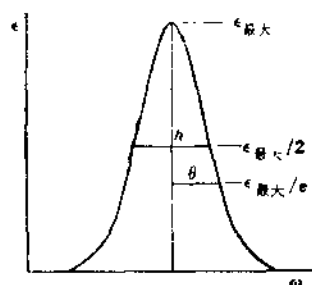


图 15-3

15-3 所示), ϵ 的单位已如上述, ω 的单位为厘米⁻¹。很早以前就应用的一种方法就是将消光系数写成高斯函数⁽³⁾ 的形式即

$$\epsilon = \epsilon_{\text{最大}} e^{-(\Delta\omega/\theta)^2} \quad (15-96)$$

上式中 $\epsilon_{\text{最大}}$ 是克分子消光系数的最大值 (即峰值), $\Delta\omega$ 是 $\epsilon_{\text{最大}}$ 处所相应的波数和在曲线上某一给定 ϵ 处所相应的波数之间的差, 而 θ 是一个宽度参数, 它等于 $\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{最大}}}{e}$ 时的 $\Delta\omega$ (见图 15-3)

实际计算中应用 h 更为方便, h 称为半宽度 (见图 15-3) 它是当 $\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{最大}}}{2}$ 时 $\Delta\omega$ 的 2 倍。将 (15-96) 式代入 $\int \epsilon(\omega) d\omega$ 以求算曲线下的面积就得到

$$A = \int \epsilon(\omega) d\omega = \epsilon_{\text{最大}} \int e^{-(\Delta\omega/\theta)^2} d\omega = \epsilon_{\text{最大}} \sqrt{\pi} \theta \quad (15-97)$$

其中应用了公式

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (15-98)$$

因为 $h = 2 \sqrt{\ln 2} \theta = 1.6651\theta$ (这可以将 (15-96) 式应用于 $\epsilon_{\text{最大}}/2$ 及 $\epsilon_{\text{最大}}/e$ 的情况而求得) 所以

$$A = \epsilon_{\text{最大}}(1.0645)h \quad (15-99)$$

6. 激发态的平均寿命

如果一个分子或原子是处于激发态, 则当外场不存在时, 经过一段时间它就发射出一个光子而

$$T = \frac{1}{A_{mn}} \quad (15-100)$$

就称为激发态 m 的平均寿命。实际上就是受激分子或原子的平均存在时间假定可能跃迁的较低能量态有 1 个以上, 则就要对所有可能跃迁的较低能级求和所以

$$T = \frac{1}{\sum_n A_{mn}} \quad (15-101)$$

上述受激发射的情况和化学动力学中的放射性衰变或一级反应非常相似。每单位时间发射出一个光子的原子或分子的数目是正比于受激的分子数目, 因此

$$-\frac{dN}{dt} = kN \quad (15-102)$$

我们也可写作

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{N} &= k dt \\ -\int \frac{dN}{N} &= \int k dt \\ -\ln N &= kt + c \end{aligned} \quad (15-103)$$

当 $t=0$, $c = -\ln N_0$ 因而

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt$$

或者

$$N = N_0 e^{-kt} \quad (15-104)$$

若 $k = 1/t = 1/\bar{T}$ 则

$$N = \frac{N_0}{e}$$

在激发态的情况中 A_{mn} 相当于 k 即

$$k \equiv A_{mn}$$

由此可见平均寿命为激发态分子数因发射出光子而减少到只剩下原来分子数的 $1/e$ 时所需的时间。

7. 有关爱因斯坦吸收系数, 偶极强度, 振子强度和平均寿命的计算实例

例 1 设有一个强的吸收带其 $\epsilon_{\text{最大}} = 100000$ 厘米²/摩尔, 而最大值处是在 40000 cm^{-1} (2500 \AA), 其半宽度 $h = 5000 \text{ cm}^{-1}$ 试计算 f_{nm} , D_{nm} , B_{nm} , A_{mn} 和 \bar{T} 。

解: 根据高斯曲线近似, 应用 (15-97) 就得到

$$A = \int \epsilon(\omega) d\omega = \epsilon_{\text{最大}}(1.0645)h = 10^5 \times 5000 \times 1.0645 = 5.32 \times 10^8 \text{ 升摩尔}^{-1} \text{ 厘米}^{-1}$$

假定初态和终态都是非简并的, 则从 (15-95) 式就可求得

$$f_{nm} = 4.32 \times 10^{-9} \times 5.32 \times 10^8 = 2.30$$

这样高的振子强度是不大遇到的。这一跃迁的偶极强度为

$$D_{nm} = 3.98 \times 10^{-20} \times 0.25 \times 10^{-4} \times 5.32 \times 10^8 = 5.29 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 = 5.29 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$$

我们还可以从根据(15-69)式来计算振子强度以核对上述 f_{nm} 的计算结果

$$f_{nm} = 1.085 \times 10^{11} \omega D_{nm} = 1.085 \times 10^{11} \times 4 \times 10^4 \times 5.29 \times 10^{-16} = 2.30$$

从(15-61)和(15-62)式就可求得

$$B_{nm} = 14.50 \times 10^{24} \times 5.29 \times 10^{-16} = 7.671 \times 10^9 \text{ 秒克}^{-1}$$

$$A_{mn} = 7.24 \times 10^{10} \times 64 \times 10^{12} \times 5.29 \times 10^{-16} = 2.45 \times 10^9 \text{ 秒}^{-1}$$

激发态的平均寿命为

$$\bar{T} = \frac{1}{A_{mn}} = 0.41 \times 10^{-9} \text{ 秒}$$

例2 设有一个吸收带其 $\epsilon_{\text{max}} = 10 \text{ 厘米}^2/\text{摩尔}$ 而最大值处是 20000 厘米^{-1} (5000 \AA) 其半宽度 $h = 100 \text{ cm}^{-1}$, 试计算 f_{nm} , D_{nm} , B_{nm} , A_{mn} 和 \bar{T} 。

解: $A = \int \epsilon(\omega) d\omega = 10 \times 1.0645 \times 100 = 1.06 \times 10^{-3} \text{ 升摩尔}^{-1} \text{ 厘米}^{-1}$

$$f_{nm} = 4.32 \times 10^{-9} \times 1.06 \times 10^3 = 4.58 \times 10^{-6}$$

$$D_{nm} = 3.98 \times 10^{-20} \times 0.5 \times 10^{-4} \times 1.06 \times 10^3 = 2.11 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 = 2.11 \times 10^{-5} \text{ \AA}^2$$

以(15-69)式来核对上述 f_{nm} 的计算结果则得

$$f_{nm} = 1.085 \times 10^{11} \omega D_{nm} = 1.085 \times 10^{11} \times 2 \times 10^4 \times 2.11 \times 10^{-21} = 4.58 \times 10^{-6}$$

$$B_{nm} = 14.50 \times 10^{24} \times 2.11 \times 10^{-21} = 3.06 \times 10^4 \text{ 秒克}^{-1}$$

$$A_{mn} = 7.24 \times 10^{10} \times 8 \times 10^{12} \times 2.11 \times 10^{-21} = 1.22 \times 10^3 \text{ 秒}^{-1}$$

$$\bar{T} = 0.82 \times 10^{-3} \text{ 秒}$$

这一谱带是很弱的, 然而许多有颜色的络离子, 如 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 等以及一些染料都属这类谱带。

二、选择定则

在上一节的讨论中我们看到光谱强度正比于跃迁矩的平方值。从(15-51)和(15-52)式得知 $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$, $(\mu_z)_{mn}$ 三者不能同时等于零, 否则相应于 n 态到 m 态的跃迁就不可能进行, 因此只有那些使这三个量不等于零的跃迁才是容许的, 上述三个量不同时等于零的条件就称为选择定则, 对于不同类型的原子和分子的各种类型的光谱都有不同的选择定则, 在这里我们将只讨论其中比较重要的一部分。

1. 原子光谱的选择定则

(1) 氢原子光谱的选择定则 在第三章中曾讨论过氢原子的光谱, 我们得知当原子在 m 和 n 态之间进行跃迁时就放出或吸收辐射, 但是在量子力学诞生以前, 只能从经验上总结出选择定则(即那些能级或谱项间的跃迁是允许的), 现在我们就来推导出氢原子的选择定则。实际上我们将导出电子在有心力场中运动时状态之间的选择定则。

在有心力场中电子的波函数为

$$\psi_{n, l, m}(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (15-105)$$

为了讨论方便起见我们在上式中略去了 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 中的归一化常数。我们可应用(15-105)式来计算 $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ 和 $(\mu_z)_{mn}$, 实际上就是求出 $(Q_x)_{mn}$, $(Q_y)_{mn}$ 和 $(Q_z)_{mn}$ 不同时为零的条件也就是求出 $(x)_{mn}$, $(y)_{mn}$ 和 $(z)_{mn}$ 不同时为零的条件。先计算 $(z)_{mn}$, 设初态的量子数为 n, l, m , 终态的量子数是 n', l', m' , 由于 $z = r \cos \theta$, 因而

$$\begin{aligned}(z)_{n'l'm', nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* z \psi_{nlm} d\tau = \int \psi_{n'l'm'}^* r \cos \theta \psi_{nlm} d\tau \\ &= \int_0^\infty R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi\end{aligned}\quad (15-106)$$

上式最后一个对 ϕ 的积分很容易求得, 因为

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi = \begin{cases} 0 & m' \neq m \\ 2\pi & m' = m \end{cases} \quad (15-107)$$

由(15-107)式得知若 $m' \neq m$ 则(15-106)式的最后一个积分等于零, 于是全部积分等于零, 若 $m' = m$ 则必须求出(15-106)式中对 θ 的积分不为零的条件, 根据(6-148)式, 可得

$$\cos \theta P_l^m(\cos \theta) = \frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^m(\cos \theta) + \frac{l-|m|+1}{2l+1} P_{l+1}^m(\cos \theta) \quad (15-108)$$

把上式中 $\cos \theta$ 换成 x 就可将(15-106)式的第二个积分(即对 θ 的积分)写作

$$\begin{aligned}& \int_0^\pi P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= - \int_{-1}^1 P_{l'}^{m'}(x) \left\{ \frac{l+|m|}{2l+1} P_{l-1}^m(x) + \frac{l-|m|+1}{2l+1} P_{l+1}^m(x) \right\} dx \\ &= - \frac{l+|m|}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m'}(x) P_{l-1}^m(x) dx - \frac{l-|m|+1}{2l+1} \\ &\quad \times \int_{-1}^1 P_{l'}^{m'}(x) P_{l+1}^m(x) dx\end{aligned}\quad (15-109)$$

应用联属勒让德函数的正交性(参阅(6-160)式)就可知道只有当 $l' = l \pm 1$ 时, 积分(15-108)式才不等于零, 因此 $(z)_{n'l'm', nlm}$ 不为零的条件是

$$m' = m \quad l' = l \pm 1 \quad (15-110)$$

现在再来求 $(x)_{n'l'm', nlm}$ 和 $(y)_{n'l'm', nlm}$, 对于上述两个矩阵元的讨论可以换成 $(x \pm iy)_{n'l'm', nlm}$ 的讨论, 因为 x 和 y 的矩阵元不同时为零的条件和 $(x + iy)_{n'l'm', nlm}$ 和 $(x - iy)_{n'l'm', nlm}$ 不同时为零的条件是相同的, 由于

$$x \pm iy = \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (15-111)$$

所以

$$\begin{aligned}(x + iy)_{n'l'm', nlm} &= \int \psi_{n'l'm'}^* (x + iy) \psi_{nlm} d\tau \\ &= \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_0^\pi P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \sin^2 \theta d\theta \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\phi} d\phi\end{aligned}\quad (15-112)$$

$$\begin{aligned}
(x-iy)_{n'l'm',nlm} &= \int \psi_{n'l'm}^*(x-iy) \psi_{n'l'm',nlm} d\tau \\
&= \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r) R_{nl}(r) r^3 dr \int_0^\pi P_l^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta) \sin^2\theta d\theta \\
&\quad \times \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi
\end{aligned} \quad (15-113)$$

上述两式中的最后一个对 ϕ 的积分,前者仅当 $m'=m+1$, 后者仅当 $m'=m-1$ 时,才不为零,根据(6-151)式得知

$$\begin{aligned}
\sin\theta P_l^{|m'|}(\cos\theta) &= \frac{(l+|m|)(l+|m|-1)}{2l+1} P_{l-1}^{|m|}(\cos\theta) \\
&\quad - \frac{(l-|m|+1)(l-|m|+2)}{2l+1} P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta)
\end{aligned} \quad (15-114)$$

将(15-114)式代入(15-112)和(15-113)式就得到其中 θ 部分的积分为

$$\begin{aligned}
&\int_0^\pi P_l^{|m'|}(\cos\theta) P_l^{|m|}(\cos\theta) \sin^2\theta d\theta \\
&= \frac{1}{2l+1} \left\{ (l+|m|)(l+|m|-1) \int_{-1}^1 P_l^{|m|}(x) P_{l-1}^{|m|}(x) dx \right. \\
&\quad \left. - (l-|m|+1)(l-|m|+2) \int_{-1}^1 P_l^{|m|}(x) P_{l+1}^{|m|}(x) dx \right\}
\end{aligned} \quad (15-115)$$

根据联属勒让德函数的正交性得知 $l'-l \neq \pm 1$, 否则 θ 部分的积分将为零。因此 $(x \pm iy)_{n'l'm',nlm}$ 不同为零的条件为

$$m' = m \pm 1 \quad l' = l \pm 1 \quad (15-116)$$

因此跃迁矩 $(r)_{n'l'm',nlm}$ 不为零的条件为

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \quad \Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \quad (15-117)$$

这就是氢原子类氢离子光谱的选择定则,也就是电子在有心力场中运动时其角量子数 l 和磁量子数 m 的改变所应遵守的规则。

(2) 其它原子的选择定则 对于多电子原子,我们可以应用对称性来进行讨论,因为一个原子在它的核处都有一个对称中心,所有电子的坐标,当进行 $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$ 的变换时原子都将不变,而波函数对此变换则可能为偶函数或奇函数,若在(15-53)式中 ψ_n 和 ψ_m 具有相同的对称性则(15-53)式的被积函数是奇函数,因为 ψ_n 和 ψ_m 相同则其乘积一定为偶函数,由于 μ_{mn} 是奇函数,因此被积函数一定是奇函数,从(6-211)式得知被积函数为奇函数时,积分值将等于零,因此我们就可得到所谓拉坡脱选择定则:偶极辐射跃迁只能发生在从偶到奇态,或从奇到偶态而不能发生在两个偶态或两个奇态之间,即

$$g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow g, \quad g \leftrightarrow u, \quad u \leftrightarrow u$$

其中 g 表示偶态, u 表示奇态, \leftrightarrow 表示禁戒跃迁, \longleftrightarrow 表示容许跃迁,以前讲过氢原子波函数中的 s, d, g 等态($l=0, 2, 4$)都是偶态,而 p, f, h 等态都是奇态,因为一个多电子原子其波函数可以写成单电子轨道的乘积所以总的波函数是偶或奇函数可以由电子所占各个轨道的 l 值之和 $\sum l_i$ 是偶数还是奇数来决定,例如铁原子的组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 的波函数是偶

函数, 而另一个组态 $1s^2 2s^2 2p^0 3s^2 3p^0 4s^2 3d^5 4p$ 波函数就是奇函数, 因此根据拉坡脱定则这两个态之间的跃迁是容许的。除上述规则以外, 多电子原子的选择定则尚有下列几点:

- I. $\Delta J = 0, \pm 1$; (不包括 $J = 0 \leftrightarrow J = 0$)
- II. $\Delta M_J = 0, \pm 1$; (若 $\Delta J = 0$ 则应除去 $M_J = 0 \leftrightarrow M_J = 0$)
- III. $\Delta L = 0, \pm 1$; (对于只有一个电子情况则 $\Delta L = \pm 1$)
- IV. $\Delta S = 0$;
- V. $\Delta \ell = \pm 1$; (对于原子中的每个电子而言其 $\Delta \ell$ 只能是 ± 1)

规则 1 对于任何类型的耦合都适合, 即不管是 $L-S$ 耦合还是 $j-j$ 耦合, 规则 2 只是当原子在外场存在情况下适用否则给定的一个 J 值的任何 M_J 值的能量都将是相同的规则 3 和 4 只能应用于罗素-桑德斯耦合, 因为只有这种耦合才给出 L 和 S 的值。规则 4 说明总自旋量子数在跃迁中是不改变的, 规则 5 说明虽然对于总角量子数来说是符合规定的, 但其中每个电子的角量子数改变必须符合 $\Delta \ell = \pm 1$, 例如初态为 $l_1 = 1, l_2 = 3$ 和 $L = 2$ 若跃迁到 $l_1 = 3, l_2 = 3$ 和 $L = 3$ 的终态, 从 L 来看 $\Delta L = 1$ 是容许的跃迁, 但 l_1 的改变却是两个单位, 不符合 $\Delta \ell = \pm 1$, 因此这种跃迁是禁戒跃迁。现在举例说明上述选择定则的应用。

例 1 氮原子基态的组态为 $1s^2$, 其谱项为 1S_0 , 而最低激发态为 $1s2s$, 其谱项 3S_1 , 现在来考虑一下 $^1S_0 \rightarrow ^3S_1$ 是否可能, 如果单纯从 $\Delta \ell = 0, \pm 1$ 来考虑, 从单态到三重态或从三重态到单态都是可以进行跃迁的但根据 $\Delta S = 0$ 的选择定则来看则为禁戒跃迁 (尽管其它选择定则都是符合的)。

例 2 锂原子基态的组态是 $1s^2 2s$, 其谱项为 $^2S_{1/2}$ (注意: 选择定则对主量子数并无限制, 而 Δn 可以等于零), 现在来考虑 $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2, 1/2}$ 的跃迁是否可以进行, 显然它符合上述所有的选择定则, 因此这种跃迁是容许的, 它就是大家熟知的锂的红色双线, 其它碱金属也有同样的双线, 例如钠的黄色 D 线, 图 15-4 作出了钙原子的几个较低能级的容许跃迁的情况以及观察到的一些弱的禁戒跃迁的情况。

2. 双原子分子的选择定则

对于双原子分子来说它的电子波函数就不是它的总波函数 (它与原子的情况不同) 根据波恩-奥本汉近似作为一级近似我们可以把分子电子, 振动和转动波函数的乘积当作其近似的总波函数, 即

$$\psi_{\text{总}} = \psi_e \psi_v \psi_r$$

我们先来讨论适用于分子的总的波函数的选择定则。

当将组成分子的所有电子和核进行一个对于原点的倒反操作时, 其变换相当于从一个右

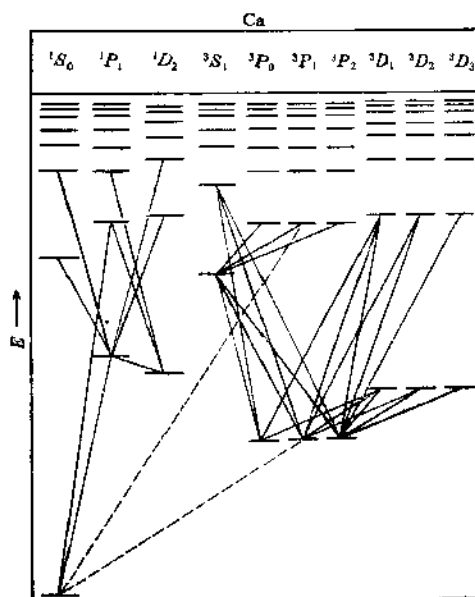


图 15-4 钙原子各个态间的跃迁。其中实线表示容许跃迁, 而虚线则表示观察到的弱的禁戒跃迁

手坐标体系变到一个左手坐标体系,在这样的变换下,哈密顿函数将不变,因此总的波函数必须仍旧不变或者仅改变其符号,实际上对于原点进行倒反等同于绕一个垂直于 z 轴的轴旋转 180° , (我们取 y 轴为此轴)再进行一次对 xz 平面的反映,令 ψ' 为经过变换后的波函数若 $\psi'=\psi$ 则称为正波函数, $\psi'=-\psi$ 则称为负波函数,这分别相当于偶函数和奇函数不过是用倒反操作来进行分类。因此和讨论原子光谱的选择定则的情况类似,我们必须考虑跃迁矩 $(\mu_x)_{mn}, (\mu_y)_{mn}, (\mu_z)_{mn}$ 同时不为零的条件,由于 x, y 和 z 在进行倒反后都改变了符号(即为奇函数)因此总波函数 ψ_m 与 ψ_n 中必须有一个是正波函数一个是负波函数,所以总的波函数必须符合的选择定则为

$$+ \leftrightarrow - \qquad + \leftrightarrow + \qquad - \leftrightarrow -$$

上述规则对于同核和异核双原子分子都是可以运用的,但对于同核双原子分子还有二条补充规则。

若将两个核交换一下,则相应于把 x_1, y_1, z_1 换成 x_2, y_2, z_2 ,显然这 will 不影响势能函数,由于总的波函数的平方将仍旧不变由此得知总波函数可以不变或改变符号,前者称为对称的波函数,后者称为对称是反对称的波函数,由于交换核并不影响偶极矩因此 ψ_m 和 ψ_n 必须相同否则跃迁矩将等于零,因此可得下列二条选择定则:

$$\text{对称} \leftrightarrow \text{对称} \qquad \text{反对称} \leftrightarrow \text{反对称} \qquad \text{对称} \leftrightarrow \text{反对称}$$

对于将核进行交换,这相当于首先将所有的粒子对原点进行倒反,然后再单独将电子对中心进行倒反,对于这一倒反电子波函数将保持或改变其符号,它将类似在原子中的偶态或奇态(g 或 u)的情况。而跃迁矩中的偶极矩分量将由于这一倒反而改变其符号,因此只有 ψ_m 不变而 ψ_n 改变符号或者 ψ_n 不变而 ψ_m 改变符号才使跃迁矩不等于零。所以就得到对于同核双原子分子或具有对称中心多原子分子的电子波函数的选择定则

$$g \leftrightarrow g \qquad u \leftrightarrow u \qquad g \leftrightarrow u$$

所以对于双原子分子总的波函数的选择定则为

(1) 正波函数只能与负波函数组合即 $g \leftrightarrow u$ 。

对于同核双原子分子则有

(2) 对称的波函数只能和对称波函数组合即对称 \leftrightarrow 对称。

(3) 反对称的波函数只能和反对称波函数组合即反对称 \leftrightarrow 反对称。

(4) 对于电子波函数必须符合的选择定则为:偶态必须与奇态组合,即 $g \leftrightarrow u$ 。

但是一定要注意在应用上述电子波函数的选择定则时还必须根据总的波函数所服从的选择定则来进行考虑,这是因为跃迁矩是根据总的波函数来计算的。因此若电子波函数符合上述选择定则时还必须进一步考虑其总的波函数是对称的还是反对称的,然后根据规则(2)和(3)来决定其是否发生跃迁,但是怎样在已知电子波函数的 g 和 u 的情况下来决定总的波函数是对称还是反对称呢?在上述讨论的两个核进行交换中,实际上相应于二次倒反因为第一次是对所有的粒子进行倒反因此将根据波函数是正还是负的性质而决定其变换结果,第二次仅为电子倒反因此将根据电子波函数是偶态还是奇态的性质来决定其变换结果所以变换后的总波函数与电子波函数具有以下的关系:

- (i) 对于 g 态, 正的总波函数是对称的。
- (ii) 对于 g 态, 负的总波函数是反对称的。
- (iii) 对于 u 态, 正的总波函数是反对称的。
- (iv) 对于 u 态, 负的总波函数是对称的。

双原子分子的其它选择定则都与角动量有关。在第十一章中我们曾经介绍过双原子分子角动量沿键的分量可以用 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$ 来表示, 与原子的情况相似, 也可以把它的单个电子的自旋角动量组合成总的自旋角动量 S , 并用 Σ 来表示它沿键轴的分量 (注意: 不要与 $\Delta=0$ 的状态符号 Σ 相混淆)。将 Δ 和 Σ 象原子中的 $L-S$ 耦合一样组合成总的角动量 Ω (类似于多电子原子中的 J)。和原子的谱项一样通常把 Ω 的值写在谱项的符号的下标, 例如谱项 $^3\Pi_2$ 相应于 $\Delta=1$, 多重性为 3 (即三重态, $S=1$, 有二个未成对电子), $\Omega=1$ 如果 J 是双原子分子的总的角动量其量子数为 J (注意: 不要和内量子数 J 以及转动量子数 J 相混淆) 则有如下的一般规则

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ 除去 } J=0 \leftrightarrow J=0$$

其它的选择定则将与 Ω, Δ, Σ 等的耦合方式以及与分子转动和电子运动的相互作用有关, 通常有四种耦合的方案 (称为洪特方案), 读者可参阅有关专著⁽⁴⁾ 这里就不详述。

双原子分子还具有下列选择定则 (这里将不加证明):

- (1) $\Delta \Delta = 0, \pm 1$
- (2) $\Delta \Omega = 0, \pm 1$
- (3) $\Delta S = 0$ (对于重原子常有例外)
- (4) $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$

规则 (1) 是相应于最常见到的分子转动和电子运动间耦合是弱的这种最常见的方案。规则 (4) 中的 Σ^+ 和 Σ^- 分别为双原子分子中对于通过分子轴的对称面 (σ_v) 是对称的和反对称的两个状态。对于同核或异核双原子分子规则 (4) 都可应用。

对于多原子分子, 电子的基态通常是完全对称的, 因此激发态的波函数如果是奇函数 (即它应当与 x, y 或 z 属于同一不可约表示) 则到该状态的跃迁就是对称容许的, 如果从上述规则出发得到是禁戒跃迁, 但由于适当的对称性振动的同时激发, 跃迁还是可以出现, 则我们就称此种跃迁为振动电子跃迁, 振动跃迁对于苯或蒽等一些对称烃以及络合物的光谱是非常重要的。

假定从完全对称的基振动能级来进行振动跃迁时, 就要求上边的振动能级的波函数应当与 x, y 或 z 属同一不可约表示。对于简谐振子, 则其选择定则为 $\Delta v = \pm 1$, 此定则普遍适用于分子的振动。(下面还要讨论到) 它能说明振动光谱的主要特征, 如果应用非简谐振子模型则选择定则应为 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (在分子光谱中一般用 v 来表示振动量子数)。

三、分子的转动光谱, 振动光谱和振转光谱

1. 分子的转动光谱

根据波恩-奥本汉近似, 在双原子分子中可以把电子和核运动分开来考虑, 作为一级近似, 我们也可把转动能量和振动能量加以分开其主要理由是核间的作用力足以使分子成为一个刚体, 当然, 分子的振动将使平均转动惯量稍有改变, 因而二级修正项将与转动和振动能量都有关系。

对于多原子分子同样也可以将转动和振动能量加以分开。由于限于篇幅我们将只讨论线型分子的转动光谱关于对称陀螺分子和非对称分子的转动光谱读者可以参阅其它专著⁽⁵⁾。

我们可以把一些线型分子当作双原子分子一样来处理。对于线性分子可用类似于(6-242)式来表示其转动能级即

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (15-118)$$

其中转动惯量 I 为

$$I = \sum_i m_i \rho_i^2 \quad (15-119)$$

其中 m_i 是第 i 个粒子的质量, ρ_i 是此粒子到质量中心的距离, 象以前所述那样, 第 J 个能级有着 $2J+1$ 重简并度。

如果线性分子具有偶极矩, 显然它的跃迁矩只要在符合选择定则的情况下进行跃迁就可以不等于零, 因此就能产生跃迁。现在要问, 线性分子转动光谱的选择定则又是怎样的呢? 从(6-237)式中可以看出, 刚性转子的波函数和氢原子的波函数在角度部分具有相同的形式, 因为从氢原子的选择定则的讨论中可以明显地看出, 选择定则只与波函数的角度部分有关, 因此线性分子的转动光谱就具有和氢原子光谱一样的选择定则即 $\Delta m = \pm 1, 0$, 和 $\Delta J = \pm 1$ (注意: 氢原子中的角量子数 l 在这里应改为转动量子数 J), 因为能量只与 J 有关而与 m 无关因此光谱的频率也只与 J 有关。因为

$$\nu = \frac{E'' - E'}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} (J'(J'+1) - J''(J''+1)) \quad (15-120)$$

根据选择定则 $J' = J'' + 1$ (指吸收辐射而言) 代入上式就得到

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 I} (J'' + 1) \quad (15-121)$$

将(15-120)式改写成

$$\omega_R = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = 2B(J'' + 1) \quad (15-122)$$

其中 $B = h/8\pi^2 Ic$ 其量纲为厘米⁻¹ 对于通常的分子 B 的大小近于 1 厘米⁻¹, 因此纯转动光谱是发生在远红外区而需要用微波进行研究。当 $J'' = 0, 1, 2, \dots$ 依照(15-122)式其波数依次为 $2B, 4B, 6B, \dots$ (见图 15-5), 所以可得到一系列相等间隔的线(实验证明仅随波数的增加稍有缩短), 因此根据谱线的间隔立刻可以得到 B 值从而求出该分子的转动惯量, 对于双原子分子, 很容易地就可求得核间距。

例如对于 HCl 分子其谱线间隔为 20.32 cm^{-1} , 所以 $B = 10.39 \text{ cm}^{-1}$ 因为 $B = h/8\pi^2 Ic$, 就得到 $I = 2.66 \times 10^{-40}$ 克·厘米², 而核间距 $r_{\text{HCl}} = 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 。但是对于线性多原子分子, 由于有几个核

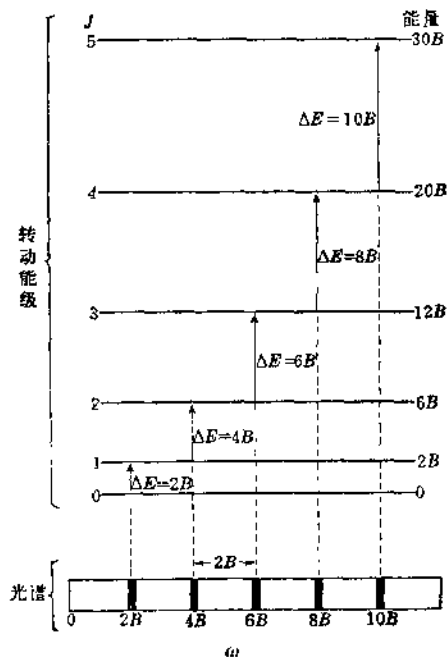


图 15-5 当作刚性转子的线性分子的转动能级和跃迁

间距因此从单一的转动惯量是无法求出各个核间距的,然而我们可以由同位素构成的分子求得足够多的转动惯量以得到由核间距组成的方程,解出这些方程就得到了各个核间距。

例 下面列出了由两种 S 原子的同位素所组成的线性分子 OCS 在不同跃迁时所得到的频率。

试从这些数据计算 r_{CO} 和 r_{CS} 。

跃 迁	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (兆周/秒)	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ (兆周/秒)
1→2	24325.92	23732.23
2→3	36488.82	35597.26
3→4	48651.64	47462.40
4→5	60814.08	

通常在微波的研究工作中令 $B_0 = h/8\pi^2 I$ 所以和通常用的 B 相差一个因子 c , 所以若在 (15-122) 式中应用 B_0 则就有

$$\nu = 2B_0(J' + 1)$$

从上述数据得知 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ 的谱线间隔为 12162.7 兆周/秒所以

$$B = \frac{12162.7 \times 10^6}{2(2.99790 \times 10^{10})} = 0.20285 \text{ cm}^{-1}$$

而 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ 的谱线间隔为 11865.035 兆周/秒所以

$$B = \frac{11865.035 \times 10^6}{2(2.99790 \times 10^{10})} = 0.197910 \text{ cm}^{-1}$$

所以分别可得

$$I_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}} = 138.0 \times 10^{-40} \text{ 克/厘米}^2$$

$$I_{^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}} = 141.4 \times 10^{-40} \text{ 克/厘米}^2$$

从图 15-6 中得知

$$^{34}I = m_{^{16}\text{O}}a^2 + m_{^{12}\text{C}}b^2 + m_{^{34}\text{S}}c^2 \quad (15-123)$$

和

$$^{34}I + ^{34}Md^2 = m_{^{16}\text{O}}a^2 + m_{^{12}\text{C}}b^2 + m_{^{34}\text{S}}c^2 \quad (15-124)$$

其中 ^{34}M 是 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ 的总的质量

因为

$$m_{^{16}\text{O}}a + m_{^{12}\text{C}}b = m_{^{34}\text{S}}c \quad (15-125)$$

$$m_{^{16}\text{O}}(a+d) + m_{^{12}\text{C}}(b+d) = m_{^{34}\text{S}}(c-d) \quad (15-126)$$

从 (15-126) 式可以得到

$$d(m_{^{16}\text{O}} + m_{^{12}\text{C}} + m_{^{34}\text{S}}) = ^{34}M = m_{^{34}\text{S}}c - m_{^{16}\text{O}}a - m_{^{12}\text{C}}b$$

应用 (15-125) 式就得到

$$^{34}Md = m_{^{34}\text{S}}c - m_{^{16}\text{O}}a - m_{^{12}\text{C}}b$$

因此

$$d = \left(\frac{m_{^{34}\text{S}} - m_{^{16}\text{O}}}{^{34}M} \right) c \quad (15-127)$$

将上式代入 (15-124) 式就得到 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ 的转动惯量

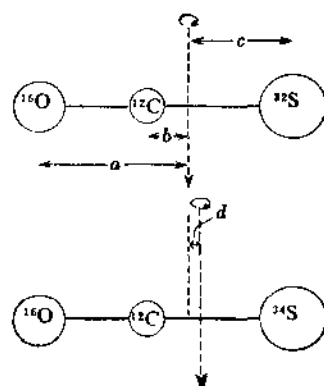


图 15-6 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ 和 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$ 分子

$$^{34}I = m_{16}Oa^2 + m_{16}Cb^2 + \left[m_{16}S - \frac{(m_{16}S - m_{16}S)^2}{^{34}M} \right] c^2 \quad (15-128)$$

将(15-123)减去(15-128)式然后将 $m_{16}O=16.000$, $m_{16}C=12.00386$, $m_{16}S=31.98089$, $m_{16}S=33.97711$ 和 $N_0=6.02486 \times 10^{23}$ 摩尔⁻¹ 代入就得到 $c=1.0383\text{\AA}$, 应用此 c 就可求得 $d=0.0334\text{\AA}$, $a=1.6842\text{\AA}$ 和 $b=0.5214\text{\AA}$ 、所以就得到

$$r_{C-O} = a - b = 1.1628\text{\AA}$$

$$r_{C-S} = b + c = 1.5597\text{\AA}$$

表 15-1 列出了用求 OCS 分子核间距的相同方法求出的一些分子的各个核间距。

表 15-1 从分子转动光谱求得的一些分子的核间距

分 子	B_0 (mc/s)	r (Å)
$^{14}N^{14}N^{16}O$	12561.64	1.126 (r_{N-N})
$^{15}N^{14}N^{16}O$	12137.30	1.191 (r_{N-O})
$^{35}Cl^{12}Cl^{14}N$	5970.821	1.630 (r_{O-Cl})
$^{37}Cl^{12}Cl^{14}N$	5847.252	1.163 (r_{O-N})

2. 分子的振动光谱和振转光谱

通常把分子的振动看作是谐振子。从(5-68)式得知谐振子的能量为

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\omega_n c \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

其中 $\omega_n = \frac{\nu_0}{c}$ 如果知道了振动光谱的选择定则就可求出光谱的波数。现在我们来考虑双原子分子振动光谱的选择定则。因为分子的偶极矩 $\mu(r)$ 在分子发生振动时发生了改变(由于核间距 r 发生变化)在靠近平衡距离 r_0 的区域我们可以将 $\mu(r)$ 用泰勒级数展开

$$\mu(r) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mu}{dr^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \dots \quad (15-129)$$

作为一级近似可以只考虑头上二项,将(15-129)式代入(15-53)式并令 $q = (r - r_0)$ 就得到

$$(\mu)_{mn} = \int \psi_m^*(q) \left[\mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_0} q \right] \psi_n(q) dq \quad (15-130)$$

其中 ψ_m 和 ψ_n 为谐振子 m 和 n 态的波函数, μ_0 是常数, 上式中的第一个积分当 $m \neq n$ 时, 由于谐振子波函数的正交性, 积分将等于零。因此要跃迁矩不为零第二个积分必须不为零, 也就是说必须下列积分不等于零⁽⁴⁾

$$\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r_0} \int \psi_m q \psi_n dq$$

因为 ψ_m , ψ_n 是谐振子的解, 根据(5-69)式, 可将 $q\psi_n$ 写成 $N_n e^{-\alpha q^2/2} q H_n(\sqrt{\alpha} q)$, 再根据厄尔米特的循环公式(5-88)式就得到

$$q H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1} \quad (15-131)$$

将上式代入 $\int \psi_m q \psi_n dq$ 中立刻就可以看出, 由于厄尔米特多项式的正交性(见(5-92)式), 除非 $m = n \pm 1$ 否则积分将等于零, 将 n 换成 v , 即得极性分子振动光谱的选择定则为 $\Delta v = \pm 1$ (非

极性分子没有振动光谱)。所以在能级 v 和 $v+1$ 间进行容许跃迁时,其吸收辐射的波数等于

$$\omega_v = \frac{E_{v+1} - E_v}{hc} = \frac{\nu_0}{c} \quad (15-132)$$

由于所有的振动能级都有相等的间隔,似乎振动光谱应该只有一条谱线,但与实验结果相比较,只能说明其中最强的一条线,而对其它的几条弱线就无法解释,当进一步用非谐振子模型时,就可得到选择定则为 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, 应用这个选择定则就可满意地解释几条弱的谱线。

实验证明任何双原子分子的红外吸收谱带都是由许多谱线所组成的,通常称为谱带的精细结构,它包括一系列几乎等距离的谱线(但是缺少中心的一条),左边的一组称为 P 支,右边一组称为 R 支(见图 15-7 中的光谱图),这种精细结构就是同时发生振动和转动的结果。

由于振动能级的距离比转动能级的距离大得多,所以当振动能级改变时,总是要引起转动能量的变化(相反在转动能级发生改变时,振动能级就不会改变这就是为什么存在纯转动光谱的原因)。若将分子看作刚性转子和谐振子,我们就可近似地用前面讲过的分子的振动能量加上转动能量来表示分子的这部分能量

$$E_{v,J} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\omega_v + BJ(J+1) \quad (15-133)$$

因为每一个振动能级包括着不少转动能级(支能级)因此对于从 $v=0$ 跳到 $v=1$ 的振动跃迁来说其中转动能级上的跃迁就不止一个,显然这些跃迁应该符合下列选择定则

$$\Delta v = 1 \quad \Delta J = \pm 1$$

先来看对于 $\Delta J = +1$, 即 $J \rightarrow J+1$ 的情况

$$\begin{aligned} \omega_{v,R} &= \frac{3}{2} \omega_v + B[(J+1)(J+2)] - \frac{1}{2} \omega_v - B[J(J+1)] \\ &= \omega_v + 2B(J+1) \quad J=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (15-134)$$

这就是从 $v=0$ 的 $J=0, 1, 2, \dots$ 向 $v=1$ 的 $J=1, 2, 3, \dots$ 等能级跃迁时吸收的光子的波数也就是图 15-7 中的 R 支。

再来看对于 $\Delta J = -1$, 即 $J \rightarrow J-1$ 的情况

$$\omega_{v,P} = \frac{3}{2} \omega_v + B[(J-1)(J)] - \frac{1}{2} \omega_v - B[J(J+1)] = \omega_v - 2BJ \quad (15-135)$$

这就是从 $v=0$ 的 $J=1, 2, 3, \dots$ 向 $v=1$ 的 $J=0, 1, 2, \dots$ 等能级跃迁时吸收的光子的波数,也就是图 15-7 中的 P 支。从图中还可看出每条谱线的间隔如 $2B$ 在 R 支和 P 支中间有一空隙这相当于 $\Delta J = 0$ 的跃迁,对于有些分子,例如 NO 就可以看到这一谱线实际上它不是一条而

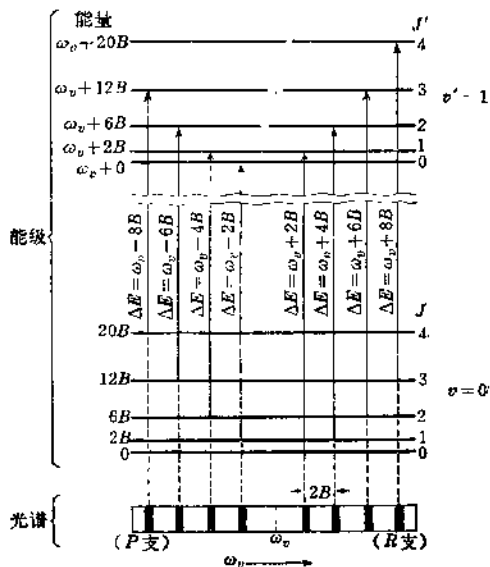


图 15-7 双原子分子振动-转动光谱跃迁示意图

是一系列谱线,通常称它为Q支。(15-133)式是将分子振动和转动分开来考虑的,但是这样的推论和实验不完全符合,实际所得的谱线间隔并非常数,我们可以认为这是由于分子振动和转动间耦合的结果,这种耦合应包括三种校正:

- (i) 由于转动运动引起的离心伸长效应的校正。
- (ii) 由于振动的非谐振性的校正。
- (iii) 由于在不同振动状态下引起转动惯量的改变而使转动常数改变的校正。

校正(i)是很容易理解的,因为当分子从转动的低能级被激发到较高能级时,转动的能量

就加大,分子旋转加快,转动惯量也就增大当然 B 就随着 I 的增大而减小。因而,在实际情况中,随着量子数 J 的增加,转动谱线间的间隔就减小。

校正(ii)则可从图 15-8 来考虑,从第五章得知谐振子的势能函数是抛物线(图 15-8 中的虚线)但这不能解释当给分子以足够大的振动能时分子将进行离解的实验事实,因为按抛物线型曲线来预测时,分子是不离解的。真实的分子曲线(图 15-8 中的实线)告诉我们可以预测到分子离解的,谐振子的势能曲线所以产生偏离就是分子振动的非谐性所造成的。

由于振动激发态的平均核间距比基态的来得大,因此使转动惯量增大因而改变了 B 值,所以 B 应该是振动量子数 v 的函数。

应用微扰理论可以求得这三种效应,这里就不详述。加以校正后的结果分子的转动和振动能量分别可表示为

$$E_J = BJ(J+1) - \frac{4B^3}{\omega_e^2} J^2(J+1)^2 = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (15-136)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (15-137)$$

(15-136)式中的 D 称为离心伸长常数,而(15-137)式中的 ω_e 为分子不存在非谐性时分子的振动能量(实际上就是 $h\nu_0$) x_e 称为非谐性常数。从这两式可以看出当 J 和 v 增大时校正项就显得更加重要,因为校正项分别与 J 和 v 的高次幂有关。正是由于非谐性才导致了以前讲到过的二个事实即能级间隔的非均匀和选择定则的改变。

通常为了对振动转动耦合作出校正,我们把观察到的转动常数 B 看作是振动量子数 v 的函数而把它写成

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (15-138)$$

其中 B_e 是假设振动不存在时的转动常数, B_e 称为第 v 个振动状态的转动常数的有效值, α_e 是振动转动耦合常数,应用(15-138)式就可得到 $v=0$ 到 $v=1$ 跃迁时的波数:

$$R \text{ 支} \quad J \rightarrow J+1$$

$$\begin{aligned}\omega_R &= \omega_0 + [B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1)] \\ &= \omega_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2\end{aligned}\quad (15-139)$$

P 支, $J \rightarrow J-1$

$$\begin{aligned}\omega_P &= \omega_0 + [B_1(J-1)(J) - B_0J(J+1)] \\ &= \omega_0 - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2\end{aligned}\quad (15-140)$$

经过校正以后的上列公式与实验更为符合, 从实验测得谱线的波数后就可求出 B_0 和 α_e , 和核间距。这里就不详述。

3. 多原子分子的振动光谱

多原子分子的近红外光谱和综合散射光谱(即拉曼光谱)也就是它们的振动-转动光谱, 因此要研究这些光谱首先要研究多原子分子的振动情况。本节主要用群论的方法将多原子分子的复杂振动分解为一系列更简单的分子振动方式, 并且指明分子可具有的不同的基本振动的数目。

从前面的讨论得知红外光谱中能观察到的谱线其跃迁矩必须不为零, 理论的推导证明⁽⁶⁾对子拉曼光谱来说则必须使 $\langle \psi_m | x_1 x_2 | \psi_n \rangle$ 不为零, 其中 x_1, x_2 可以等于 x, y 或 z 。我们将以此为根据来导出红外光谱和拉曼光谱基本吸收带的选择定则, 并举例说明。

(1) 简正坐标

对于一个含有 n 个原子的多原子分子如果不考虑其电子运动, 其运动状态就可由 $3N$ 个坐标来描述。(因为一个原子要用 x, y, z 三个坐标来描写, 所以 n 个原子就有 $3N$ 个坐标)。由于分子的运动可以分为平移, 转动和振动, 其中分子质心的平移运动(即质心向 x, y, z 三个方向的移动)有三种, 整个分子绕着三个轴的转动运动有三种(若为直线型分子就只有二种)剩下的就是 $(3N-6)$ 个基本的振动运动方式(若为直线型分子, 就只有 $(3N-5)$ 个振动), 这 $(3N-6)$ 或 $(3N-5)$ 个基本振动的方式称为简正振动, 简正振动的频率称为简正频率。以直线型分子 CO_2 为例, 它有 $3N-5=3 \times 3-5=4$ 个简正振动, 它们都表示在图 15-9 中, 其中 \oplus 表示垂直于纸面的向上运动, \ominus 表示垂直于纸面的向下运动, 所以 I, II 为键长改变的振动称为伸缩振动, III、IV 为使 OCO 键角改变的弯曲振动。

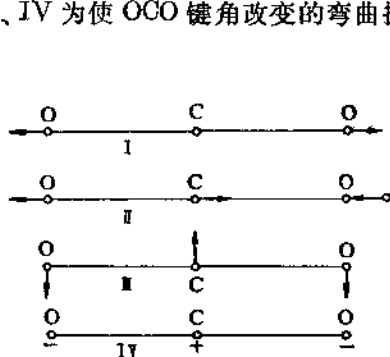


图 15-9 CO_2 的简正振动

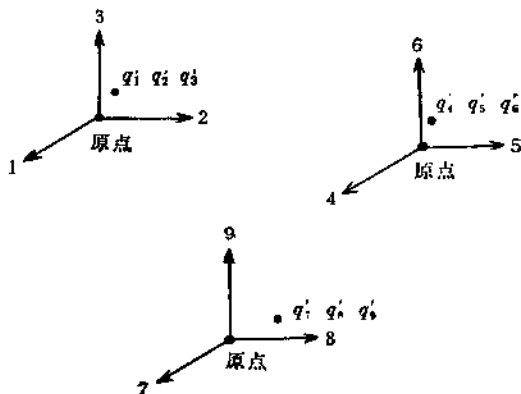


图 15-10

设分子中的 m 个原子核的位置都可以由以该原子核的平衡位置作为原点的笛卡儿坐标来描述(见图 15-10)

我们令这些坐标为 $q'_1, q'_2, \dots, q'_{3n}$ 应用这些坐标就能把分子的动能写成

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n} M_i q_i'^2 \quad (15-141)$$

其中 M_i 是坐标为 q'_i 的原子核的质量, 利用关系式

$$q_i = \sqrt{M_i} q'_i \quad i=1, 2, \dots, 3n \quad (15-142)$$

来改变坐标的尺度, 就能在动能表示式中消去质量, 这样就得到

$$T = 1/2 \sum q_i^2 \quad (15-143)$$

再来看分子的势能应该如何表示, 因为势能 V 与原子核的相互位置有关, 因而与坐标 q 有关如果仅限于讨论小的振动, 就可把 V 按泰勒级数展开即得

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j + \dots \quad (15-144)$$

其中

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

上式的导数都是在 $q_i=0$ 的点上也就是平衡的点上进行计算的, 而 V_0 是任意常数若我们把它选作零, 因为 $q_i=0$ 是平衡点, V 必须在这点最小, 因此 $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0$, 所以(15-144)式就可化为

$$V(q_1 q_2 \dots q_{3N}) = 1/2 \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j \quad (15-145)$$

在量子力学对分子振动的处理中引进了一个新的坐标 Q_k 称为简正坐标 (Q_k 中的 $k=1, 2, \dots, 3N$) 每一个简正坐标都是与一个简正振动的方式相联系的, 反之亦然。简正坐标 Q 与原来坐标之间可以通过线性变换相联系, 即

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ki} q_i \quad k=1, 2, \dots, 3N \quad (15-146)$$

其中 l_{ki} 在选择时必须使动能和势能具有如下的形式

$$2T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2 \quad (15-147)$$

换句话说就是势能用正则坐标表示时要没有交叉项, 动能则保持其形式不变如果一组 Q_k 已经知道, 则可以从上述线性变换的逆变换来得到 q_k 即

$$q_k = \sum_{i=1}^{3N} l_{ik} Q_i \quad i=1, 2, \dots, 3N \quad (15-148)$$

将(15-148)代入(15-146)式(反过来亦可以)就得到

$$\sum_{i=1}^{3N} l_{ki} l_{li} = \delta_{kl} \quad \sum_{k=1}^{3N} l_{ik} l_{kj} = \delta_{ij} \quad (15-149)$$

对于大多数较简单的分子都具有一定的对称元素。当对称操作作用在这些分子上时, 分子的势能和动能将不变[参阅(10-83)式], 因此简正坐标必须具有以下的变换性质若 Q_k 为非简并, 即没有其他的 λ 等于 λ_k , 则对称操作 R 作用在 Q_k 上时, Q_k 将不变或仅改变符号, 即 $RQ_k = \pm 1 Q_k$ 。若 Q_k 为简并, 例如 $\lambda_i = \lambda_k$, 则对称操作将使 Q_k 变为 Q_k 和 Q_i 的一个线性组合。因此通常可写成

$$RQ_k = \sum_{i=1}^i a_{ik} Q_i \quad (15-150)$$

其中求和是对 $\lambda_i = \lambda_{ik}$ 的 f_i 个 λ 来进行的。如果 S 是另外的一个对称操作, 则就有

$$SRQ_{ik} = \sum_{i=1}^{f_i} a_{ik} SQ_{ii} = \sum_{i=1}^{f_i} \sum_{m=1}^{f_i} a_{ik} b_{mi} Q_{im} \quad (15-151)$$

如果对称操作 T 是两个对称操作 R 和 S 连续作用的结果, 即 $T = SR$, 我们就可得到

$$TQ_{ik} = \sum_{m=1}^{f_i} c_{mk} Q_{im} \quad (15-152)$$

其中的系数服从如下的关系

$$c_{mk} = \sum_{i=1}^{f_i} b_{mi} a_{ik} \quad (15-153)$$

由此可见, 简正坐标犹如哈密顿函数 H 的本征函数那样形成了分子对称群的不可约表示的基, 如果我们以任意一组 $3N$ 个坐标作为群的不可约表示, 然后找出组成可约表示的各个不可约表示, 那末这些不可约表示就相应于不同的 λ 值, 而对于给定的一个 λ 值的简并度就是在势能函数中以该 λ 为系数的简正坐标的数目, 此数就是该 λ 相应的不可约表示的维数。因此这些简正坐标将一如对应的不可约表示的矩阵那样进行变换。显然所有的不可约表示维数之和就等于该分子各种可能简正振动的总数。

(2) 选择定则的确定

应用表明分子的动能和势能的(15-147)式, 就可得到多原子分子振动的薛定谔方程

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \lambda_i Q_i^2 \right) \psi = 0 \quad (15-154)$$

令

$$\psi = \psi_1(Q_1) \psi_2(Q_2) \cdots \psi_{3N}(Q_{3N}) = \prod_{i=1}^{3N} \psi_i(Q_i) \quad E = \sum_{i=1}^{3N} E_i \quad (15-155)$$

我们就得到了一组 $3N$ 个方程

$$\frac{d^2 \psi_i}{dQ_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E_i - \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \psi_i = 0 \quad (15-156)$$

其中的每一个方程就是一个一维谐振子的薛定谔方程。根据(5-69)式可求得 $\psi_i(Q_i)$, 代入(15-155)式就可得到 ψ 。如果将归一化常数不写在内, 并将振动量子数 n 表示为光谱中常用的 v , 则此分子的振动波函数为

$$\psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}} = e^{-1/2 \sum_{i=1}^{3N} \alpha_i Q_i^2} \prod_i H_{v_i}(\sqrt{\alpha_i} Q_i) \quad (15-157)$$

必须注意这里我们将(5-69)式中的 ξ 写成了 $\sqrt{\alpha} x$, 而其中的 H_v 则是以 $(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$ 表示的 v_i 幕次的厄米尔特多项式。

根据(15-53)式, 从 $\psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}}$ 态到 $\psi_{v'_1, v'_2, \dots, v'_{3N}}$ 态的可能性只有在

$$\int \psi_{v'_1, v'_2, \dots, v'_{3N}}^* x \psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}} d\tau \neq 0$$

时才有可能(上式中的 x 可以为 x, y , 或 z)。根据(10-114)式得知只有 $\psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}}$ 的不可约表示和 $\psi_{v'_1, v'_2, \dots, v'_{3N}}$ 的不可约表示的直接乘积与 x 的不可约表示相同即 $\Gamma(\psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}}) \Gamma(\psi_{v'_1, v'_2, \dots, v'_{3N}})$ 等于 $\Gamma(x)$ 上述积分才不等于零。这就是多原子分子振动跃迁选择定则的一般表述形式。所有基本吸收带($\Delta v = 1$)和泛音吸收带($\Delta v = 2, 3, \dots$)或它们的组合(所谓“合音”, 即两个振动量子数同时改变)的选择定则都可由此导出。这里我们将只讨论基本吸收带跃迁类型, 即

$$\psi_{0_1, 0_2, \dots, 0_{3N}} \longrightarrow \psi_{0_1, 0_2, \dots, 1_4, \dots, 0_{3N}}$$

(15-157)式中的 $\psi_{v_1, v_2, \dots, v_{3N}}$ 的指数部分是和(15-156)式中的势能部分具有相同的形式, 因此
在各点对称操作作用下都将不变, 因为势能部分在对称操作作用下是不变的, 所以波函数 ψ
就与厄米尔特多项式的乘积[即(15-157)式中的 $\prod_i H_{v_i}$ 部分]有着相同的表示。因为

$$H_0(\sqrt{\alpha} Q_i) = 1$$

所以

$$\Gamma(\psi_{0_1, 0_2, \dots, 0_{3N}}) = I' \text{ (全对称表示)}$$

令

$$\Gamma(\psi_{0_1, 0_2, \dots, 1_4, \dots, 0_{3N}}) = \Gamma(Q_i)$$

这样我们就得到在红外区域出现的基本吸收带所应遵循的选择定则: 若 $\Gamma_i(Q_i) = \Gamma(x)$, $\Gamma(y)$
或 $\Gamma(z)$ (其中 $\Gamma(Q_i)$ 是相应的 Q_i 所属的不可约表示) 则就有基本吸收带出现此种吸收谱带所
相应的振动就称为“红外活性的”。

对于拉曼光谱我们可以得到相类似的选择定则, 因为我们在本节开始时已经讲起过, 要产
生的吸收谱带的必要条件就是 $\langle \psi_m | x_1 x_2 | \psi_n \rangle$ 必须不全为零, 所以拉曼光谱中的基本吸收谱带
的选择定则为: 若 $\Gamma(Q_i) = \Gamma(x^2)$, $\Gamma(y^2)$, $\Gamma(z^2)$, $\Gamma(xy)$, $\Gamma(xz)$ 或 $\Gamma(yz)$, 其中 $\Gamma(Q_i)$ 为相应
的 Q_i 所属的不可约表示, 则就有基本吸收带出现, 此种吸收谱带所相应的振动就称为“拉曼活
性的”。

从以上讨论得知我们只要根据所讨论分子所属的对称点群以及此点群的特征标表就可得
知该分子是否有基本吸收谱带在红外或拉曼光谱中出现。

例1 试求出水分子的简正振动所属的不可约表示并说明它们的基频跃迁是红外活性还
是拉曼活性, 还是两者兼而有之。

[注意: 所谓基频跃迁就是分子吸收辐射, 致使第 i 个简正振动被激发到 $v_i = 1$, 而其余的
 $k-1$ 个简正振动仍处于它们的最低($v=0$)状态(k 为分子所具有的简正振动数), 则就称此分
子经过一次第 i 个简正振动中的基频跃迁]。

已知水分子属于 C_{2v} 点群, 它的 $3N$ 个笛卡儿位移坐标如图 15-11 所示。

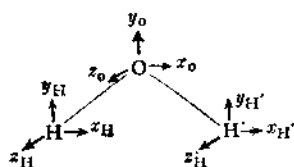


图 15-11 水分子的位
移坐标

当将 E 作用在水分子上时, 所有的原子都不变因此特征标
 $\chi = 9$ 当绕 z_0 轴旋转 180° 时(即对称操作 c_2), 两个 H 原子都改
变了位置, 而 O 原子中 $z_0 \rightarrow z_0$, $y_0 \rightarrow y_0$, $x_0 \rightarrow -x_0$ 所以 c_2 的 $\chi = -1$
对于通过 xz 平面的反映(即对称操作 $\sigma_{v(xz)}$) 则 $z_0 \rightarrow z_0$, $y_0 \rightarrow -y_0$,
 $x_0 \rightarrow x_0$, 由于有三个原子所以总共不变的坐标数为 6, 改变符号的
为 3, 所以其 $\chi = 3$, 对于通过 yz 平面的反映(即对称操作 $\sigma_{v(yz)}$)

则 H 原子发生了交换, 位置改变可以不考虑除此以外 O 原子的坐标 $z_0 \rightarrow z_0$, $y_0 \rightarrow y_0$, $x_0 \rightarrow$
 $-x_0$, 所以其 $\chi = 1$, 因此就得到 Γ_m 的特征标(表 15-2 中的最后一项)根据(10-79)式或用视
察法就得到

$$\Gamma_m = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

但是还必须注意属于上述不可约表示中的某些简正坐标并非真正的振动, 我们必须将那些表
示平移和转动的不可约表示加以扣除。根据特征标表右边所列的 x , y , R_x , R_y 等所属的不可
约表示就可以找出平移和转动应属于何种不可约表示。因为平移必须与坐标 x , y , 和 z 属于

表 15-2 $C_{2v}(\text{H}_2\text{O})$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ_m	9	-1	3	1		

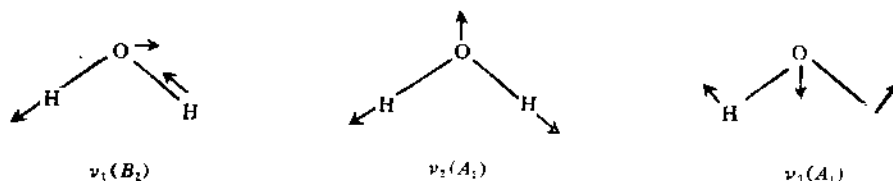
相同的表示, 所以平移属于 A_1 , B_1 和 B_2 表示。再看转动 R_z , R_y , R_x 则应分别属于 A_2 , B_1 和 B_2 表示, 因此平移和转动的所属的不可约表示应为

$$\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

从 Γ_m 中减去 $\Gamma_{t,r}$, 就得到以振动运动作为基的不可约表示即真正振动的表示

$$\Gamma_v = 2A_1 + B_1$$

因为 A_1 和 B_1 都是一维表示, 由此可见 H_2O 有三个不同的简正振动 (它们相应于三个简正坐标), 因此 H_2O 就有三种不同的振动频率这些简正振动中的 2 个属于全对称不可约表示, 一个属于 B_1 不可约表示。图 15-12 列出了 H_2O 的三种简正振动。

图 15-12 H_2O 的简正振动(无标度)

根据表 15-2 C_{2v} 特征标表, 我们可以知道 z 形成了不可约表示 A_1 的基, x 形成了 B_1 表示的基, 另外 x^2 , y^2 , z^2 也形成 A_1 表示的基, 且 xz 也形成了 B_1 的基。结合前面讲到的选择定则就得知 H_2O 分子的三个简正振动的基频跃迁,

$\nu_1(B_1)$: 兼有红外和拉曼活性

$\nu_2(A_1)$, $\nu_3(A_1)$: 兼有红外和拉曼活性

例 2 试求三角锥形 AB_3 分子的简正振动所属的不可约表示并说明它们是红外活性还是拉曼活性还是两者兼而有之。

我们可以应用与上述讨论 H_2O 分子时相同的方法。因为 AB_3 分子属于 C_{3v} 点群若对这个非线型的四原子分子的每个原子用一组三个笛卡儿位移坐标, 我们不难求出

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
Γ_m	12	0	2

该表示可以约化, 应用 (10-79) 式就得到

$$\Gamma_m = 3A_1 + A_2 + 4E$$

从附录 V 中 C_{3v} 的特征标得知平移的表示为 $A_1 + E$, 转动的表示为 $A_2 + E$, 所以

$$\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2E$$

将 $\Gamma_m - \Gamma_{t,r}$ 就得到真正的振动表示为

$$\Gamma_v = 2A_1 + 2E$$

因为 A_1 是一维表示, E 是二维表示所以共有六个简正振动(图 15-13 为 NH_3 的简正振动)

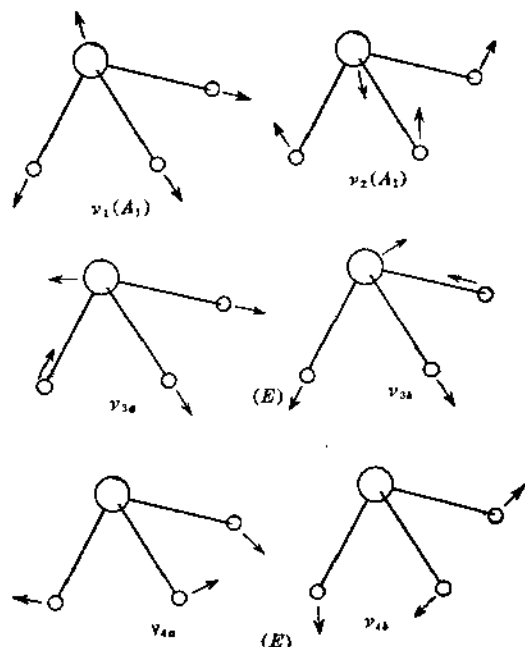


图 15-13 NH_3 的简正振动(无标度)

章讲到的 H_2 一样, 对于各个双原子分子的每一个电子态都可以作出它们的势能曲线, 当然不同的分子, 不同的电子态的势能曲线的形状是各不相同的。因为电子的能量大, 而振动的能量小, 转动的能量就更小, 所以一个电子能级可以具有不同的振动能级和转动能级。图 15-14 中就作出了典型的双原子分子的两个不同的电子势能曲线和该电子能级所相应的振动能级。其中黑影部分表示分子在该电子态中处于不同振动能级的不同核间距时的概率, 这是根据谐振子波函数的平方求得的。

如果我们不考虑分子的转动(能量较小), 根据波恩-奥本汉近似就可把一个双原子分子的总能量表示为

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} \quad (15-158)$$

而总的波函数则为

$$\psi_{\text{总}} = \psi_e \psi_v \quad (15-159)$$

ψ_e 和 ψ_v 分别表示电子和振动的波函数。如果要考虑到光谱的精细结构时, 只要应用前面振

从 O_{3v} 的特征标表明上述简正振动方式的基频跃迁应该兼有红外活性和拉曼活性。

四、分子的电子光谱

分子在吸收或发射出辐射时, 并非只有转动和振动能量的变化, 它们的电子能量也要发生变化(从一个电子态跃迁到另一个电子态)因为电子能量的变化通常都比较大, 所以是在可见和紫外区域。在电子能级的变化过程由于其能量变化较大, 因此不可避免地将使具有较低能量的分子振动和转动能量(这里指气体分子所以有转动能量)发生跃迁而变化, 因此由电子跃迁而产生的双原子分子的吸收或发射的谱带是具有大量的精细结构的。

一个双原子分子电子态的势能显然是随核间距的变化而不同的, 因此正如以前在第十一章

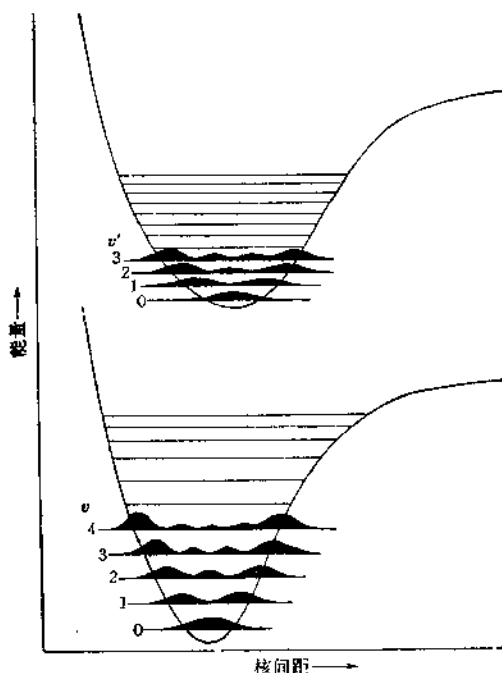


图 15-14 一个双原子分子的两个典型电子态的势能曲线和振动能级以及振动概率函数 ψ^2

动-转动光谱中讨论到的方法就可把转动包括进去。

根据(15-158)式我们就可写出双原子分子的电子光谱中所观察到的波数表示式,

$$\omega_{E,v} = \bar{\nu}_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (15-160)$$

其中 $\bar{\nu}_e$ 为用 cm^{-1} 表示的两个电子态的势能曲线上的最小值之间的能量差, 这里我们应用了前讲到的非谐振子的振动的能量公式。我们先来看电子态之间的跃迁情况。根据前面讨论过的双原子分子的选择定则得知

(i) $\Delta S = 0$, 即电子在不同多重态之间的跃迁是禁戒的。

(ii) 电子只能在 g 态和 u 态之间跃迁。

在表 15-3 中列出了一些双原子分子的基态和第一激发态根据上述规则立刻就可决定何者之间可以跃迁, 例如在 Li_2 的基态和第一激发态之间

$$^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+ \quad \text{但} \quad ^3\Sigma_g^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$$

[注意: 通常总是将能量高的态写在前面。]

表 15-3 一些双原子分子的基态和第一激发态

分 子	基 态	第 一 激 发 态
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-$
Li	$KK(\sigma_g 2s)^2$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-$
N_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	$^1\Pi_g, ^1\Pi_u$
LiH	$K(2s\sigma)^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
CH	$K(2s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\pi)$	$^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-$

现在再来看在电子态变化时振动量子数应如何变化, 我们可以分三方面来讨论:

(i) 观察电子谱带的振动结构可以得知对子从一个电子态到另一个电子态的跃迁, v 是没有限制的, 即 $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 。

[注意: 这与给定一个电子态时 $\Delta v = \pm 1$ 不同。]

(ii) 电子跃迁是一个非常快速的过程, 因此核的运动在如此短的时间内来不及变化, 这就是弗兰克-康登原理: 在一个分子中电子的跃迁与核的振动运动相比其变化是如此之快, 因此在电子跃迁过程中核可以看作是固定的。由这条原理就可得到从初始态向上进行跃迁时是垂直进行的结论, 因为此时核间距是固定不变的。

(iii) 分子处于不同核间距时具有不同的概率(这可从图 15-14 中看出)这一点在电子跃迁时必须考虑在内, 如果从图 15-14 来看就很容易得出这样的结论即电子从 $v=0$ 能级的中间跳到另一电子态的 $v=0$ 的中间或其它高的振动能级的边上(都是黑影较大的区域)的可能性是较大的。

根据以上三条规则, 我们立刻就可以得到图 15-14 电子态势能曲线中不同振动能级之间的各种最可能跃迁如图 15-15 所示。这里仅作出了吸收光谱中各个最可能跃迁的情况, 对子

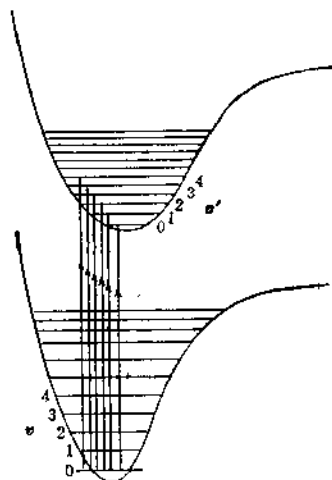


图 15-15 低温下吸收跃迁中的各个最可能跃迁

发射光谱也可以作出类似的跃迁图。

现在我们进一步讨论一下夫兰克-康登原理, 因为跃迁矩

$$(\mu)_{mn} = \int \psi_m^* \mu \psi_n d\tau \quad (15-161)$$

根据(15-159)式可以令

$$\psi_m = \psi'_e \psi'_v, \quad \psi_n = \psi_e \psi_v$$

若将偶极矩 μ 分成二部分, 令

$$\mu = \mu_e + \mu_v,$$

代入(15-161)就得到

$$(\mu)_{mn} = e \left\{ \int \psi'_e{}^* \psi'_e{}^* \mu_e \psi_e \psi_v d\tau_e d\tau_v + \int \psi'_e{}^* \psi'_e{}^* \mu_v \psi_e \psi_v d\tau_e d\tau_v \right\} \quad (15-162)$$

其中 $d\tau_e$ 和 $d\tau_v$ 是电子和核的体积元, 上式中的第二个积分又可以写成

$$\int \psi'_e{}^* \psi'_e{}^* \mu_v \psi_e \psi_v d\tau_e d\tau_v = \int \psi'_e{}^* \psi_e d\tau_e \int \psi'_v{}^* \mu_v \psi_v d\tau_v \quad (15-163)$$

因为电子的波函数是相互正交的, 所以(15-162)式中的第二个积分等于零, 因此(15-162)式就可写成

$$(\mu)_{mn} = e \left\{ \int \psi'_e{}^* \mu_e \psi_e d\tau_e \int \psi'_v{}^* \psi_v d\tau_v \right\} \quad (15-164)$$

[注意: 因为 ψ'_v 和 ψ_v 是不同势函数的薛定谔方程的振动波函数, 所以相互间没有正交关系。] 上式说明跃迁矩正比于电子跃迁矩并正比于相应于电子基态和激发态的振动波函数之间的重迭积分。由此可见除非振动波函数重迭, 否则(15-164)式的积分将为零。换句话说, 就是必须使核处于相同位置的概率比较大, 这样才有利于重迭, 也就可以进行跃迁, 这就是量子力学对夫兰克-康登原理的说明。

五、多原子分子的电子光谱

因为不少多原子分子的样品在加热时都要分解, 所以不能研究它们的发射光谱, 并且由于使多原子分子的电子成为激发态所需的能量常常能导致分子中某一个弱的键断裂, 所以多原子分子电子的激发态也远不如双原子分子那样多。一般只研究多原子分子的吸收光谱, 通常其谱带只有几条。虽然, 对多原子分子电子光谱的研究相对地说存在着不少困难, 但多年来在这一领域已进行了大量的工作, 许多有关基态以外的其它电子组态的能量和本质方面研究所得的光谱数据提供了化学键理论所需要的重要的依据。从研究中得知分子在激发态时的构型并不一定和基态时相同。例如甲醛和乙烯它们的某一个(或更多)的激发态是具有非平面的构型。在研究反应机构中, 特别是那些从光化学激发所得到的结果的研究中这些电子激发态的情况是详细了解其机构的基础。多电子原子的电子吸收谱带通常发生在紫外和可见光谱区, 这些光谱对有机和无机化合物的分析和特性研究是非常有用的。

1. 定域于键或基中的跃迁

首先我们来研究定域于分子中的一个键或基中的电子跃迁。这类体系中研究得最多的就

是含有羰基的分子,我们现在以具有 >C=O 基的甲醛为例来说明其中电子的跃迁情况。

甲醛中的 σ 电子结构如图 15-16 所示。(我们可以不必考虑 $\text{C}(1s)^2$ 和 $\text{O}(1s)^2$ 电子)其中碳原子采用 sp^2 杂化轨道,各轨道间的夹角为 120° ,氧原子则采用 sp 杂化。组成轨道 $2p_z+2s$ 和 $2p_x-2s$, 因此碳原子的两个 sp^2 杂化轨道就与 H 原子的 $1s$ 轨道形成两个 σ 键。另一个则与 O 原子中的 $2p_z+2s$ 轨道形成一个 σ 键 O 原子还剩下 p_x 轨道上的一个电子和 p_y 轨道上的一对孤对电子。O 原子的 p_x 轨道与 C 原子的 p_x 轨道形成 π 键,所以甲醛的分子轨道如图 15-17 所示。

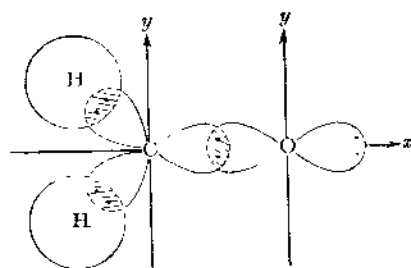


图 15-16 甲醛分子的 σ 电子结构

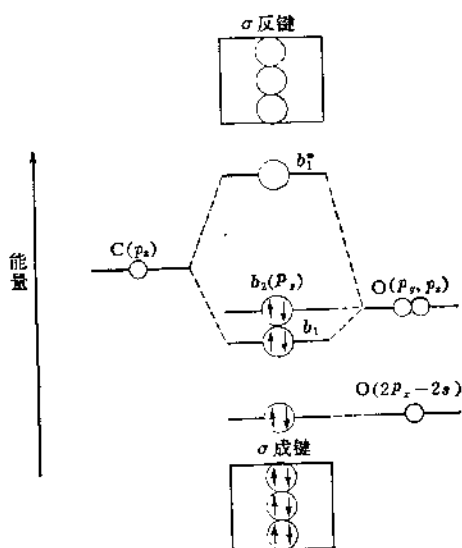


图 15-17 H_2CO 中的分子轨道

由于 H 和 O 原子的 $1s$ 电子和 O 原子 $2p_x-2s$ 轨道上的 2 个电子以及三个 σ 键,在跃迁过程中一般是不变化的,所以我们可把它们都看成为内层电子,因此 H_2CO 的分子的基态的电子组态就可以写成

$$[(1s_C)^2(1s_O)^2(2p_x-2s)^2(\sigma_{CH})^2(\sigma_{CH'})^2(\sigma_{CO})^2](\pi_{CO})^2(n_O)^2 = [\text{内层电子}](\pi)^2(n)^2$$

其中 $(n_O)^2$ 就是 O 原子 p_y 轨道上的二个非键电子即图 15-17 中的 $b_2(p_y)$, 而 $(\pi)^2(n)^2$ 则是 $(\pi_{CO})^2(n_O)^2$ 的简化写法。同样地我们还可以预期有下述的激发态的电子组态

$$\begin{aligned} &[\text{内层电子}](\pi)^2(n)(\pi^*) \\ &[\text{内层电子}](\pi)(n)^2(\pi^*) \\ &[\text{内层电子}](\pi)^2(n)(\sigma^*) \end{aligned}$$

我们在第十二章中已经讲到过,在分子光谱中总是以有发生跃迁可能的电子(这里就是除方括号以外的电子所属的不可约表示来表示分子电子谱项的,为了要研究基态和上述三种激发态的电子谱项我们先来看一下这些有关轨道所属的不可约表示。因为 π_{CO} 是由 C 原子的 p_x 和 O 原子的 p_x 所形成,显然它与 p_x 有相同的对称性而 p_x 又与 x 有相同的对称性,根据 C_{2v} 特征标表, x 属 B_1 表示,所以 π_{CO} 属 B_1 表示,再来看 n_O 轨道它就是 p_y 轨道所以其对称性和 y 相同,从特征标表得知它 y 属于 B_2 表示,因此 n_O 属 B_2 表示。用同样方法就可得知 π_{CO}^* 属 B_1 表示, σ_{CO} 属 A_1 表示, σ_{CO}^* 也属 A_1 表示。图 15-18 表明了 H_2CO 光谱上的一些重要轨道和它们的对称性。从这些轨道所属的不可约表示就可求出基态和激发态所属的不可约表示,因为根据 (10-108) 式可以把基态的组态写成此组态的各个电子的不可约表示的直接乘积即

$$B_1 \times B_1 \times B_2 \times B_2 = A_1 \times A_1 = A_1,$$

所以组态为 $(\pi)^2(n)^2$ 的基态属于 A_1 不可约表示,对于激发态 $(\pi)^2(n)(\pi^*)$ 则可写成 $(\pi)(n)(\pi^*)$ 其所属不可约表示应为 $B_1 B_2 B_1 B_1 = A_2$, 其它激发态所属不可约表示均可用相同的方法

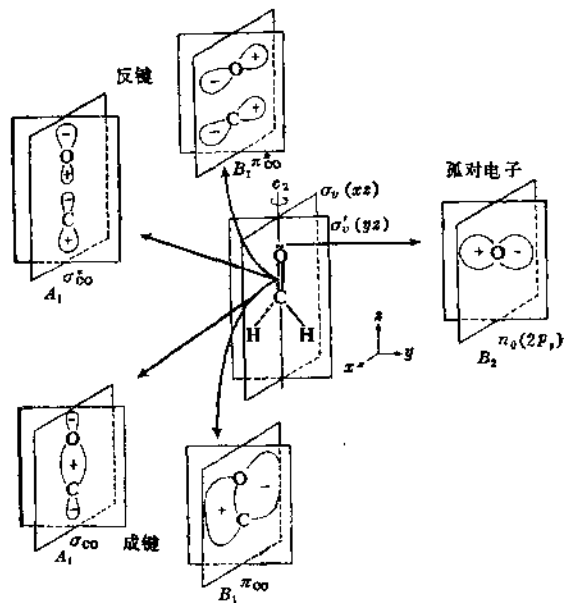


图 15-18 H_2CO 分子光谱上的一些重要轨道和它们的对称性

表 15-4 甲醛的电子组态和电子态

组 态	电子态的对称性 (即所属的不可约表示)	从基态进行跃迁的跃迁矩
[内层电子] $(\pi)^2(n)^2$	A_1	
[内层电子] $(\pi)^2(n)(\pi^*)$	A_2	$ \mu_x = \mu_y = \mu_z = 0$
[内层电子] $(\pi)(n)^2(\pi^*)$	A_1	$ \mu_x = \mu_y = 0; \mu_z \neq 0$
[内层电子] $(\pi)^2(n)(\sigma^*)$	B_2	$ \mu_x = \mu_z = 0; \mu_y \neq 0$

法求得, 表 15-4 列出了基态和三个激发态所属的不可约表示。根据以前的讨论得知要产生电子跃迁其跃迁矩 $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ 和 $(\mu_z)_{mn}$ 必须不全为零(在 H_2CO 中因为将 C—O 键置于 z 轴, 因此 μ_y, μ_x 都等于零, 所以只需考虑 $(\mu_z)_{mn}$ 是否于零), 怎样才能使 $\int \psi_m z \psi_n d\tau \neq 0$ 呢? 因为 ψ_n (基态)的电子态是 A_1 所以若 ψ_m 与 z 具有相同对称性时即属于同一不可约表示, 此二不可约表示的直接乘积才全等于 A_1 也就是说 $\int \psi_m z \psi_n d\tau$ 才不等于零。根据以上这样的分析就可得到表 15-4 中的右边一行结果。

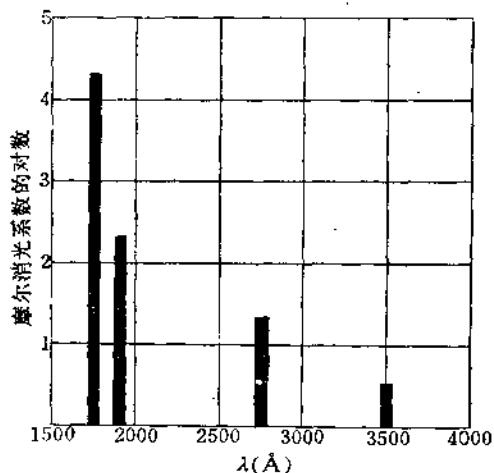


图 15-19 羰基的紫外吸收光谱示意图

图 15-19 中是甲醛或丁酮的吸收光谱从图中可以看出 λ 在 1700 左右的这一条最强的吸收谱带是相应于从基态到 A_1 的容许跃迁 f 近于 1 而其它吸收谱带都相应于禁戒跃迁, 但是由于 H_2CO 的骨架并非严格地 C_{2v} 点群, 因此基于这个点群而得到的禁戒跃迁并不是完全不能进行, 只是

的骨架并非严格地 C_{2v} 点群, 因此基于这个点群而得到的禁戒跃迁并不是完全不能进行, 只是

他们的吸收谱带很弱,从表 15-5 中可以看出它们的 f 值都很小。其中从上到下的四种跃迁就相应于图 15-19 中四条谱带。

表 15-5 羰基化合物的紫外吸收带和它们跃迁情况的分析
(λ 和 f 值是从许多化合物中求得的)

$\lambda_{\text{极大}} (\text{\AA})$	f (振子强度)	组 态 变 化	上边态的对称性	从选择定则来看
1700	0.5	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	1A_1	对称性容许
1800	0.02	$n \rightarrow \sigma^*$	1B_1	对称性禁戒
2800	0.0004	$n \rightarrow \pi^*$	1A_2	对称性禁戒
3500	10^{-5}	$n \rightarrow \pi^*$	${}^3A_2(?)$	对称性和自旋都是禁戒

按照选择定则自旋是不能改变的,因此表 15-5 中最后的一个跃迁应该是自旋禁戒的。这一规则对小的原子和双原子分子是符合的,但是由于在多原子分子中存在着核电荷较大的核,它对具有轨道运动并进行着自旋的电子作用的结果就会使电子的自旋有相对的变化,所以即使象甲醛这样简单的分子并不能完全排除成为三重态的可能性。

2. 共轭分子电子光谱的自由电子模型

共轭分子的电子光谱通常有两种谱带一种叫做 K 带(从德文的共轭作用的名称而来)另一种叫做 R 带(从德文基团的名称而得来) K 带是强带, R 带是弱带, K 带的 $\lambda_{\text{极大}}$ 随共轭键的长度而增大。现在我们以辛四烯 C_8H_{10} 为例来说明自由电子模型在解释共轭分子电子光谱中的应用。图 15-20 为辛四烯的结构图,其中碳原子都是以 sp^3 杂化轨道相互形成 σ 键骨架,电子可以在此分子中自由移动,在分子外,势能假定等于零,这就是我们曾在第五章中讨论过的在一维势箱中运动的自由质点问题。根据(5-30)和(5-32)式可得电子的能量和波函数为

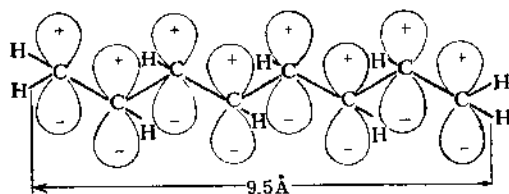


图 15-20 辛四烯分子的骨架和 π 电子

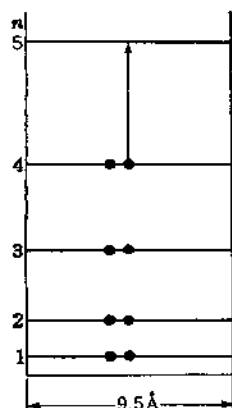


图 15-21 辛四烯在基态时电子所占分子轨道的情况,箭头表示观察到的吸收带的所相应的跃迁

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n=1, 2, 3, \dots, \quad (15-165)$$

$$\psi = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (15-166)$$

根据保里不相容原理,每个轨道上只能容纳二个电子,因此辛四烯中的 8 个 π 电子将占据着从 $n=1 \sim 4$ 的四个分子轨道(见图 15-21)可以预料最长波长的跃迁相应于当吸收辐射时电子从 $n=4$ 跳到 $n=5$ 的情况(这时所需的能量最小),其能量变化为

$$E_5 - E_4 = (5^2 - 4^2) \frac{h^2}{8ml^2}$$

将 $l=9.5 \text{ \AA}$ 代入就可算出 $\omega=27000 \text{ cm}^{-1}$ 实验结果 $\lambda_{\text{极大}}=33100 \text{ cm}^{-1}$ 可见计算和实验是比较符合的。

3. 芳香族化合物中的电子光谱

我们可以用简单分子轨道理论来处理。这类光谱现以苯为例加以

说明。在第十三章中曾讲到用 HMO 法处理苯分子时可以得到六个分子轨道, 即(13-72)~

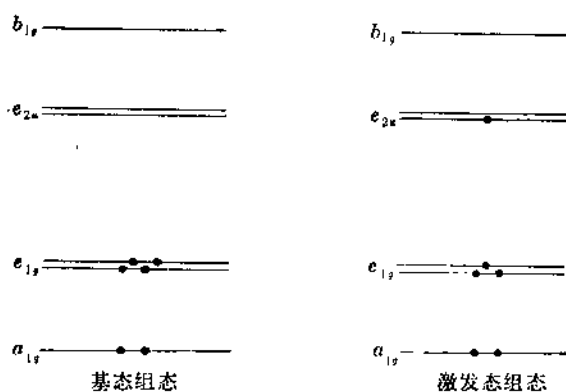


图 15-22 苯的基态和第一激发态的电子组态

A_{2u} 因此要使跃迁矩不为零只有向 A_{2u} 和 E_{1u} 的跃迁才有可能, 因为多重性的改变也是选择定则所不允许的, 因此可以预料只有单态-单态之间的跃迁才是允许的, 因为在激发态中没有态 A_{2u} 所以只有向态 E_{1u} 的跃迁。

在图 15-23 中最强谱带的跃迁就是 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$, ($f=1.2$) 在近 2100 \AA 处将是跃迁 ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 或 ${}^1E_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ($f=0.12$) 近 2500 \AA 处将是跃迁 ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 是一个次强谱带 ($f=0.002$), 这个跃迁虽然从选择定则的角度来考虑是禁戒跃迁但可以认为它是振动电子跃迁的结果, 其中电子激发与对称性为 E_{1u} 的振动激发同时发生。在 3400 \AA 处还有一个很弱的谱带 ($f < 7 \times 10^{-12}$) 这相当于 ${}^3B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ 这里把上边的状态取作 ${}^3B_{1u}$ 因为从理论上这个状态是苯的最低三重态。与其它许多有机分子类似苯在 1500 \AA 处也有吸收, 这是由所谓里德堡跃迁所引起的当进行跃迁时 O 原子的 $2p\pi$ 电子的主量子数可以增加一或更多, 这些跃迁就形成里德堡线系 (类似于氢原子中大家熟知的巴尔麦系)。

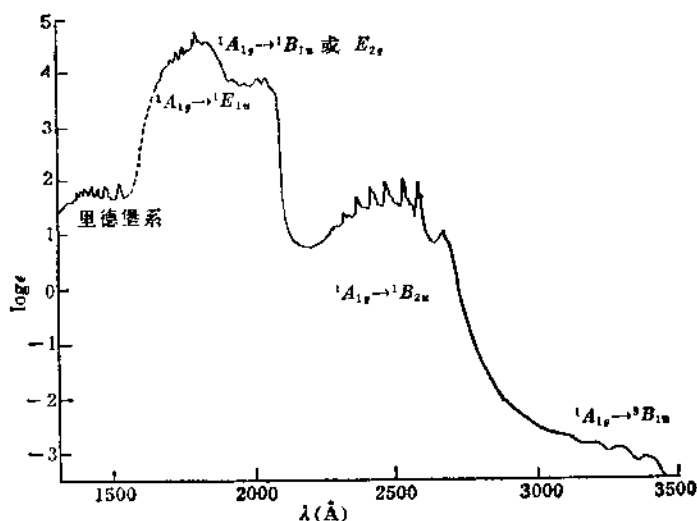


图 15-23 苯在紫外吸收区的吸收光谱

习 题

1. 从分子轨道法和价键理论分别求得乙烯的 ${}^1\psi_0 \rightarrow {}^1\psi_1$ 的跃迁矩为:

$$(\mu)_{01}(\text{MO}) = 4.7 \times 10^{-18} \text{ e. s. u. } (\mu)_{01}(\text{VB}) = 1.73 \times 10^{-18}$$

已知此跃迁相应的吸收带的 $\lambda_{\text{最大}}$ 为 1600 \AA , 试以此值分别计算(相应于两种方法)振子强度, 并与实验值 $f \sim 0.3$ 进行比较。

2. 若 ν_x , ν_y 和 ν_z 为三维谐振子的本征频率, 试求出三维谐振子的选择定则。

3. 试证明对于在一维势箱中运动的一个带电粒子, 当从量子数 n 跃迁到 m 时, 若 $(n+m)$ 是奇数其跃迁的振子强度为

$$f_{mn} = \frac{64}{3\pi^2} \frac{n^2 m^2}{(m^2 - n^2)^3}$$

若 $(n+m)$ 为偶数则

$$f_{mn} = 0$$

4. 已知某一吸收谱带, 其 $\nu_{\text{最大}} = 22900$ 厘米/克分子而最大值处是在 31950 cm^{-1} , 其半宽度 $h = 5060 \text{ cm}^{-1}$, 试计算 f_{nm} , D_{nm} , B_{nm} , A_{mn} 和 \bar{T} 。

5. 从微波光谱中测得 HCN 和 DCN 的转动常数为

	$B(\text{mc/s})$
$\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	44315.8
$\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	36207.5

试求出 $r_{\text{C-N}}$ 和 $r_{\text{C-D}}$ 。

6. 如果将一个氢原子置于一个小而均匀的沿着 z 轴方向的电场 $|E_0|$ 中, 显然作用在电子上的微扰项可以写成

$$V = -e|E_0|z = -e|E_0|R \cos \theta$$

根据一级微扰理论 $1s$ 和 $2s$ 的波函数可以写成

$$\psi = 1s + A2p_z + B3p_z + \dots$$

$$\psi' = 2s + A'2p_z + B'3p_z + \dots$$

其中 A , A' , B , B' 是与 $|E_0|$ 成比例的常数, 试证明在此情况下选择定则 $\Delta l \leq \pm 1$ 将不再成立, 而 $1s$ 与 $2s$ 间的跃迁则是可能的并将与 $|E_0|$ 成比例。

7. 试用自由电子模型证明, 对于包含 $3n$ 个碳原子的直链多烯烃的第一吸收带的波长与 n 成正比, 即 $\lambda \propto n$ 。

8. 试根据 $D_{\infty h}$ 群的特征标表求出乙炔分子的简正振动的数目。

9. 从实验观察到 HCl^{35} 的基频和起始的三个泛频的频率(单位为 cm^{-1}) 分别为 2885.9, 5668.1, 8347.0 和 10,923.1, 试计算真实振动频率 ν_0 和非谐振性常数。

10. 从 HMO 法得知顺式和反式-丁二烯都有四个分子轨道即 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 和 ψ_4 它们的各个态所属的不可约表示和缪立根符号可列出如下:

	ψ_4	ψ_3	ψ_2	ψ_1	
缪立根符号	N	V_1	V_2	V_3	V_4
顺 式	A_1	B_1	A_1	A_1	B_1
反 式	A_g	B_u	A_g	A_g	B_u

试指出对于顺式和反式丁二烯下列跃迁能否进行: $V_1 \leftarrow N$, $V_2 \leftarrow N$, $V_3 \leftarrow N$, $V_4 \leftarrow N$ 。

参 考 书

1. Jeffrey I. Steinfeld, *Molecules And Radiation An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*(1974).
2. C. Sandorfy, *Electronic Spectra And Quantum Chemistry*(1964).
3. 日本化学会编 实验化学讲座 3. 分子构造の決定(1957)。
4. G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spetroscopy*(1962).
5. R. E. Dodd, *Chemical Spectroscopy* (1962).
6. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*(1950).
7. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, (1945).
8. 米沢貞次郎等著, 量子化学入门(1964)。
9. J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of organic Molecules*, (1963).

参 考 文 献

1. A. Einstein, Verh. d. Deusch, *Phys. Ges.* **18**, 318(1916); *Phys. z.* **18**, 121 (1917).
2. P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 114**, 234 (1927); P. A. M. Dirac, *Quantum Mochanics*, 2nd. ed. Chap. 11.
3. J. Bielicki and V. Henri, *Physik. z.* **14**, 576(1913); W. Kuhn and E. Braur, *Z. Phys. Chem.* **B8**, 281 (1930); **B9**, 429(1930).
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* 2nd. ed. (1950)p. 218.
5. W. Gordy, W. V. Smith and Trambarulo, *Microwave Spectroscopy*. (1953); G. M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*(1962).
6. H. Eyring, L. J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, p. 118; E. B. Wilson, Jr J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibration*, p. 48.

附 录 I

一些物理常数

光速 c	2.997925×10^8 米/秒 或 2.997925×10^{10} 厘米/秒
电子的电荷 e	1.607191×10^{-19} 库仑 或 4.8025×10^{-10} 静电系电位
亚佛加德罗数 N_A	6.020169×10^{23} /摩尔
哈崔 $H = \frac{e^2}{a_0}$	27.205 eV
原子质量单位	1.66053×10^{-27} 千克 或 1.66053×10^{-24} 克
电子的静质量 m_e	9.109558×10^{-31} 千克 或 9.109558×10^{-28} 克
质子的静质量 m_p	1.672614×10^{-27} 千克 或 1.672614×10^{-24} 克
普朗克常数 h	6.626196×10^{-34} 焦·秒 或 6.626196×10^{-27} 尔格·秒
\hbar	1.054592×10^{-34} 焦·秒 或 1.054592×10^{-27} 尔格·秒
里德堡常数 R_∞	109737×10^7 米 ⁻¹ 或 109737.303 厘米 ⁻¹
(核质量为无限大时)	
波尔米径 a_0	5.29169×10^{-11} 米 或 0.529169×10^{-8} 厘米
自由电子的 g 因子	2.0023

附 录 II

能量转换表

	焦 耳	尔 格	电 子 伏 特	厘 米 ⁻¹	卡·克分子
焦耳	1.0	10^7	6.24146×10^{18}	5.03404×10^{23}	1.43834×10^{23}
尔格	10^{-7}	1.0	6.24146×10^{-11}	5.03404×10^{15}	1.43834×10^{16}
电子伏特	1.60219×10^{-19}	1.60219×10^{-12}	1.0	8065.48	2.30450×10^4
厘米 ⁻¹	1.98648×10^{-23}	1.98648×10^{-16}	1.23983×10^{-4}	1.0	2.85724
卡·克分子 ⁻¹	6.95246×10^{-24}	6.95246×10^{-17}	4.33934×10^{-5}	3.49989×10^{-1}	1.0

附 录 III

一些重要的积分公式

1. $\int x^n e^{ax} dx = \frac{x^n e^{ax}}{a} - \frac{n}{a} \int x^{n-1} e^{ax} dx$
2. $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}, n > -1, a > 0$
3. $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$
4. $\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$
5. $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$
6. $\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$
7. $\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$
8. $\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$
9. $\int_1^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{e^{-a}}{a}$
10. $\int_1^{\infty} x e^{-ax} dx = \frac{e^{-a}}{a^2} (1+a)$
11. $\int_1^{\infty} x^2 e^{-ax} dx = \frac{2e^{-a}}{a^3} \left(1+a+\frac{a^2}{2}\right)$
12. $\int_1^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} \equiv A_n(a)$
13. $\int_{-1}^{+1} e^{-ax} dx = \frac{1}{a} (e^a - e^{-a})$
14. $\int_{-1}^{+1} x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2} \{e^a - e^{-a} - a(e^a + e^{-a})\}$
15. $\int_{-1}^{+1} x^n e^{-ax} dx = (-1)^{n+1} A_n(-a) - A_n(a)$

附 录 IV

c^k 和 a^k 的表格

本附录给出了按(9-44)和(9-48)式的 s, p, d 的 $c^k(l_i m_i; l_j m_j)$ 和 $a^k(l_i m_i; l_j m_j)$ 的值。

注意, $c^k(l_j m_j; l_i m_i) = (-1)^{(m_i - m_j)} c^k(l_i m_i; l_j m_j)$, 表中 l_i 和 l_j 都用符号 s, p, d 米表示。

I. s, p, d 电子的 $c^*(l, m_l; l, m_l)$

	m_{l_1}	m_{l_2}	k				
			0	1	2	3	4
ss	0	0	1	0	0	0	0
s_1	0	± 1	0	$-\sqrt{1/3}$	0	0	0
	0	0	0	$\sqrt{1/3}$	0	0	0
p_1	± 1	± 1	1	$-\sqrt{1/25}$	0	0	0
	± 1	0	0	$\sqrt{3/25}$	0	0	0
	± 1	∓ 1	0	$\sqrt{6/25}$	0	0	0
	± 0	0	1	$\sqrt{4/25}$	0	0	0
sd	0	± 2	0	0	$\sqrt{1/5}$	0	0
	0	± 1	0	0	$\sqrt{1/5}$	0	0
	0	± 0	0	0	$\sqrt{1/5}$	0	0
pa	± 1	± 2	0	$-\sqrt{6/15}$	0	$\sqrt{3/245}$	0
	± 1	± 1	0	$\sqrt{3/15}$	0	$-\sqrt{9/245}$	0
	± 1	0	0	$-\sqrt{1/15}$	0	$\sqrt{18/245}$	0
	± 1	∓ 1	0	0	0	$-\sqrt{30/245}$	0
	± 1	∓ 2	0	0	0	$\sqrt{45/245}$	0
	0	± 2	0	0	0	$\sqrt{15/245}$	0
	0	± 1	0	$-\sqrt{3/15}$	0	$-\sqrt{24/245}$	0
	0	0	0	$\sqrt{4/15}$	0	$\sqrt{27/245}$	0
	± 2	± 2	1	0	$\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{1/441}$
	± 2	± 1	0	0	$\sqrt{6/49}$	0	$-\sqrt{5/441}$
da	± 2	0	0	0	$-\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{15/441}$
	± 2	∓ 1	0	0	0	0	$-\sqrt{35/441}$
	± 2	∓ 2	0	0	0	0	$\sqrt{70/441}$
	± 1	± 1	1	0	$\sqrt{1/49}$	0	$-\sqrt{16/441}$
	± 1	0	0	0	$\sqrt{1/49}$	0	$\sqrt{30/441}$
	± 1	∓ 1	0	0	$-\sqrt{6/49}$	0	$-\sqrt{40/441}$
	0	0	1	0	$\sqrt{4/49}$	0	$\sqrt{36/441}$

注意: 如果属于有 \pm 号的情况, 应用时在 m_{l_1} 和 m_{l_2} 两项中必须同时都用上面的, 或都用下面的 \pm 号。

II. s, p, d 电子的 $a^k(l, m_{l_1}; l, m_{l_2})$

	m_{l_1}	m_{l_2}	k		
			0	2	4
ss	0	0	1	0	0
sp	0	± 1	1	0	0
	0	0	1	0	0
pp	± 1	± 1	1	$1/25$	0
	± 1	0	1	$-2/25$	0
	0	0	1	$4/25$	0
sd	0	± 2	1	0	0
	0	± 1	1	0	0
	0	0	1	0	0
pd	± 1	± 2	1	$2/35$	0
	± 1	± 1	1	$-1/35$	0
	± 1	0	1	$-2/35$	0
	0	± 2	1	$-4/35$	0
	0	± 1	1	$2/35$	0
	0	0	1	$4/35$	0
dd	± 2	± 2	1	$4/49$	$1/441$
	± 2	± 1	1	$-2/49$	$-4/441$
	± 2	0	1	$-4/49$	$6/441$
	± 1	± 1	1	$1/49$	$16/441$
	± 1	0	1	$2/49$	$24/441$
	0	0	1	$4/49$	$36/441$

注意：在共有 \pm 号的情况中， m_{l_1} 和 m_{l_2} 两项中的四个 \pm 号可以任意组合。

附 录 V

化学上重要对称群的特征标表

1. 无轴群

$$\frac{G_1 | E}{A | 1}$$

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2
A''	1	-1	z, R_x, R_y	xy, yz, xz
C_2	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2
A_u	1	-1	x, y, z	xy, xz, yz

2. C_n 群

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$z = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	$\begin{Bmatrix} 1 & z & z^2 \\ 1 & z^2 & z \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} z & z^2 & 1 \\ z^2 & 1 & z \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} z^2 & 1 & z \\ 1 & z & z^2 \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (yz, xz)$

C_4	E	C_4	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	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 & -i & 1 \\ -1 & -i & 1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i & 1 & -i \\ -i & 1 & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 & i & -1 \\ 1 & -1 & -i & -i \end{Bmatrix}$	$(x, y) (R_x, R_y)$	(yz, xz)

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
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	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. C_{nv} 群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_{v(xy)}$	$\sigma'_{v(yz)}$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
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	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

5. C_{nh}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_6	S_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{Bmatrix} 1 & e & e^* \\ 1 & e^* & e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e & e^* \\ e^* & e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e^* & e \\ e & e^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & e \\ 1 & e^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e & e^* \\ e^* & e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e^* & e \\ e & e^* \end{Bmatrix}$	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{Bmatrix} 1 & e & e^* \\ 1 & e^* & e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e & e^* \\ e^* & e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} e^* & e \\ e & e^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -e \\ -1 & -e^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -e & -e^* \\ -e^* & -e \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -e^* & -e \\ -e & -e^* \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4	σ_h	S_4^3		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ 1 & i \end{Bmatrix}$	(x, y)	

6. D_{nh} 群

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		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	σ	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	μ	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	π	

D_{3h}	E	$2C_2$	$3C_2'$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	σ	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6^5$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	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	1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	1	-1	2	0	0	2	1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
$E_{2g''}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	1	2	0	0	σ	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	1		
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	(x, y)	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

7. D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		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	σ	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$2C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	R_z	
E_g	2	1	0	2	1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1		(xz, yz)
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	σ	
E_u	2	1	0	2	1	0	(x, y)	

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^2		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
H	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	H	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_6	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2-y^2, z^2
E_g	$\begin{Bmatrix} 1 & \delta & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy); (xz, yz)$
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon \end{Bmatrix}$						(x, y)	

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^3-y^2+z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$					$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	(xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2x^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy, xz, yz)

C_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6C_6$	$8C_6$	$3C_2$	$6C_2$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	1	2	0		(xz, yz, xy)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	1	-1		
T_{2g}	3	0	1	1	-1	3	-1	0	-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_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\phi$...	∞C_∞		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	1	R_z	
$\Pi_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \Phi$...	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\Phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\Phi$...	0		
...		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty$...	∞C_∞	i	$2C_2^\phi (2C_\infty)$...	$\infty C_2 (iC_\infty)$		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1	(R_x, R_y)	x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	...	-1	1	1	...	-1		
Π_g	2	$2 \cos \Phi$...	0	2	$-2 \cos \Phi$...	0		(xz, yz)
Δ_g	2	$2 \cos \Phi$...	0	2	$2 \cos 2\Phi$...	0		(x^2-y^2, xy)
...		
Σ_u^+	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	(x, y)	
Σ_u^-	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
Π_u	2	$2 \cos \Phi$...	0	-2	$2 \cos \Phi$...	0		
Δ_u	2	$2 \cos 2\Phi$...	0	-2	$-2 \cos 2\Phi$...	0		
...		