

# 量子化学原理及其应用

罗明道 颜肖慈 欧阳礼 编著



武汉大学研究生教材

社

责任编辑 官仕龙  
封面设计 汪卉

ISBN 7-307-02701-1



9 787307 027015 >

ISBN 7-307-02701-1/O · 199

定价:15.00 元

# 量子化学原理及其应用

罗明道 颜肖慈 欧阳礼 编著

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

量子化学原理及其应用/罗明道, 颜肖慈, 欧阳礼编著. -  
武汉: 武汉大学出版社, 1999. 5

ISBN 7-307-02701-1

I 量…

II ①罗… ②颜… ③欧…

III ①量子化学—理论 ②量子化学—应用

IV O641.12

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

核工业中南三〇九印刷厂印刷

(432600 湖北省安陆市第九号信箱)

新华书店湖北发行所发行

1999年5月第1版 1999年5月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.75

字数: 353千字 印数: 1—1000

ISBN 7-307-02701-1/O · 199 定价: 15.00元

本书如有印装质量问题, 请寄承印厂调换

# 前 言

量子化学是将量子力学原理与化学相结合形成的一门理论学科。目前，它已渗透到无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学、电化学、界面化学等领域，使它们的研究深入到微观层次。同时，随着新化合物的合成和结构的测定，为量子化学提出了新的课题。因此，量子化学与这些学科相辅相成，互相促进，推动了整个化学学科的发展。量子化学已成为现代化学工作者必备的基础知识之一。

本书是在自 1980 年以来的教学和教材实践的基础上编写而成的。

本书主要内容是：量子力学（基本假定、几个简单体系的解、表象理论、相同粒子、电子自旋、微扰理论和变分原理），群论，化学键三大理论（分子轨道理论、价键理论和配位场理论）及其在化学热力学、电化学、化学动力学、试剂显色反应、生物化学、药物化学和光谱学等诸方面的应用和最新成就。

本书使用法定计量单位和 SI 制。

本书编写参考了国内外有关量子化学教材，收集了最近期刊的有关文献，此外将我们已正式发表的部分研究工作也收录了进去。

本书可作为化学类各专业的研究生和高年级本科生的教学用书，也可作为化学工作者和生物学类、药学类有关专业工作者和学生的参考书。

使用本书的教师可根据教学计划给定的学时数和专业需要选取适当章节进行讲授。

本书第1章、3~6章、9章及12章由罗明道编写，第2，10章由颜肖慈编写，第7，8，11章由欧阳礼编写。最后由罗明道统稿。全部插图由罗明道绘制。

本教材的出版得到武汉大学出版社、武汉大学研究生院及化学系的关心和资助。得到“中国建设银行湖北省分行尊师重教联合会1997年度优秀研究生教材出版奖励基金”资助。得到焦庚辛教授、屈松生教授的鼓励、推荐和指导，他们还审阅了部分章节。赵红和任红轩同志抄写了部分章节。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，疏漏和错误之处，敬请读者批评指正。

编 者

1998年6月于武昌珞珈山

# 目 录

第 1 章 量子力学中的状态和力学量	1
1.1 量子力学的基本假定	2
1.2 算符间的关系	8
1.3 共同本征函数系和力学量完全集合	11
1.4 力学量的平均值和方差平均值	13
1.5 测不准关系式的导出	14
习题	16
第 2 章 几个简单体系的 Schrödinger 方程及其解	19
2.1 箱中粒子	19
2.2 谐振子	25
2.3 轨道角动量	34
2.4 氢原子或类氢离子	45
2.5 刚性转子	52
习题	55
第 3 章 表象理论	57
3.1 Dirac 符号	57
3.2 态矢量和力学量算符的表象	64
3.3 基矢量的变换	68
习题	70
第 4 章 电子自旋和相同粒子	72
4.1 自旋角动量的本征值和本征函数	72

4.2	自旋算符和自旋波函数的矩阵表象	74
4.3	电子的总波函数	77
4.4	角动量的加和规则	78
4.5	相同粒子	82
4.6	Born-Oppenheimer 近似	88
	习题	90
<b>第5章</b>	<b>微扰理论和变分法</b>	92
5.1	定态微扰理论	92
5.2	氢原子基态的微扰法处理	98
5.3	变分原理	100
5.4	氢原子基态的变分处理	102
5.5	线性变分函数	101
	习题	106
<b>第6章</b>	<b>群论</b>	107
6.1	对称元素和对称操作	107
6.2	群的基本知识	112
6.3	分子对称群	118
6.4	几个点群的表示	125
6.5	群表示的一般理论	130
6.6	群表示理论代数	134
6.7	表示与本征函数	136
6.8	对称性与物性	145
	习题	148
<b>第7章</b>	<b>Hellmann-Feynman 定理和维里定理</b>	150
7.1	Hellmann-Feynman 定理	150
7.2	维里定理	153
7.3	变分法与维里定理	156

习题 .....	157
<b>第 8 章 价键理论</b> .....	159
8.1 氢分子 .....	159
8.2 电子配对法的要点 .....	166
8.3 杂化轨道理论 .....	167
8.4 群论在杂化轨道中的应用 .....	173
8.5 苯的 $\pi$ 电子基态 .....	184
习题 .....	189
<b>第 9 章 分子轨道理论</b> .....	190
9.1 轨道近似 .....	190
9.2 Hückel 分子轨道法 (HMO) .....	193
9.3 $N_2$ 分子 .....	196
9.4 分子的电子光谱项 .....	202
9.5 乙硼烷的结构 .....	212
9.6 共轭环烯烃 .....	215
9.7 分子轨道图形理论 .....	218
9.8 分子轨道对称守恒原理 .....	222
9.9 HFR (Hartree-Fock-Roothaan) 方程 .....	230
9.10 量子化学计算方法简介 .....	239
9.11 等瓣相似理论 .....	253
9.12 原子簇化合物的结构规则 .....	255
9.13 共价的新定义 .....	257
习题 .....	261
<b>第 10 章 电子结构与物理化学性质间的关系</b> .....	263
10.1 热力学性质方面 .....	263
10.2 电化学性质方面 .....	275
10.3 反应性能方面 .....	296

10.4	分析试剂方面.....	305
10.5	蛋白质的电子结构.....	318
10.6	药物分子的电子结构与活性.....	322
	习题.....	330
<b>第 11 章</b>	<b>配位场理论</b> .....	<b>333</b>
11.1	三维旋转群的不可约表示.....	333
11.2	谱项波函数和能量.....	334
11.3	晶体场理论.....	341
11.4	配合物的电子光谱.....	348
11.5	分子轨道理论.....	350
	习题.....	357
<b>第 12 章</b>	<b>轨道和光谱</b> .....	<b>359</b>
12.1	紫外和可见吸收光谱.....	359
12.2	红外和拉曼光谱.....	366
12.3	核磁共振.....	378
12.4	电子自旋共振.....	384
12.5	光电子能谱.....	395
	习题.....	402
<b>附录 1</b>	.....	<b>405</b>
<b>附录 2</b>	.....	<b>406</b>
<b>附录 3</b>	.....	<b>426</b>
<b>主要参考书目</b>	.....	<b>427</b>

## 第 1 章 量子力学中的状态和力学量

大家知道，对于质量不太小（比原子、分子大得多）和速度不太大（比光速小得多）的宏观物体运动规律的描述是用牛顿运动方程式，它是经典力学的基础。经典力学的显著特点是：

(1) 运动着的物体的位置坐标和速度（或动量）坐标可以同时测定；

(2) 能量是连续变化的；

(3) 粒子运动和波动的不可调和性。

然而，在 19 世纪末叶发现了经典力学不能说明关于原子大小的微观粒子行为的各种实验事实，如黑体辐射、光电效应和原子光谱等。为了解释上述现象，在 1900 年，以 Planck 发表的黑体辐射分布定律的理论推导为标志的旧量子论诞生了。接着，1905 年，Einstein 提出光子学说，解释了光电效应。在他们工作的启发下，1913 年 Bohr 提出了原子结构理论，解释了原子光谱。旧量子论虽然解释了一些实验现象，但是对于化学键，哪怕是最简单的氢分子化学键问题都得不到令人满意的结果，这就使人们在认识真理的长河中，建立起新的理论体系。

1924 年，de Bröglie 提出了“实物微粒也具有波粒二象性”的大胆假设，1925 年，Heisenberg 提出矩阵力学，1926 年，Schrodinger 提出了波动方程，1927 年，Heisenberg 提出了测不准关系，后来，Dirac 又把矩阵力学和波动方程联系起来，并且算符化。于是量子力学这一新理论与经典力学并存于世。迄今，它仍是认识微观世界的有力武器。

## 1.1 量子力学的基本假定

整个量子力学建筑在几个基本假定的基础上。这些假定如同几何学中的公理一样，是不能被证明的。但是，它们是从实践中抽象出来的，同时它们的正确与否又不断地被实践所检验。

### 假定1 状态函数和几率

由  $3N$  个微粒组成的体系的任何一个状态完全可以用一个坐标波函数  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$  ( $=\Psi$ ) 来描述，并且  $\Psi^* \Psi dV$  表示在某时刻  $t$  发现体系在  $3N$  维微体积内的几率  $dW(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$  ( $=dW$ )，即

$$dW = \Psi^* \Psi dV = |\Psi|^2 dV \quad (1-1)$$

其中， $\Psi^*$  表示  $\Psi$  的共轭复波函数， $dV = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}$ 。

在整个空间找到粒子的总几率应该等于 1，即

$$W = \int \Psi^* \Psi dV = 1 \quad (1-2)$$

几率密度  $\rho$  为单位体积中粒子出现的几率，即

$$\rho = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2 \quad (1-3)$$

这里应该指出两点：

1. 一般来说，波函数  $\Psi$  是复数（即包含  $-1$  的平方根），这对于我们所讨论的问题没有什么影响。因为我们可以看到体系的物理性质全都依赖于实数量  $\Psi^* \Psi$ 。

2. 波函数  $\Psi(q, t)$  必须满足单值、有限、连续 3 个条件（此条件称为合格条件），即

(1)  $\Psi$  在坐标变化的区域内是单值的，这是由于  $\Psi^* \Psi$  是粒子出现的几率密度，而在同一个位置粒子出现的几率只能有一个值。

(2)  $\Psi$  在坐标变化的区域内是有限的，这是由于几率必须是有限的，不可能等于无穷大，即

$$\int \Psi^* \Psi dV = C \quad (1-4)$$

其中  $C$  是一个常数, 我们可使之归一化。式(1-4)也就是平方可积条件。

(3)  $\Psi$  在坐标变化的整个区域内必须是连续的, 而且有连续的一阶微商, 这是由于 Schrödinger 方程在本节假定  $V$  的讨论中是二阶线性微分方程。如果  $\Psi$  或其一阶微商是不连续的, 那就无法求得二阶微商。

**假定 II** 力学量与线性 Hermite 算符

对于微观体系的每一个可观测的力学量  $\Omega$ , 对应着一个线性 Hermite 算符  $\hat{\Omega}$ 。

算符是指作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号。常用尖角号  $\wedge$  表示。线性 Hermite 算符既是线性算符又是 Hermite 算符。若某算符  $\hat{\Omega}$  作用到  $\varphi_1(q)$  和  $\varphi_2(q)$  两个任意函数上, 有

$$\hat{\Omega}[c_1\varphi_1(q) + c_2\varphi_2(q)] = c_1\hat{\Omega}\varphi_1(q) + c_2\hat{\Omega}\varphi_2(q) \quad (1-5)$$

其中,  $c_1, c_2$  是任意常数, 则  $\hat{\Omega}$  为线性算符。

如果某算符  $\hat{\Omega}$  满足这样的运算:

$$\int \varphi_1^*(q) \hat{\Omega} \varphi_2(q) dV = \int \varphi_2(q) \hat{\Omega}^* \varphi_1^*(q) dV \quad (1-6)$$

式中  $\varphi_1(q), \varphi_2(q)$  是任意两个平方可积的函数, 积分在自变量的整个定义区域, 则称  $\hat{\Omega}$  为 Hermite 算符。

如果一个算符同时满足式(1-5)和(1-6), 则这样的算符为线性 Hermite 算符。

组成力学量算符的规则为

(1) 若力学量  $\Omega$  仅是时空坐标的函数, 则其算符  $\hat{\Omega}$  就是它自己  $\Omega$ , 即

$$\hat{\Omega}(q, t) = \Omega(q, t) \quad (1-7)$$

(2) 若力学量是动量  $p$ , 则动量算符  $\hat{p}$  可写成

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \quad (1-8)$$

其中  $\hbar = h/2\pi$ 。

(3) 如果力学量  $\Omega$  是坐标动量的某个函数, 那么  $\hat{\Omega}$  也是对应算符的函数。例如体系的能量等于动能  $T$  与位能  $V$  之和, 经典力学可写成

$$\begin{aligned} E &= T + V = (1/2m)p^2 + V \\ &= (1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \end{aligned}$$

式中  $V=V(x, y, z)$ 。将上式动量换成相应的算符, 有

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1-9)$$

式中  $\hat{H}$  就是 Hamilton 算符,  $\nabla^2$  是 Laplace 算符。

假定 III 力学量的本征函数和本征值

(1) 若某力学量  $\Omega$  的算符  $\hat{\Omega}$  作用到某一个状态函数  $\psi_n(q, t)$ , 有

$$\hat{\Omega}\psi_n(q, t) = \Omega_n\psi_n(q, t) \quad (1-10)$$

$\Omega_n$  是一个常数, 这个方程称为本征方程。力学量算符  $\hat{\Omega}$  的本征值就是  $\Omega_n$ ,  $\psi_n$  是属于  $\hat{\Omega}$  算符、本征值为  $\Omega_n$  的本征函数。式(1-10)表明, 在物理状态  $\psi_n(q, t)$  时, 力学量具有确定值。

(2) 力学量  $\Omega$  的测定值, 只能是这些本征值  $\Omega_n$ , 全部的本征值构成本征值谱。

(3) 本征函数  $\{\psi_n\}$  在数学上组成完全集合, 任何一个具有相同自变量, 在同一定义域且满足同样边界条件的连续函数, 都可以表示成这些本征函数的线性组合。

本征值和本征函数具有如下性质:

1° 本征值是实数。

证 设  $\hat{\Omega}$  是 Hermite 算符, 以  $\Omega$  表示它的本征值,  $\psi(x)$  是对应的本征函数, 为简便起见, 只讨论一维的情形。则

$$\hat{\Omega}\psi = \Omega\psi$$

由 Hermite 算符的定义, 有

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \varphi dx = \int \varphi \hat{\Omega}^* \psi^* dx$$

令式中  $\psi$  和  $\varphi$  都等于  $\hat{\Omega}$  的本征函数  $\psi$ , 则上式左边、右边分别等于:

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \psi dx = \Omega \int \psi^* \psi dx$$

$$\int \psi \hat{\Omega}^* \psi^* dx = \Omega^* \int \psi^* \psi dx$$

比较两式, 得  $\Omega = \Omega^*$ , 所以  $\Omega$  是实数。

2° 同一 Hermite 算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交。

证 设  $\hat{\Omega}$  是某个力学量对应的算符,  $\psi_m, \psi_n$  是它的本征函数, 分别属于两个不同的本征值  $\Omega_m, \Omega_n$ 。于是有

$$\hat{\Omega} \psi_m = \Omega_m \psi_m \quad (1-11)$$

$$\hat{\Omega} \psi_n = \Omega_n \psi_n \quad (1-12)$$

式(1-11)两边取共轭,

$$\hat{\Omega}^* \psi_m^* = \Omega_m^* \psi_m^* = \Omega_m \psi_m^* \quad (1-13)$$

用  $\psi_n$  左乘式(1-13), 且积分, 得

$$\int \psi_n \hat{\Omega}^* \psi_m^* dx = \Omega_m \int \psi_m^* \psi_n dx \quad (1-14)$$

用  $\psi_m^*$  左乘式(1-12), 且积分, 得

$$\int \psi_m^* \hat{\Omega} \psi_n dx = \Omega_n \int \psi_m^* \psi_n dx \quad (1-15)$$

将式(1-14)减去式(1-15), 又  $\hat{\Omega}$  为 Hermite 算符, 于是

$$(\Omega_m - \Omega_n) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (1-16)$$

而  $\Omega_m \neq \Omega_n$ , 所以

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (1-17)$$

这就证明了属于不同本征值的本征函数彼此正交。

3° 属于同一 Hermite 算符、同一本征值的不同的本征函数之间一般不正交, 但可用 Schmidt 方法使之正交化。

对应本征值  $\Omega_n$ , 设有  $k$  个线性无关的本征函数  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ ,

$\varphi_k$ , 可以组合如下, 令

$$\psi_1 = \left( \int \varphi_1^* \varphi_1 dx \right)^{-1/2} \varphi_1$$

且  $\int \psi_1^* \psi_1 dx = 1$ 。令

$$\psi_2' = \varphi_2 - \left( \int \psi_1^* \varphi_2 dx \right) \psi_1$$

可以证明  $\psi_2'$  与  $\psi_1$  正交, 对应的归一化函数为

$$\psi_2 = \left( \int \psi_2'^* \psi_2' dx \right)^{-1/2} \psi_2'$$

按此法做下去, 设  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$  已正交归一化, 令

$$\psi_{l+1}' = \varphi_{l+1} - \sum_{i=1}^l \left( \int \psi_i^* \varphi_{l+1} dx \right) \psi_i$$

则  $\psi_{l+1}'$  和  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$  分别正交, 对应的归一化函数为

$$\psi_{l+1} = \left( \int \psi_{l+1}'^* \psi_{l+1}' dx \right)^{-1/2} \psi_{l+1}'$$

这样继续下去, 就得到  $k$  个正交归一化的函数。它们都是同属于本征值  $\Omega_n$  的本征函数。

由上所述, 本征函数之间的正交归一化关系可表示为

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{m,n} \quad (1-18)$$

式中  $\delta_{m,n}$  为 Kronecker 符号。当  $m=n$  时,  $\delta_{m,n}=1$ ; 当  $m \neq n$  时,  $\delta_{m,n}=0$ 。当然可以推广到三维空间的波函数  $\psi(x, y, z)$ , 有

$$\int \psi_m^*(x, y, z) \psi_n(x, y, z) dV = \delta_{m,n}$$

若  $\Omega$  的本征值构成连续谱, Dirac 引入  $\delta$  函数, 满足下列条件:

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \\ \delta(x) = 0, \quad \text{当 } x \neq 0 \text{ 时} \end{cases} \quad (1-19)$$

上式表示  $\delta(x)$  只有在原点  $x=0$  附近的一个小范围内的值很大, 以致于它在这个范围内的积分为 1, 而对  $x$  取其他实数值时  $\delta(x)$

为 0。

#### 假定 IV 状态叠加原理

若某一个体系的可能状态用  $\psi_1$  和  $\psi_2$  表示, 那么应有

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (1-20)$$

$\psi$  也是体系的一个可能状态, 其中  $c_1, c_2$  是常数。这就是量子力学中的状态叠加原理。

由式(1-20)看出, 当粒子处于  $\psi_1$  态和  $\psi_2$  态的线性叠加的  $\psi$  态时, 粒子应该既处于  $\psi_1$  态, 又处于  $\psi_2$  态。状态叠加原理还有下面的含义: 若在  $\psi_1$  态某力学量值是  $\Omega_1$ , 在  $\psi_2$  态有值  $\Omega_2$ , 那么在  $\psi$  这个状态观察到  $\Omega_1$  的几率是  $c_1^*c_1 = |c_1|^2$ , 而观察到  $\Omega_2$  的几率是  $|c_2|^2$ , 且

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

现在推广到一般情形, 若状态  $\psi$  可以表示为许多状态  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$  的线性叠加, 即

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (1-21)$$

式中  $c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$  为常数。这时状态叠加原理表述如下: 当  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$  是体系的可能状态时, 它们的线性叠加  $\psi$  也是体系的一个可能状态, 且

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (1-22)$$

#### 假定 V Schrödinger 方程

若已知一宏观物体在某一时刻的状态, 用牛顿运动方程就完全可以知道以后任意时刻的状态。类似地, 在量子力学中, 当微观粒子在某一时刻的状态函数  $\Psi(q, t)$  为已知时, 以后时间粒子所处的状态也要由一个方程来决定。这个方程就是状态随时间变化的 Schrödinger 方程, 即

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (1-23)$$

其中, Hamilton 算符  $\hat{H} = \hat{H}(q, i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, t)$ 。在直角坐标系中为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) \quad (1-24)$$

若所讨论的问题限于具有一定能量的稳定状态(即“定态”)的微观粒子的运动,如果  $\Omega$  为体系的总能量,则其算符即 Hamilton 算符  $\hat{H}$ , 它的本征值  $\Omega$ , 即体系的总能量  $E$ , 于是式(1-10)变为

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (1-25)$$

要使式(1-23)和式(1-25)同时成立,  $\Psi(q, t)$  必须满足:

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (1-26)$$

而  $\psi(q)$  必须满足微分方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (1-27)$$

本征方程式(1-27)就是定态的 Schrödinger 方程。而式(1-26)就是定态的波函数。

把式(1-26)代入式(1-1), (1-2)和(1-3), 得

$$\begin{aligned} dW(q) &= \psi^*(q)\psi(q)dV \\ W(q) &= \int \psi^*(q)\psi(q)dV \end{aligned} \quad (1-28)$$

$$\rho(q) = \psi^*(q)\psi(q) \quad (1-29)$$

## 1.2 算符间的关系

### 1.2.1 算符的运算规则

#### (1) 算符的相等

若两个算符  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  作用在任意函数  $\varphi(x)$  上, 满足

$$\hat{L}\varphi(x) = \hat{F}\varphi(x) \quad (1-30)$$

则说算符  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  相等, 表示为  $\hat{L} = \hat{F}$ 。

#### (2) 算符的相加

设  $\varphi(x)$  是任意函数, 如果算符  $\hat{L}$ ,  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  满足

$$\hat{G}\varphi(x) = \hat{L}\varphi(x) + \hat{F}\varphi(x) \quad (1-31)$$

则说算符  $\hat{G}$  是算符  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  之和, 可表示为  $\hat{G} = \hat{L} + \hat{F}$ 。

### (3) 算符的相乘

设  $\varphi(x)$  是任意函数, 若算符  $\hat{L}$ ,  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  满足

$$\hat{G}\varphi(x) = \hat{L}[\hat{F}\varphi(x)] \quad (1-32)$$

则说算符  $\hat{G}$  是算符  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  之积, 表示为  $\hat{G} = \hat{L}\hat{F}$ 。算符  $\hat{G}$  可理解为包含着双重运算的一个算符。它对任意函数  $\varphi(x)$  的作用, 就等于首先用  $\hat{F}$  作用于  $\varphi(x)$  而得一个新的函数  $\hat{F}\varphi(x)$ , 然后再用  $\hat{L}$  作用到  $\hat{F}\varphi(x)$  这个函数上, 而得到  $\hat{L}[\hat{F}\varphi(x)]$ 。

值得指出的是, 按此定义, 两个算符的乘积与作用的次序有关, 即一般说来,  $\hat{L}\hat{F} \neq \hat{F}\hat{L}$ 。例如:  $x\hat{p}_x \neq \hat{p}_xx$ 。由此可推广到多个算符相乘, 它们满足结合律和分配律, 但不满足交换律。

## 1.2.2 量子泊松方括

设  $\hat{L}, \hat{F}$  为两个力学量算符, 量子泊松方括定义为

$$i\hbar [\hat{L}, \hat{F}] = \hat{L}\hat{F} - \hat{F}\hat{L} \quad (1-33)$$

先讨论  $x$  和  $\hat{p}_x$  两个算符。当  $x\hat{p}_x$  和  $\hat{p}_xx$  乘积算符分别作用到  $\varphi(x)$  上, 有

$$x\hat{p}_x\varphi(x) = -i\hbar x \frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}$$

$$\hat{p}_xx\varphi(x) = -i\hbar \varphi(x) - i\hbar x \frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}$$

作用结果并不相同, 两式相减后得

$$x\hat{p}_x\varphi(x) - \hat{p}_xx\varphi(x) = i\hbar \varphi(x) \quad (1-34)$$

由于  $\varphi(x)$  是任意的波函数, 于是有

$$x\hat{p}_x - \hat{p}_xx = i\hbar$$

由式(1-33), 有

$$i\hbar [x, \hat{p}_x] = x\hat{p}_x - \hat{p}_xx = i\hbar \quad (1-35)$$

所以  $[x, \hat{p}_x] = 1$ 。式(1-35)就是  $x$  和  $\hat{p}_x$  两算符的对易关系。

用同样的方法可以得到

$$\begin{cases} i\hbar [y, \hat{p}_y] = y\hat{p}_y - \hat{p}_yy = i\hbar \\ i\hbar [z, \hat{p}_z] = z\hat{p}_z - \hat{p}_zz = i\hbar \end{cases} \quad (1-36)$$

从上述讨论可看出, 若  $[\hat{L}, \hat{F}] \neq 0$ , 即  $\hat{L}\hat{F} \neq \hat{F}\hat{L}$ , 则说  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  两算符不对易。

若  $[\hat{L}, \hat{F}] = 0$ , 即  $\hat{L}\hat{F} = \hat{F}\hat{L}$ , 则说算符  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  是对易的。例如:  $\hat{p}_x$  和  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_y$  和  $\hat{p}_z$ ,  $\hat{p}_z$  和  $\hat{p}_x$  分别都是对易的。对于  $x, y, z$  之间也是对易的。

我们可以将坐标  $(q_r, q_s = x, y, z)$  和动量算符  $(\hat{p}_r, \hat{p}_s; r, s = x, y, z)$  的对易关系归纳为下列一般形式, 通常称为量子条件:

$$\begin{cases} q_r q_s - q_s q_r = 0 \\ \hat{p}_r \hat{p}_s - \hat{p}_s \hat{p}_r = 0 \\ q_r \hat{p}_s - \hat{p}_s q_r = i\hbar \delta_{rs} \end{cases} \quad (1-37)$$

其中, 当  $r=s$  时,  $\delta_{rs}=1$ ; 当  $r \neq s$  时,  $\delta_{rs}=0$ 。

常数和任意算符都对易, 即  $[\hat{L}, C] = 0$ , 其中  $C$  为常数。

力学量都是坐标和动量的函数, 知道了坐标和动量算符间的对易关系, 就可以得出其他力学量间的对易关系。

若  $\hat{L}\hat{F} = -\hat{F}\hat{L}$ , 即  $[\hat{L}, \hat{F}] = \hat{L}\hat{F} - \hat{F}\hat{L} = 2\hat{L}\hat{F}$ , 则说  $\hat{L}$  和  $\hat{F}$  是反对易的。当然反对易是不对易的一种特殊情况。

### 1.2.3 对易关系的计算方法

(1) 直接法 此法就是将两算符乘积  $\hat{L}\hat{F}$  和  $\hat{F}\hat{L}$  分别作用到一个任意函数  $\varphi$  上, 然后将所得结果相减, 就可以得到  $\hat{L}\hat{F} - \hat{F}\hat{L}$ 。该法较麻烦。

(2) 量子泊松方括的运算规则

量子泊松方括满足下列几个基本规则:

$$[\hat{L}, \hat{F}] = -[\hat{F}, \hat{L}] \quad (1-38)$$

$$[\hat{L}, \hat{F} + \hat{G}] = [\hat{L}, \hat{F}] + [\hat{L}, \hat{G}] \quad (1-39)$$

$$[\hat{L}, \hat{F}\hat{G}] = [\hat{L}, \hat{F}]\hat{G} + \hat{F}[\hat{L}, \hat{G}] \quad (1-40)$$

或

$$[\hat{L}\hat{F}, \hat{G}] = [\hat{L}, \hat{G}]\hat{F} + \hat{L}[\hat{F}, \hat{G}] \quad (1-40)'$$

式(1-39)的证明如下:

$$\begin{aligned} [\hat{L}, \hat{F} + \hat{G}] &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{L}(\hat{F} + \hat{G}) - (\hat{F} + \hat{G})\hat{L}] \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{F} - \hat{F}\hat{L}) + \frac{1}{i\hbar} (\hat{L}\hat{G} - \hat{G}\hat{L}) \\ &= [\hat{L}, \hat{F}] + [\hat{L}, \hat{G}] \end{aligned}$$

即得式(1-39)。

利用这些关系,我们可以把复杂算符的泊松方括通过简单算符的泊松方括表示出来,且应用较简单的算符的对易关系而得到复杂算符的对易关系。例如:关于 $[\hat{L}\hat{G}\hat{F}, \hat{\Omega}\hat{R}\hat{T}]$ 复杂方括的运算,由式(1-40)可以先从逗号前展开,也可以先从逗号后展开运算。对于一些不对易算符,像 $x$ 和 $\hat{p}_x$ 、 $y$ 和 $\hat{p}_y$ 、 $z$ 和 $\hat{p}_z$ 等,从逗号前、后展开的结果在形式上不同,但可以证明实际上是等价的。

在算符的对易关系中,我们看到 Planck 常数有重要的意义,它标志着微观规律性与宏观规律之间的差异,如果在讨论的问题里 $\hbar$ 可以略去,则坐标和动量各分量之间都是对易的,这些力学量都有确定值,这样微观规律性就还原到宏观规律性。

### 1.3 共同本征函数系和力学量完全集合

什么情况下两个算符互相对易呢?如果两个算符 $\hat{\Omega}$ 和 $\hat{F}$ 有一组共同本征函数 $\{\varphi_n\}$ ,而且 $\{\varphi_n\}$ 组成完全系,则算符 $\hat{\Omega}$ 和 $\hat{F}$ 对易。这个定理证明如下:

已知

$$\hat{\Omega}\varphi_n = \Omega_n\varphi_n \quad (1-41)$$

$$\hat{F}\varphi_n = F_n\varphi_n \quad (1-42)$$

$\Omega_n, F_n$ 分别是 $\hat{\Omega}, \hat{F}$ 的本征值。将 $\hat{F}, \hat{\Omega}$ 分别左乘式(1-41)和(1-42),且相减,得

$$(\hat{F}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{F})\varphi_n = \Omega_n F_n \varphi_n - F_n \Omega_n \varphi_n = 0$$

设  $\psi$  是任意波函数, 由于  $\varphi_n$  组成完全系,  $\psi$  可以用  $\varphi_n$  展开:

$$\psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

于是有

$$(\hat{F}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{F})\psi = \sum_n c_n (\hat{F}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{F})\varphi_n = 0$$

既然  $\psi$  是任意波函数, 所以  $\hat{F}\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\hat{F} = 0$ , 即定理得证。

这个定理的逆定理也成立: 如果两个算符对易, 则它们必定存在一套共同的本征函数系。

上述定理可以推广到两个以上算符的情况中去。如果一组算符有共同的本征函数, 而且这些共同本征函数组成完全系, 则这组算符中的任何一个和其余的算符对易。这个定理的逆定理也成立。

显然, 在几个算符的共同本征函数所描写的状态中, 几个算符所代表的力学量都有确定值, 因此不同的力学量同时有确定值的充分必要条件就是这些力学量所对应的算符可以对易。

动量算符  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  相互对易, 所以它们有共同本征函数  $\psi_p$ , 并且  $\psi_p$  组成完全系, 在状态  $\psi_p$  中, 这 3 个算符同时有确定值  $p_x, p_y, p_z$ 。将来可以看到, 对于中心力场, 体系的 Hamilton 算符  $\hat{H}$ 、轨道角动量平方算符  $\hat{M}^2$  和轨道角动量在  $z$  轴的分量算符  $\hat{M}_z$  相互对易, 它们有共同的本征函数系, 如氢原子的定态波函数  $\{\psi_{nlm}\}$ , 在这些状态中,  $\hat{H}, \hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  依次有确定值  $E_n, l(l+1)\hbar^2$  和  $m\hbar$ 。

要完全确定体系所处的状态, 需要有一组相互对易的力学量 (通过它们的本征值, 这一组完全集是确定体系状态的力学量, 称为力学量的完全集合。在完全集合中力学量的数目一般与体系自由度的数目相等。例如: 三维空间中自由粒子的自由度是 3 (不考虑自旋), 完全确定它的状态需要 3 个力学量  $p_x, p_y, p_z$ 。氢原子中电子的自由度也定了, 完全确定它的状态需要 3 个相互对易的力

力学量  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$ , 或 3 个量子数  $n, l, m$ 。

## 1.4 力学量的平均值和差方平均值

### 1.4.1 力学量的平均值

若算符  $\hat{\Omega}$  和  $\hat{F}$  不对易, 一般地说, 它们不能同时有确定值。由于微观粒子的运动具有统计规律性(表现为几率波), 虽然某一力学量的测量不能像经典的宏观物理中那样得到确定值, 但总可以得到它的确定的平均值。对于处在给定状态的粒子, 如果它的某一个力学量  $\Omega$  有一定的取值几率分布:

测值  $\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_n, \dots$

出现次数  $N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, \sum_n N_n = N$

几率  $W(\Omega_1), W(\Omega_2), \dots, W(\Omega_n), \dots$ , 且  $\sum_n W(\Omega_n) = 1$

从而有一个平均值

$$\bar{\Omega} = \sum_n \Omega_n W(\Omega_n) \quad (1-43)$$

设  $\psi$  表示体系的一个可能的状态, 它可以用一套本征函数系展开, 即  $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$ , 也可以展开成  $\psi = \sum_m c_m \varphi_m$ , 于是有

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi dV &= \int \sum_m c_m^* \varphi_m^* \sum_n c_n \varphi_n dV = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \varphi_m^* \varphi_n dV \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \delta_{m,n} = \sum_n |c_n|^2 = 1 \end{aligned}$$

这里用了本征函数具有正交归一化的性质。说明  $|c_n|^2$  具有几率的意义。它表示在  $\psi$  状态观测到  $\Omega_n$  的几率, 即  $|c_n|^2 = W(\Omega_n)$ 。于是式(1-43)变为

$$\bar{\Omega} = \sum_n \Omega_n |c_n|^2 \quad (1-44)$$

对于积分

$$\begin{aligned}\int \psi^* \hat{\Omega} \psi dV &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \varphi_m^* \hat{\Omega} \varphi_n dV = \sum_{m,n} c_m^* c_n \Omega_n \int \varphi_m^* \varphi_n dV \\ &= \sum_n |c_n|^2 \Omega_n\end{aligned}\quad (1-45)$$

式(1-44)和(1-45)的右端相等, 所以得

$$\bar{\Omega} = \int \psi^* \hat{\Omega} \psi dV \quad (1-46)$$

这就是量子力学求平均值的公式。可以证明, 当  $\hat{\Omega}$  为 Hermite 算符时, 其平均值  $\bar{\Omega}$  为实数。

对于  $\bar{x}$  和  $\bar{p}_x$  平均值对时间的微分, 有下列 Ehrenfest 定理:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\bar{p}_x}{m}, \quad \frac{d\bar{p}_x}{dt} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

#### 1.4.2 差方平均值

为了定量地表示力学量算符  $\hat{\Omega}$  取值不确定程度, 即在多次测量中  $\Omega$  的个别取值所具有的统计偏差的大小, 引进力学量的差方平均值, 其定义为

$$\overline{(\Delta\Omega)^2} = \sum_n (\Omega_n - \bar{\Omega})^2 W(\Omega_n) \quad (1-47)$$

如果对于给定的状态, 力学量的取值是确定的, 则有  $\overline{(\Delta\Omega)^2} = 0$ ; 如果  $\Omega$  的取值不确定, 则  $\overline{(\Delta\Omega)^2}$  总大于零; 如果  $\overline{(\Delta\Omega)^2}$  越大, 说明  $\Omega$  的取值越不确定。

引进一个差方算符  $(\Delta\hat{\Omega})^2 = (\hat{\Omega} - \bar{\Omega})^2$ , 有

$$\overline{(\Delta\Omega)^2} = \int \psi^* (\Delta\hat{\Omega})^2 \psi dV = \int \psi^* (\hat{\Omega} - \bar{\Omega})^2 \psi dV \quad (1-48)$$

这就是力学量  $\hat{\Omega}$  的差方平均值公式。下节将用差方平均值导出测不准关系。

### 1.5 测不准关系式的导出

先考虑一维的情况。由差方平均值的定义, 位置的不确定度

为

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int \psi^* (\hat{x} - \bar{x})^2 \psi dx \quad (1-49)$$

动量的不确定度为

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \int \psi^* (\hat{p}_x - \bar{p}_x)^2 \psi dx \quad (1-50)$$

由于力学量算符都是 Hermite 算符, 所以  $\hat{x} - \bar{x}$  和  $\hat{p}_x - \bar{p}_x$  也是 Hermite 算符。

令

$$\alpha = \hat{x} - \bar{x}, \quad \beta = \hat{p}_x - \bar{p}_x \quad (1-51)$$

得

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int \psi^* \alpha^2 \psi dx \quad (1-52)$$

$$\overline{(\Delta p_x)^2} = \int \psi^* \beta^2 \psi dx \quad (1-53)$$

考虑积分

$$I(\xi) = \int |(\xi\alpha - i\beta)\psi|^2 dx \geq 0 \quad (1-54)$$

式中  $\xi$  是实参数; 积分区域在  $x$  变化的整个区间。因被积函数是绝对值的平方, 所以  $I(\xi)$  恒不小于零。将积分中的平方项展开, 得到

$$\begin{aligned} I(\xi) &= \int (\xi\alpha\psi - i\beta\psi) [\xi(\alpha\psi)^* + i(\beta\psi)^*] dx \\ &= \xi^2 \int (\alpha\psi)(\alpha\psi)^* dx - i\xi \int [(\beta\psi)(\alpha\psi)^* - (\alpha\psi)(\beta\psi)^*] dx \\ &\quad + \int (\beta\psi)(\beta\psi)^* dx \end{aligned}$$

我们知道,  $\alpha, \beta$  都是 Hermite 算符, 利用式(1-6), 得

$$I(\xi) = \xi^2 \int \psi^* \alpha^2 \psi dx - i\xi \int \psi^* (\alpha\beta - \beta\alpha) \psi dx + \int \psi^* \beta^2 \psi dx$$

由于

$$\alpha\beta - \beta\alpha = (x - \bar{x})(\hat{p}_x - \bar{p}_x) - (\hat{p}_x - \bar{p}_x)(x - \bar{x})$$

$$= x \hat{p}_x - \hat{p}_x x = i\hbar$$

于是, 积分  $I(\xi)$  最后为

$$I(\xi) = \overline{(\Delta x)^2} \xi^2 + \hbar \xi + \overline{(\Delta p_x)^2} \geq 0$$

从二次方程的判别式可知系数必须满足下列关系:

$$\overline{(\Delta x)^2} \overline{(\Delta p_x)^2} \geq \hbar^2/4 \quad (1-55)$$

同理

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta y)^2} \overline{(\Delta p_y)^2} &\geq \hbar^2/4 \\ \overline{(\Delta z)^2} \overline{(\Delta p_z)^2} &\geq \hbar^2/4 \end{aligned} \quad (1-56)$$

式(1-55)和式(1-56)就是测不准关系式。

## 习 题

1. 一维运动的粒子处在

$$\psi(x) = \begin{cases} A x e^{-\lambda x}, & \text{当 } x \geq 0 \\ 0, & \text{当 } x < 0 \end{cases}$$

的状态, 其中  $\lambda > 0$ , 将波函数归一化。

2. 已知氢原子基态波函数  $\psi_{10} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ , 当电子处于此态时, 在  $r = a_0$  的球内出现的几率是多少?

3. 设粒子所处的状态由下述函数所描写:

$$\psi(x) = a e^{\frac{1}{\hbar} p_1 x} + b e^{-\frac{1}{\hbar} p_1 x}$$

其中  $a, b$  为常数。求粒子的几率密度, 并说明几率密度是实数。

4. 若体系的状态波函数为

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right) \right]$$

求体系的几率密度  $\rho$ , 问这一体系是否处于定态?

- 什么叫定态? 定态有哪些特点?
- 证明: 在定态中, 几率密度和几率流密度都与时间无关。
- 验证下列结果(这些结果在讨论多电子原子时很有用):

$$(1) \quad \psi_{n,0,0}^2 + \psi_{n,0,1}^2 + \psi_{n,0,2}^2 = \frac{3}{4\pi} R_{n,1}^2(r);$$

$$(2) \quad \psi_{n,1,0}^2 + \psi_{n,1,1}^2 + \psi_{n,1,2}^2 + \psi_{n,1,3}^2 = \frac{5}{4\pi} R_{n,2}^2(r).$$

8. 若算符  $\hat{F}, \hat{G}$  为 Hermite 算符.

(1)  $\hat{F}\hat{G}$  是否为 Hermite 算符? 什么条件下为 Hermite 算符?

(2) 若  $\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$ ,  $\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}$  和  $i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$  是否是 Hermite 算符?

9. 设  $\psi_n(x)$  是  $\hat{H} = \hat{T} + V(x)$  的一个本征函数, 对应的本征值是  $E_n$ , 问  $\psi_n(x)$  是否也是  $\hat{H}' = \hat{T} + V(x) + A$  的本征函数? 对应的本征值是什么? ( $A$  是一个常数)

10. 试证明:

$$\psi_1 = ce^{\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}x}, \quad \psi_2 = ce^{-\frac{i\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$$

是  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$  的本征函数, 并给出对应的本征值.

11. 在笛卡儿坐标系中写出下列力学量的算符:

$$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}^2, \hat{T}, \hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$$

12. 进行下列算符操作:

$$\begin{aligned} (1) \quad x^2 \frac{d^2}{dx^2} \sin x; \quad (2) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right\} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}x^2}; \\ (3) \quad -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \sin \frac{n\pi x}{a}; \quad (4) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dr} e^{\frac{g}{\hbar}r}; \\ (5) \quad \frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\varphi} e^{im\varphi}; \quad (6) \quad -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} (Ae^{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + Be^{-\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x}). \end{aligned}$$

13. 验证下列算符关系式:

$$\begin{aligned} (1) \quad x \frac{d}{dx} x - x^2 \frac{d}{dx} = x; \quad (2) \quad \frac{d}{dx} x^2 - x \frac{d}{dx} x = x; \\ (3) \quad (\sqrt{\quad})c \neq c(\sqrt{\quad}). \end{aligned}$$

14. 证明: 若  $b$  是  $\hat{B}$  的本征值, 则  $b^n$  是  $\hat{B}^n$  的本征值.

15. 证明量子泊松方括的下列性质:

$$[\hat{L}, \hat{G}] = [\hat{L}, \hat{G}]\hat{F} + \hat{L}[\hat{F}, \hat{G}] \quad (1)$$

$$[\hat{L}, [\hat{F}, \hat{G}]] + [\hat{F}, [\hat{G}, \hat{L}]] + [\hat{G}, [\hat{L}, \hat{F}]] = 0 \quad (2)$$

16. 判断下列函数是否能作为量子力学算符的合格本征函数, 即是否具备合格函数所必须的条件?

$$\begin{aligned} (1) \quad u(x) = x; \quad (2) \quad u(x) = e^x \text{ 或 } e^{-x}; \\ (3) \quad u(x) = e^{x^2}; \quad (4) \quad u(x) = e^{ix} \text{ 或 } e^{-ix}; \\ (5) \quad u(x) = \sin |x|; \quad (6) \quad u(x) = e^{\frac{1}{x^2}}. \end{aligned}$$

17. 证明: 只有当力学量算符  $\hat{Q}$  是 Hermite 算符时,  $\hat{Q}$  才是实数.

18. 证明:  $\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$ .

19. 如果算符  $\hat{a}, \hat{\beta}$  满足下列对易规则

$$\hat{a}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{a} = 1$$

求证:

$$\hat{a}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{a} = 2\hat{\beta}$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^3 - \hat{\beta}^3\hat{a} = 3\hat{\beta}^2$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^n - \hat{\beta}^n\hat{a} = n\hat{\beta}^{n-1}$$

20. 证明: 一维运动的动量平均值可以表示为

$$\overline{p_x} = \frac{\hbar}{i} \int \left( \psi \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx$$

21. 试证: 函数  $\psi = x e^{-u^2/2}$  为算符  $\frac{d^2}{dx^2} - 4u^2 x^2$  的本征函数, 并求其本征值。

22. 一般双原子分子振动时的最大速度约为  $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 最大振幅约为  $10^{-11} \text{ m}$ , 问经典力学可否适用于双原子分子的振动问题。(设原子量为 100)

## 第2章 几个简单体系的 Schrödinger 方程及其解

本章借助于 Schrödinger 方程处理箱中粒子、简谐振子、轨道角动量、氢原子和刚性转子几个简单体系, 所得的结果对光谱学、统计热力学都相当重要, 并且也提供了关于更复杂体系的一系列近似方法的起点。

### 2.1 箱中粒子

若有一个质量为  $m$  的粒子, 限制在边长为  $a, b, c$  的箱子中运动, 这就意味着:

(1) 粒子的位能在箱内为 0, 在箱外是无限大, 即

$$V = V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$

$$V_x(x) = 0 \quad (0 < x < a), \quad V_x(x) = \infty \quad (x \leq 0, x \geq a)$$

$$V_y(y) = 0 \quad (0 < y < b), \quad V_y(y) = \infty \quad (y \leq 0, y \geq b)$$

$$V_z(z) = 0 \quad (0 < z < c), \quad V_z(z) = \infty \quad (z \leq 0, z \geq c)$$

(2)  $|\psi|^2$  代表粒子出现的几率密度, 因为在箱外粒子不出现, 所以  $|\psi|^2 = 0$ ,  $\psi = 0$ 。于是, 定态 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi \quad (2-1)$$

用分离变量法来解这一方程, 即

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (2-2)$$

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (2-3)$$

将式(2-2), (2-3)代入式(2-1), 可以分成3个形式相同的方程, 其中之一为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_r X(x) \quad (2-4)$$

这是一个只与  $x$  有关的一维势箱中粒子的 Schrödinger 方程, 是一个二阶常微分方程。它的通解为

$$X(x) = c_1 e^{i(2mE_r)^{1/2} \cdot x / \hbar} + c_2 e^{-i(2mE_r)^{1/2} \cdot x / \hbar}$$

采用  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$  展开, 有

$$X(x) = A \cos[(2mE_r)^{1/2} x / \hbar] + B \sin[(2mE_r)^{1/2} x / \hbar] \quad (2-5)$$

根据边界条件, 在  $x=0$  和  $x=a$  处, 粒子出现的几率为零, 于是波函数必为零, 即  $X(0)=X(a)=0$ 。在  $x=0$  处,

$$\sin[(2mE_r)^{1/2} \cdot 0] / \hbar = 0$$

而  $\cos[(2mE_r)^{1/2} \cdot 0] / \hbar = 1$ , 因此式(2-5)中的  $A=0$ 。这样

$$X(x) = B \sin[(2mE_r)^{1/2} x / \hbar] \quad (2-6)$$

再由  $x=a$  处,  $X(a)=B \sin[(2mE_r)^{1/2} \cdot a] / \hbar = 0$ , 这里  $B$  不等于零, 否则  $X=0$ , 这样得到的只是零解, 毫无意义。于是, 只能使  $\sin[(2mE_r)^{1/2} \cdot a] / \hbar = 0$ , 这就要求

$$[(2mE_r)^{1/2} a] / \hbar = n_r \pi \quad (2-7)$$

弃去  $n_r=0$  的值。于是, 一维势箱中粒子的能量  $E_r$  表示式是

$$E_r = n_r^2 \pi^2 \hbar^2 / 2ma^2, \quad n_r = 1, 2, 3, \dots \quad (2-8)$$

将式(2-8)代入式(2-6), 有

$$X(x) = B \sin \frac{n_r \pi x}{a} \quad (2-9)$$

系数  $B$  可用归一化条件求出, 即

$$\int X^*(x) X(x) dx = B^2 \int \sin^2 \frac{n_r \pi x}{a} dx = 1 \quad (2-10)$$

得到  $B = \sqrt{2/a}$ 。于是波函数  $X(x)$  为

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \quad (2-11)$$

同理, 可解出  $Y(y)$ ,  $Z(z)$  和  $E_x, E_y, E_z$ 。这样式(2-2)、式(2-3)分别为

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2-12)$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (2-13)$$

其中量子数  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ 。

当箱子是立方体时, 能量表示式可写成

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2-14)$$

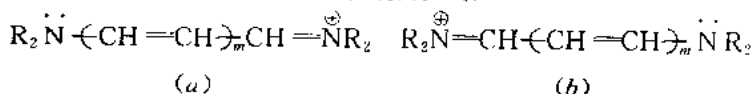
由式(2-14)可看出, 当  $n_x, n_y, n_z$  分别等于 1, 2, 3 时, 能量  $E$  的值等于它们分别等于 1, 3, 2 置换和 2, 1, 3 置换时的值等。而由式(2-13)看出,  $n_x, n_y, n_z$  值的置换所得到的波函数的形式不同。这种几个波函数同属于一个能量本征值的情况称之为简并态。

若两个能级差为

$$\Delta E = (2n_x + 1)\pi^2 \hbar^2 / 2mV^{2/3} \quad (2-15)$$

当粒子质量  $m$  和运动范围(箱子)愈小, 则能级差愈大, 从而量子化愈显著。而对于比较大的  $m$  和  $V$ , 能级间的差距就很小, 当  $m$  和  $V$  大到一定程度,  $\Delta E$  就很小很小, 此时可将能量的变化看成是连续的了。

这里我们应用一维势箱模型来讨论菁型化合物的光谱跃迁。菁型化合物分子可以写成下列共振形式:



菁化物的分子链中, 实际上含有奇数个原子(即原子数  $N$  等于奇数), 它给出的  $\pi$  电子数是  $N+1$ 。当  $m=1$  时, 共轭原子总数是 5, 但有 6 个  $\pi$  电子。这样, 最高占有轨道的量子数  $n_x=3$ , 当一

个电子吸收  $\Delta E$  能量, 就从  $n_r=3$  的轨道跃迁到  $n_r=1$  的轨道。于是, 式(2-15)为

$$\Delta E = 7h^2/8ma^2$$

当  $a$  采用 0.828 nm, 最大吸收峰波长  $\lambda (=h \frac{C}{\Delta E})$  的计算值为 323 nm, 而实验值为 313 nm, 两者很接近。由于染料的颜色, 可以大致地用它的吸收光谱来表示, 而量子化学方法能够预测化合物的吸收光谱, 这样量子理论在一定程度上推动了合成染料的发展。

箱中粒子模型也可用于金属晶体中价电子的运动。近似认为电子在晶体中受一恒定势场的作用而作自由运动。为讨论方便起见, 令电子受金属内部作用的势场为零, 在金属表面势能由零突变为无限大。若取  $a=b=c=L$ , 并令波矢量  $K$  为

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} S \quad (2-16)$$

其中  $S$  是电子的 de Bröglie 波传播方向的单位矢量。由 de Bröglie 关系式  $\lambda=h/p$ , 得

$$K = \frac{2\pi p}{h} S = \frac{2\pi \sqrt{2mE}}{h} S \quad (2-17)$$

式(2-12)已给出  $E$  的表示式。不难求得  $K$  的 3 个分量为

$$K_x = \pm n_x \frac{\pi}{L}, \quad K_y = \pm n_y \frac{\pi}{L}, \quad K_z = \pm n_z \frac{\pi}{L} \quad (2-18)$$

于是式(2-12)和式(2-13)可改写成

$$E = \frac{h^2}{8m\pi^2} K^2 \quad (2-19)$$

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin K_x x \cdot \sin K_y y \cdot \sin K_z z \quad (2-20)$$

对于一块具有宏观尺寸的金属, 能级间隔很小,  $E$  与  $K$  接近于连续变化。

当  $L$  确定后,  $n_x, n_y, n_z$  量子数的取值就决定了电子的动能和状态。若以  $n_x, n_y, n_z$  为坐标轴, 则电子的允许状态可以用该空间

的一个点( $n_x, n_y, n_z$ )表示, 每一个这样的点摊到一个单位的体积, 这是由于量子数只能取整数之故。能量在  $E$  之下的状态位于半径

$$r = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}E} = \frac{L}{h} \sqrt{8mE} \quad (2-21)$$

的球壳在第一象限的那一部分之内, 因此能量在  $E$  之下的状态数目  $n(E)$  应等于这一部分的体积除以每一状态在该空间所占的体积

$$n(E) = \frac{4}{3}\pi r^3 / (8 \times 1) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (2-22)$$

其中  $V=L^3$ 。

状态密度  $\rho(E)$  的定义为

$$\rho(E) = \frac{dn(E)}{dE} = 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (2-23)$$

表示单位能量间隔中的状态数目。从上式可以看出, 金属晶体中的自由电子的允许状态密度随  $E$  增加而增加。

那么在达到热平衡时电子在这些状态中是如何分布的呢? 我们知道, 电子是一种 Fermi 子, 服从 Fermi 分布, 即在热平衡时, 电子处于能量为  $E$  的状态的几率为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} \quad (2-24)$$

上式中  $K$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $E_F$  为 Fermi 能量。当  $E=E_F$  时,  $f(E_F) = \frac{1}{2}$ 。因此, 对于能量等于 Fermi 能量  $E_F$  的量子状态, 其被电子填充的几率和不被填充的几率相等, 均为  $\frac{1}{2}$ 。从式(2-24)还可以看出, 在  $T=0\text{ K}$  时,

$$f(E \leq E_F) = 1, \quad f(E > E_F) = 0$$

这就是说, Fermi 能量是当温度为  $0\text{ K}$  时被电子占据的状态中能级最高状态的能量, 或者说, Fermi 能级是  $0\text{ K}$  时电子的最高占据能级。 $0\text{ K}$  时的  $E_F$  表示为  $E_F^0$ ,  $E_F$  的大小与温度有关。

金属中自由电子的状态也可以用  $K_x, K_y, K_z$  为坐标轴所确定的空间中的点表示。在这个空间中, 能量恰为  $E_F$  的状态组成的曲面称为 Fermi 面, 其半径为  $\sqrt{2mE_F}/\hbar$ , 在 0 K 时, Fermi 面以内的状态全部被电子占据, 在 Fermi 面之外没有电子。当  $T > 0$  K 时, Fermi 能级以下的一些电子被激发到 Fermi 能级以上的一些状态中。

实际上, 晶体中各原子的核及内层电子均是有规则地排布在点阵上。但其有效核电荷并不是均匀地分布在空间, 而是集中在晶点附近。所以电场并不是均匀的。而是一个随着晶格有周期性变化的势场。电子的运动亦随之而受着周期性地微扰。所受微扰的程度要看势场的大小分布及电子的波长和周期变化的势场是否

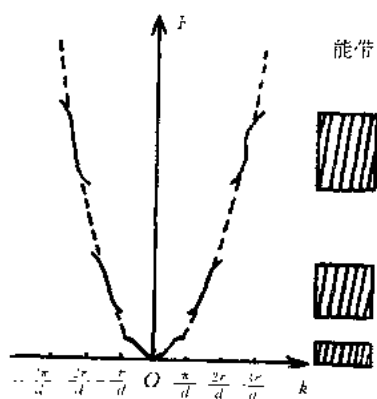


图 2-1 非完全自由电子的能带示意图

匹配。当电子的 de Broglie 波在晶格中行进时, 如果满足 Bragg 条件

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-25)$$

时, 要受到晶面的反射, 因而不能通过晶体。其中  $d$  为晶面间距。这意味着波数为

$$k = n \frac{\pi}{d \sin \theta} \quad (2-26)$$

的电子在晶体中是不存在的, 也就是说相应的状态是不允许的。图 2-1 给出一维非完全自由电子模型的能带情况。当

$k = \pm \frac{\pi}{d}$  时, 满足式 (2-26), 和周期性势场匹配, 因能级受微扰突然分裂成高低相差很大的两部分, 间断部分的状态不存在, 而  $k$  由  $-\frac{\pi}{d}$  至  $\frac{\pi}{d}$  称为第一 Brillouin 区,  $k$  由  $-\frac{2\pi}{d}$  至  $-\frac{\pi}{d}$  和由  $\frac{\pi}{d}$  至  $\frac{2\pi}{d}$  称为

第二 Brillouin 区……。由第一 Brillouin 区进入另一 Brillouin 区状态的能量发生跃迁，于是形成能带结构。对于二维、三维晶体的能带结构在此就不赘述了。

## 2.2 谐振子

简谐振动是一种很基本的运动形式，许多复杂的运动，例如原子在分子或晶体中的振动，都可以分析为谐振运动。它形成了辐射理论的基础。

### 2.2.1 一维谐振子的 Schrödinger 方程及其解

在经典力学中，考虑一个一维的质量为  $m$  的粒子，当它受到势能

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2-27)$$

作用时（其中  $x$  是粒子离开其平衡位置的位移），作用在粒子上的恢复力是  $F = -kx$ ，其中弹力常数  $k = m\omega^2$ ， $\omega$  为圆频率，等于  $2\pi\nu$ 。负号表示  $F$  与位移方向相反。势能可写成  $V(x) = (1/2)m\omega^2 x^2$ ，所以一维谐振子的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (2-28)$$

其中， $-\infty < x < \infty$ 。在上式两端同乘以  $2/\hbar\omega$ ，得

$$-\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega}{\hbar} x^2 \psi(x) = \frac{2E}{\hbar\omega} \psi(x) \quad (2-29)$$

为了处理简便，将其变数变为无量纲的。令

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (2-30)$$

那么  $x = \sqrt{\hbar/m\omega} \xi$ ，对  $x$  进行一次、二次微分，将其结果代入式 (2-29) 中，得

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (2-31)$$

此时  $\lambda, \xi$  都是无量纲的量。

当  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时,  $\lambda - \frac{2E}{\hbar\omega} \ll \xi^2$ , 式(2-31)中的  $\lambda$  可以略去, 方程为

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = 0 \quad (2-32)$$

它的解  $e^{\pm\xi^2/2}$  就是方程(2-31)的渐近解, 即  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时的解。而由波函数的合格条件要求  $\xi \rightarrow \pm\infty$  时,  $\psi$  应为有限, 所以只能取  $e^{-\xi^2/2}$ 。这样式(2-31)的  $\psi$  应写成如下形式:

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi) \quad (2-33)$$

式中  $H(\xi)$  为待求的函数, 当  $\xi$  有限时,  $H(\xi)$  必须有限; 当  $\xi \rightarrow \infty$  时,  $H(\xi)$  的行为也必须保证波函数  $\psi(\xi)$  为有限。

将式(2-33)的两端对  $\xi$  二次微分, 其结果代入式(2-31)中, 得

$$\frac{d^2 H(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH(\xi)}{d\xi} + (\lambda - 1)H(\xi) = 0 \quad (2-34)$$

设  $H(\xi)$  是幂级数形式

$$H(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \xi^{\nu} \quad (2-35)$$

将此式对  $\xi$  进行一阶、二阶微商, 结果代入式(2-34), 得

$$\sum_{\nu} a_{\nu} \nu(\nu-1) \xi^{\nu-2} = \sum_{\nu} (2\nu - \lambda + 1) a_{\nu} \xi^{\nu}$$

比较等式两边  $\xi^{\nu}$  项的系数, 得下列递推关系式:

$$(\nu+2)(\nu+1)a_{\nu+2} = (2\nu - \lambda + 1)a_{\nu}$$

即

$$a_{\nu+2} = \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} a_{\nu} \quad (2-36)$$

若已知  $a_0$ , 就可算出所有  $\nu$  为偶数的  $a_{\nu}$ , 由  $a_1$  可算出所有  $\nu$  为奇数的  $a_{\nu}$ 。当  $\nu \rightarrow \infty$  时, 有

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{a_{\nu+2}}{a_{\nu}} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{2\nu - \lambda + 1}{(\nu+2)(\nu+1)} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{2}{\nu} \quad (2-37)$$

另外

$$e^{\xi^2} = \sum \frac{(\xi^2)^{\nu}}{\nu!} = 1 + \frac{\xi^2}{1!} + \frac{\xi^4}{2!} + \cdots + \frac{\xi^{\nu}}{(\frac{\nu}{2})!} + \cdots$$

若以  $b_{\nu}$  表示这个级数中  $\xi^{\nu}$  的系数, 则

$$\frac{b_{\nu+2}}{b_{\nu}} = \frac{(\nu/2)!}{(\nu/2+1)!} = \frac{1}{\nu/2+1}$$

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu/2+1} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{2}{\nu} \quad (2-38)$$

比较式(2-38)和(2-37), 且当  $\nu$  足够大时, 有

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{a_{\nu+2}}{b_{\nu+2}} = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{a_{\nu}}{b_{\nu}} = c$$

即系数比  $c$  是一个常数。所以,  $H$  级数的高次项与  $e^{\xi^2}$  级数的对应项只差一个常数倍, 因而在  $|\xi|$  很大的区域内(对于它, 低次项是不重要的),  $H$  的行为和  $e^{\xi^2}$  一样。而  $\psi = e^{-\xi^2/2} H(\xi)$ , 将  $e^{\xi^2}$  代替  $H(\xi)$ , 有  $\psi = e^{-\xi^2/2} \cdot e^{\xi^2} = e^{\xi^2/2}$ 。当  $\xi \rightarrow +\infty$  时,  $\psi(\xi)$  为无限大, 不收敛。这不是我们所要求的解, 因此  $H(\xi)$  必须为有限项, 必须在某一项后断掉。此时  $H(\xi)$  就是一个多项式了。例如从  $a_{\nu+2} = 0$  开始, 以后系数都为零, 而  $a_{\nu} \neq 0$ 。当  $\nu$  等于某一个  $n$  时, 由式(2-36), 只有

$$2n - \lambda - 1 = 0$$

式(2-36)才能成立。于是

$$\lambda = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

而由式(2-30), 有

$$\lambda = 2n + 1 = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

于是, 谐振子的能级  $E_n$  为

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \cdots \quad (2-39)$$

看出谐振子的能量只能取分立值才能保证相应的波函数满足合格条件。两相邻能级的间隔均为  $\hbar\omega$ 。

由式(2-33), 对应于能量  $E_n$  的波函数  $\psi_n$  写成

$$\psi_n(\xi) = N_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \quad (2-40)$$

其中,  $N_n$  是归一化系数,  $H_n(\xi)$  是 Hermite 多项式。

将  $\lambda = 2n+1$  代入式(2-34), 得

$$\frac{d^2 H_n(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n(\xi)}{d\xi} + 2nH_n(\xi) = 0 \quad (2-41)$$

$H_n(\xi)$  可通过不同方法求得。这里直接定义

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \quad (2-42)$$

$n$  取 0~6 时的 Hermite 多项式列于表 2-1 中。

表 2-1	Hermite 多项式
$H_0(\xi) = 1$	$H_1(\xi) = 2\xi$
$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$	$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$
$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$	$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$
$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 120\xi^2 - 120$	

下面讨论归一化系数  $N_n$ , 由归一化条件

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} N_n^2 e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} H_n^2\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) dx \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 1 \end{aligned} \quad (4-43)$$

而积分  $\int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$  可用分部积分方法求之, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 2^n n! \pi^{1/2} \quad (2-44)$$

将式(2-44)代入式(2-43), 得归一化系数为

$$N_n = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar \pi}} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \quad (2-45)$$

将归一化系数和  $n=0, 1$  的 Hermite 多项式代入式(2-40), 有

$$n=0 \text{ 时, } \psi_0(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2};$$

$$n=1 \text{ 时, } \psi_1(x) = \sqrt{\frac{4m\omega}{\hbar\pi}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}.$$

从上式看出,  $\psi_0(x)$  除  $x \rightarrow \pm\infty$  外, 其他任何点都不为零;  $\psi_1(x)$  在  $x=0$  处等于 0, 有一个节点。一般来讲,  $\psi_n(x)$  有  $n$  个节点, 如图 2-2 所示。

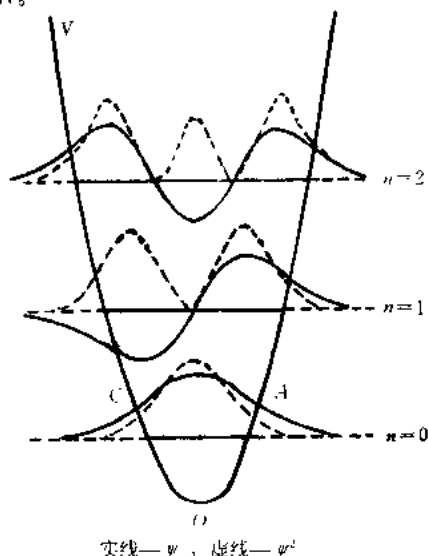


图 2-2 谐振子的波函数(实线)和几率密度(虚线)

### 2.2.2 零点能

由式(2-39)看出, 当  $n$  为 0 时, 能量不为 0, 此时体系具有的最起码的能量称为零点能。零点能来源于粒子的波性, 可以用测不准关系很好地说明。

在一维谐振动的定态 Schrödinger 方程为

$$\left( \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x)$$

两端同乘  $\int \psi^*(x) dx$ , 并用平均值公式, 得

$$\frac{1}{2m} \overline{p_i^2} + \frac{m\omega^2}{2} \overline{x^2} = E \quad (2-16)$$

由差方平均值公式展开

$$\overline{(\Delta\Omega)^2} = \int \psi^*(x) (\hat{\Omega} - \overline{\Omega})^2 \psi(x) dx = \overline{\Omega^2} - \overline{\Omega}^2$$

即

$$\overline{\Omega^2} = \overline{(\Delta\Omega)^2} + \overline{\Omega}^2 \quad (2-17)$$

仿此, 动量分量  $p_i$  和  $x$  的差方平均值分别为

$$\overline{p_i^2} = \overline{(\Delta p_i)^2} + \overline{p_i}^2 \quad (2-18)$$

$$\overline{x^2} = \overline{(\Delta x)^2} + \overline{x}^2 \quad (2-19)$$

式(2-19)中,  $\overline{x} = \int \psi^*(x) x \psi(x) dx = 0$  (因为  $x\psi(x)$  是奇函数)。

对于  $\overline{p_i}$  也可以证明等于 0。于是

$$\overline{x^2} = \overline{(\Delta x)^2} \quad (2-50)$$

$$\overline{p_i^2} = \overline{(\Delta p_i)^2} \quad (2-51)$$

将式(2-50)和(2-51)代入式(2-16), 得

$$\frac{1}{2m} \overline{(\Delta p_i)^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 \overline{(\Delta x)^2} = E \quad (2-52)$$

由测不准关系式,  $\overline{(\Delta p_i)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4 \overline{(\Delta x)^2}}$  代入上式, 有

$$E \geq \frac{\hbar^2}{8m} \frac{1}{\overline{(\Delta x)^2}} + \frac{1}{2} m\omega^2 \overline{(\Delta x)^2} \quad (2-53)$$

要求  $E$  的极小值, 需将上式取等号, 并且使  $\frac{\partial E}{\partial \overline{(\Delta x)^2}} = 0$ , 经整理可得

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\hbar}{2m\omega}$$

把此值代入式(2-53), 得  $E_{\min} = \frac{1}{2} \hbar\omega$ 。

零点能的存在已由光被晶体散射的实验所证明。光被晶体散射是由于晶体中原子的振动。实验表明, 温度趋向绝对零度时, 散

射光的强度趋向某一不为零的极限值。这说明即使在绝对零度，原子仍有零点振动。

在化学上，由于氢-碳键和氘-碳键的零点能的差别所给出的同位素效应，可以用于化学反应机理的动力学研究。对引起表面张力、吸附作用等现象的分子间的 van der Waals 力，也只有用零点能才能得到较好的解释。在哲学上，零点能从热运动的角度再一次证明运动是物质存在的形式，没有不运动的物质，也没有脱离物质的运动。

### 2.2.3 隧道效应

在经典力学中，谐振子的总能量  $E = (1/2)mv^2 + (1/2)kx^2$ 。当振子处于原位不动时，对应图 2-2 中的 O 点，势能为 0。当振子受外力作用离开原位（平衡位置）时，势能增大，动能减少。当振子偏离平衡位置最远（振幅最大）时，动能为 0，势能最大，这时  $E = (1/2)kx^2$ ，故  $x = \pm \sqrt{2E/k}$ 。x 的变化范围只能在  $\sqrt{2E/k}$  与  $-\sqrt{2E/k}$  之间。然而，通过量子力学求解的波函数的平方（几率密度）很少一部分出现在势能曲线的外面（见图 2-2）。这又是一个重要的效应。

当振子超越了这个范围，其动能

$$T = E - \frac{1}{2}kx^2 < 0 \quad (2-51)$$

即  $T = p^2/2m$ ，所以动量  $p (= \sqrt{2mT})$  为虚数，这是经典力学所不允许的。

在量子场合，振子活动的范围可以超出这个经典幅度，这样的量子效应通常称为隧道效应。隧道效应也是由粒子的波性所决定的。

隧道效应在物理学中应用较广，如  $\alpha$ -蜕变、热电子发射、场电子发射、金属半导体整流和隧道二极管等获得应用。

隧道效应在化学中研究质子转移、电子转移等。如光化学中

引人注目的是银盐成像过程中光敏剂的增感作用。AgX 对可见光的大部分辐射是不起作用的，而用了光敏剂才获得对可见和红外敏感的各种乳剂层，可能是由于敏化剂分子中的激发电子的能级与 AgX 导带能级相匹配时，它就有一定的几率穿透敏化剂分子与 AgX 间的势垒至 AgX 的导带，而敏化剂分子本身变为自由基；同时，定域在 AgX 表面位置上的电子又通过隧道效应转移至敏化剂分子的空的基态能级，使敏化剂分子再生。

在电化学中，Gurney 于 1931 年就开创了电化学动力学的量子力学理论，该理论涉及到电子从金属中的束缚态穿过电极-溶液界面而到达溶液中离子的隧道效应。进入 60 年代以后，随着人们对量子力学认识的深入和普及，研究了电极过程的各种势垒形式的隧道效应的几率表示公式。对于气态离子和溶液中离子在界面电子转移的隧道效应以及贯穿自由空间吸附层和贯穿溶液中吸附层的电子转移的隧道效应都进行了深入地研究。在 Bockris 所著的《量子电化学》一书中有一章专门介绍这方面的内容。

另外，人工模拟光合作用是化学家和生物学家共同关心的课题。用人工膜来研究光能的转换和传递过程，对了解光合作用和探索太阳能的有效利用途径是有价值的。Chance 认为细菌叶绿素与细胞色素之间的电荷转移是通过隧道效应进行的。

#### 2.2.4 双原子分子振动的 Schrödinger 方程

谐振子是描述双原子分子振动的极好模型。只要把谐振子 Schrödinger 方程中的质量  $m$  用双原子分子的折合质量  $\mu$  ( $=\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ,  $m_1, m_2$  分别为两个原子的质量) 替换，就得双原子分子振动的 Schrödinger 方程，即

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi_n = E_n \psi_n \quad (2-55)$$

其解已于前述。

## 2.2.5 选择定则

在量子力学中,一个微观粒子(可能是束缚的)可以处于很多状态,每个状态对应一定能量确定值——能级。粒子如果处在第  $n$  个能级上,究竟可以跃迁到哪些能级上去,这是有条件的,即有一定的规则,称为选择定则。像分子振动光谱(又称红外光谱)可以观察到允许的振动状态之间的跃迁。在谐振子近似范围内,振动跃迁的选择规则可通过计算跃迁矩阵元而得到。

### (1) 递推关系式

在讨论矩阵元计算时,要遇到有关 Hermite 多项式的几个积分,而进行积分时要用到 Hermite 多项式的递推关系式,这个关系式可由定义  $H_n(\xi)$  多项式的生成函数  $S(\xi, s)$  而求得。

$$\text{定义} \quad S(\xi, s) = e^{\xi^2 - (1-s)\xi^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \quad (2-56)$$

将上式的后一等号的两边对参数  $s$  进行一阶偏导,可得

$$\sum_n \frac{H_n(\xi)}{(n-1)!} s^{n-1} = -2 \sum_n \frac{H_n(\xi)}{n!} s^{n+1} + 2\xi \sum_n \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n$$

将  $s$  的同幂次的项归并,得

$$\sum_n \left[ \frac{H_{n+1}(\xi)}{n!} + 2 \sum_n \frac{H_{n-1}(\xi)}{(n-1)!} - 2\xi \sum_n \frac{H_n(\xi)}{n!} \right] s^n = 0$$

因为这个方程对于所有的  $s$  值都是正确的,所以各个  $s$  幂的系数必须等于零,这就得到 Hermite 多项式的递推关系式:

$$\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) + n H_{n-1}(\xi) \quad (2-57)$$

### (2) Hermite 多项式的几个积分

式(2-44)已给出了当  $m=n$  时的积分值。这里给出当  $m=n+1$  和  $m=n-1$  时的积分值,其推演过程在此就从略了。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \xi e^{-\xi^2} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1}(\xi) H_n(\xi) \xi e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \pi^{1/2} 2^n (n+1)! \quad (\text{当 } m=n+1) \end{aligned} \quad (2-58)$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \xi e^{-\xi^2} d\xi &= \int_{-\infty}^{\infty} H_{n-1}(\xi) H_n(\xi) \xi e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \pi^{1/2} 2^{n-1} n! \quad (\text{当 } m=n-1) \quad (2-59)\end{aligned}$$

(3) 选择定则

当粒子从第  $m$  个状态  $\psi_m(x)$  跃迁到第  $n$  个状态  $\psi_n(x)$ , 并且  $m=n+1$  时, 其跃迁矩阵元为

$$\begin{aligned}\langle x \rangle_{m,n} &= \int \psi_m^*(x) x \psi_n(x) dx = \int \psi_{n+1}^*(x) x \psi_n(x) dx \\ &= \sqrt{\frac{4}{h\pi}} \sqrt{\frac{4}{h\pi}} \sqrt{\frac{1}{2^{n+1} (n+1)!}} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} \\ &\quad \cdot \left| \int H_{n+1}(\xi) \sqrt{\frac{h}{m\omega}} \xi H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi \right| \sqrt{\frac{h}{m\omega}} \xi \\ &= \sqrt{\frac{h}{m\omega}} \sqrt{\frac{n+1}{2}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad (2-60)\end{aligned}$$

其中, 令  $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{h}}$ 。同理

$$\langle x \rangle_{n-1,n} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{n}{2}} \quad (2-61)$$

由式(2-60)、(2-61)可看出, 当  $m=n \pm 1$  时,  $\langle x \rangle_{m,n}$  不等于零, 说明有可能发生跃迁。

## 2.3 轨道角动量

### 2.3.1 轨道角动量及其分量

本节介绍一个几乎与 Hamilton 算符有同样重要意义的轨道角动量算符。在经典力学中, 质点的角动量  $M$  等于从坐标原点  $O$  到该点的矢量  $r$  与其动量  $p$  的矢量积(即叉积), 它也是一个矢量, 其方向是垂直于矢量  $r$  与矢量  $p$  所组成的平面, 其数学式表达为

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (2-62)$$

其中  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  是分别平行于  $x, y, z$  轴的单位矢量, 而  $(x, y, z)$  和  $(p_x, p_y, p_z)$  分别是矢量  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{p}$  的分量。于是角动量的分量为

$$\begin{cases} M_x = yp_z - zp_y \\ M_y = zp_x - xp_z \\ M_z = xp_y - yp_x \end{cases} \quad (2-63)$$

角动量平方为

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

### 2.3.2 角动量算符

用前面所述的算符表示法, 轨道角动量分量和角动量平方算符为

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{M}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2-64)$$

$$\hat{M}^2 = (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)^2 + (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)^2 + (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)^2 \quad (2-65)$$

在计算中, 常采用球坐标形式。球坐标与直角坐标的变换关系为:  $x = r \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ 。通过逆变换和偏微商, 可得

$$\begin{cases} \hat{M}_x = -i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{M}_y = -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{cases} \quad (2-66)$$

$$\begin{aligned}\hat{M}^2 &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)\end{aligned}\quad (2-67)$$

### 2.3.3 角动量算符的本征值

先讨论角动量分量间的对易关系:

$$\begin{aligned}i\hbar[\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= i\hbar[y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] \\ &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) \\ &= y\hat{p}_z z\hat{p}_x + z\hat{p}_y x\hat{p}_z - z\hat{p}_x y\hat{p}_z - x\hat{p}_z z\hat{p}_y \\ &= \hat{p}_z z y \hat{p}_x + z \hat{p}_y x \hat{p}_z - z \hat{p}_x y \hat{p}_z - \hat{p}_z z x \hat{p}_y \\ &= (z\hat{p}_z - \hat{p}_z z)(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = +i\hbar \hat{M}_x\end{aligned}$$

所以

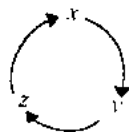
$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \hat{M}_z \quad (2-68)$$

同理

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = \hat{M}_x, \quad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = \hat{M}_y \quad (2-69)$$

这里下标  $x, y, z$  循环按顺时针方向为正, 逆时针为负。

角动量平方与角动量分量之间的对易关系, 如



$$\begin{aligned}[\hat{M}^2, \hat{M}_x] &= [\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2, \hat{M}_x] \\ &= \hat{M}_y [\hat{M}_y, \hat{M}_x] + [\hat{M}_y, \hat{M}_x] \hat{M}_y \\ &\quad + \hat{M}_z [\hat{M}_z, \hat{M}_x] + [\hat{M}_z, \hat{M}_x] \hat{M}_z = 0\end{aligned}$$

说明  $\hat{M}^2$  与  $\hat{M}_x$  对易。同样可证明  $\hat{M}^2$  与  $\hat{M}_y, \hat{M}_z$  都对易。

由上述对易关系可以求得角动量的最重要的性质。既然  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_x$  对易, 就可以求得同时为两个算符的共同本征函数的集合。以  $\{Y_{l,m}\}$  表示这套本征函数, 这里  $Y_{l,m}$  满足方程

$$\hat{M}^2 Y_{l,m} = K_l Y_{l,m} \quad (2-70)$$

$$\hat{M}_x Y_{l,m} = K_m Y_{l,m} \quad (2-71)$$

下标  $l$  和  $m$  用于区别与  $Y_{l,m}$  联系的本征值  $K_l$  和  $K_m$ 。如果  $\hat{M}^2$  以其

分量表示, 则(2-70)变为

$$(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2)Y_{l,m} = K_l Y_{l,m} \quad (2-72)$$

以算符  $\hat{M}_z$  作用于式(2-71), 得

$$\hat{M}_z^2 Y_{l,m} = K_m^2 Y_{l,m} \quad (2-73)$$

由式(2-72)减(2-73), 其结果为

$$(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2)Y_{l,m} = (K_l - K_m^2)Y_{l,m} \quad (2-74)$$

所以  $Y_{l,m}$  是算符  $(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2)$  以及  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的本征函数。因为  $(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2)$  是力学量  $(M_x^2 + M_y^2)$  的算符, 它不可能取负值, 相应的本征值也为正值, 即

$$K_l \geq K_m^2 \quad (2-75)$$

定义升算符为

$$\bar{\eta} = \hat{M}_x + i\hat{M}_y \quad (2-76)$$

它的共轭算符为

$$\eta = \hat{M}_x - i\hat{M}_y \quad (2-77)$$

$\eta$  为角动量的降算符。根据角动量分量间的对易关系, 可以证明:

$$\hat{M}_z(\hat{M}_x + i\hat{M}_y) = (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)(\hat{M}_z + \hbar)$$

即

$$\hat{M}_z \bar{\eta} = \bar{\eta}(\hat{M}_z + \hbar) \quad (2-78)$$

$$\hat{M}_z \eta = \eta(\hat{M}_z - \hbar) \quad (2-79)$$

若以算符式(2-78)的两端作用于  $Y_{l,m}$ , 当  $\bar{\eta}Y_{l,m} \neq 0$  时,

$$\begin{aligned} \hat{M}_z \bar{\eta} Y_{l,m} &= \bar{\eta}(\hat{M}_z + \hbar) Y_{l,m} = \bar{\eta}(K_m + \hbar) Y_{l,m} \\ &= (K_m + \hbar) \bar{\eta} Y_{l,m} \end{aligned} \quad (2-80)$$

由上式可清楚地看到,  $\bar{\eta}Y_{l,m}$  是  $\hat{M}_z$  的本征函数, 其本征值为  $K_m + \hbar$ 。

将  $\hat{M}^2$  作用于  $\bar{\eta}Y_{l,m}$  时, 有

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 \bar{\eta} Y_{l,m} &= \hat{M}^2 (\hat{M}_x + i\hat{M}_y) Y_{l,m} = (\hat{M}_x \hat{M}^2 + i\hat{M}_y \hat{M}^2) Y_{l,m} \\ &= (\hat{M}_x + i\hat{M}_y) \hat{M}^2 Y_{l,m} = K_l \bar{\eta} Y_{l,m} \end{aligned} \quad (2-81)$$

由此式可看出  $\bar{\eta}Y_{l,m}$  也是  $\hat{M}^2$  的本征函数, 其本征值为  $K_l$ 。用同样的方法可知道, 在  $\eta Y_{l,m} \neq 0$  时,  $\eta Y_{l,m}$  是  $\hat{M}_z$  的本征函数, 其本征值

为  $K_m - \hbar$ , 同时也是本征值为  $K_l$  的  $\hat{M}^2$  的本征函数。因此, 我们可以得到  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的一系列本征函数,  $\hat{M}^2$  的所有本征值为  $K_l$ , 但  $\hat{M}_z$  的本征值为

$$\cdots, K_m - 2\hbar, K_m - \hbar, K_m, K_m + \hbar, K_m + 2\hbar, \cdots \quad (2-82)$$

因为式(2-75)表明  $\hat{M}_z$  的本征值平方小于  $K_l$ , 所以此数列必在两个方向上都是有限的。以  $K'_m$  表示  $\hat{M}_z$  最低的允许本征值, 以  $K''_m$  表示最高的允许本征值, 而以  $Y'_{l,m}$  和  $Y''_{l,m}$  表示对应的本征函数。则  $\bar{\eta}Y''_{l,m}$  应为  $\hat{M}_z$  的本征函数, 其本征值为  $K''_m - \hbar$  或为零, 因为按假设,  $K''_m$  为最高的本征值, 则应得出结论

$$\bar{\eta}Y''_{l,m} = 0 \quad (2-83)$$

按同样理由, 则得

$$\eta Y'_{l,m} = 0 \quad (2-84)$$

如以算符  $\eta$  作用于式(2-83), 则得

$$\begin{aligned} \eta \bar{\eta} Y''_{l,m} &= (\hat{M}_x - i\hat{M}_y)(\hat{M}_x + i\hat{M}_y)Y''_{l,m} \\ &= (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 - \hbar \hat{M}_z)Y''_{l,m} \\ &= (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z)Y''_{l,m} \\ &= (K_l - K_m'^2 - \hbar K_m'')Y''_{l,m} = 0 \end{aligned} \quad (2-85)$$

由最后一个等号, 得到

$$K_l = K_m'^2 + \hbar K_m'' \quad (2-86)$$

再以算符  $\bar{\eta}$  作用于(2-84)式, 则得

$$K_l = K_m'^2 - \hbar K_m' \quad (2-87)$$

为了使式(2-86)和(2-87)在  $K''_m > K'_m$  时相符, 需使  $K''_m = -K'_m$  成立。按式(2-82),  $K''_m$  应比  $K'_m$  大  $\hbar$  的整数倍, 故  $K''_m$  应具有  $n\hbar$  的形式, 其中  $n$  为数列  $0, 1, 2, 3, \cdots$  或  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$  中之一项。因为到现在为止还未给  $l$  以确定的意义, 且  $K''_m$  仅与  $l$  有关, 可令  $l = n$ , 则  $K''_m = l\hbar$ 。由式(2-86)得  $K_l = (l\hbar)^2 + l\hbar^2$ , 或

$$K_l = l(l+1)\hbar^2 \quad (2-88)$$

因此  $K_m$  的可能值依序为

$$l\hbar, (l-1)\hbar, \dots, -(l-1)\hbar, -l\hbar \quad (2-89)$$

得一本征值谱。且由

$$K_m = m\hbar, \quad l \geq m \geq -l \quad (2-90)$$

确定  $m$ 。如果  $l$  为整数, 则  $m$  也是整数; 如果  $l$  为半整数, 则  $m$  也取半整数。

将式(2-88)、(2-90)代入式(2-70)、(2-71), 得

$$\hat{M}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m} \quad (2-91)$$

$$\hat{M}_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m} \quad (2-92)$$

因为这些结果全然由对易关系求得, 那么这些结果对于对易关系与角动量对易关系相同的任何算符都是正确的。

由上面讨论知道,  $l$  的大小决定  $K_l$  的大小, 也就决定了角动量的大小。因此称  $l$  为角量子数。对于一个  $l$  之下, 有

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

共  $2l+1$  个不同的  $m$ , 这意味着角动量的大小一定时, 角动量在  $z$  方向的分量只能有  $2l+1$  种取向, 这种情况称为角动量方向量子化<sup>①</sup>。 $m$  的大小决定了轨道角动量在  $z$  方向(即外磁场方向)分量的大小, 所以称  $m$  为磁量子数。

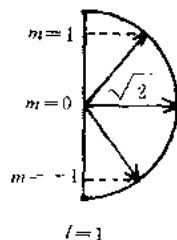


图 2-3 角动量的方向量子化

图 2-3 画出  $l=1$  时  $m$  和  $M_z$  的关系。

### 2.3.4 角动量算符的本征函数

因为  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  两个算符对易, 它们有共同的本征函数系  $\{Y_{l,m}\}$ 。由于这些算符只包含  $\theta$  和  $\varphi$ ,  $Y_{l,m}$  将是这两个坐标的函数:

<sup>①</sup> 在经典物理学中, 角动量分量可以任意连续变化, 不存在方向量子化。

$$Y_{l,m} = Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2-93)$$

将式(2-66)和式(2-93)代入式(2-92),得

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (2-94)$$

由于式(2-94)中的算符不包含  $\theta$ , 我们采用分离变量, 写成

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2-95)$$

方程式(2-94)变为  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [\Theta(\theta)\Phi(\varphi)] = m\hbar \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ,

$$\frac{d\Phi(\varphi)}{\Phi(\varphi)} = im d\varphi$$

$$\Phi_m(\varphi) = Ae^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l, \quad (2-96)$$

将  $\Phi_m(\varphi)$  归一化以确定  $A$ 。先考虑某一  $r, \theta$  和  $\varphi$  的函数  $\psi$  的归一化。独立变量的范围是

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

球坐标中, 微体积元为:  $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ 。于是有

$$\int_0^\infty \left[ \int_0^\pi \left| \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) |^2 d\varphi \right| \sin \theta d\theta \right] r^2 dr = 1 \quad (2-97)$$

若  $\psi$  有这样的形式:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2-98)$$

则(2-97)式变为

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \quad (2-99)$$

分别将  $\psi$  的每个因子归一化是方便的:

$$\begin{cases} \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \\ \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta = 1 \\ \int_0^{2\pi} |\Phi_m|^2 d\varphi = 1 \end{cases} \quad (2-100)$$

所以

$$\int_0^{2\pi} (Ae^{im\varphi})^* Ae^{im\varphi} d\varphi = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (2-101)$$

$$|A| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (2-102)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (2-103)$$

为了寻求  $M^2$  的本征函数, 将  $M^2$  作用到  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  上, 有

$$\begin{aligned} & -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \left[ \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right] \\ & = l(l+1) \hbar^2 \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ & \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta = -l(l+1) \Theta \end{aligned} \quad (2-104)$$

为了解此方程, 首先作如下代换:

$$z = \cos \theta \quad (2-105)$$

$$\Theta(\theta) = P(z) \quad (2-106)$$

于是对  $\theta$  的一阶、二阶微分有

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\sin \theta \frac{dP}{dz} = -(1-z^2)^{1/2} \frac{dP}{dz} \quad (2-107)$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} = (1-z^2) \frac{d^2 P}{dz^2} - z \frac{dP}{dz} \quad (2-108)$$

把式(2-107)、(2-108)和  $\cot \theta = z/(1-z^2)^{1/2}$  代入式(2-104), 得

$$(1-z^2) \frac{d^2 P}{dz^2} - 2z \frac{dP}{dz} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] P(z) = 0 \quad (2-109)$$

$z$  的范围是  $-1 \leq z \leq 1$ 。

为了得到一个两项递推关系式, 当用一幂级数解时, 把变量作如下改变:

$$P(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} f(z) \quad (2-110)$$

将式(2-110)微分, 计算  $P'(z)$  和  $P''(z)$ , 以及用  $(1-z^2)^{\frac{|m|}{2}}$  除后, 式(2-109)变为

$$(1-z^2) \frac{d^2 f(z)}{dz^2} - 2(|m|+1)z \frac{df(z)}{dz} + [l(l+1) - |m|(|m|+1)]f(z) = 0 \quad (2-111)$$

现在对  $f$  试用幂级数

$$f(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu} \quad (2-112)$$

微分之

$$\frac{df(z)}{dz} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_{\nu} z^{\nu-1} \quad (2-113)$$

$$\frac{d^2 f(z)}{dz^2} = \sum_{\nu=2}^{\infty} \nu(\nu-1) a_{\nu} z^{\nu-2} \quad (2-114)$$

代入到式(2-111)中,合并求和后得到

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=2}^{\infty} (\nu+1)(\nu+2) a_{\nu+2} z^{\nu} - \sum_{\nu=0}^{\infty} (\nu-1) \nu a_{\nu} z^{\nu} - 2(|m|+1) \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_{\nu} z^{\nu} \\ + [l(l+1) - |m|(|m|+1)] \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu} = 0 \end{aligned}$$

令  $z^{\nu}$  的系数为零,得

$$\begin{aligned} (\nu+1)(\nu+2) a_{\nu+2} - (\nu-1) \nu a_{\nu} - 2(|m|+1) \nu a_{\nu} \\ + [l(l+1) - |m|(|m|+1)] a_{\nu} = 0 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} (\nu+1)(\nu+2) a_{\nu+2} = \{(\nu-1)\nu + 2(|m|+1)\nu - l(l+1) \\ + |m|(|m|+1)\} a_{\nu} \\ \therefore a_{\nu+2} = \frac{(\nu+|m|)(\nu+|m|+1) - l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)} a_{\nu} \quad (2-115) \end{aligned}$$

这就是递推关系式。

式(2-112)中  $f(z)$  是无穷级数,根据合格波函数有限的要求,必须使级数在某项中断。设在  $\nu_m$  项中断,即  $\nu_m \neq 0$ , 而  $\nu_{m+2} = 0$ , 这时(2-115)的左端等于0,右端的分子必为0(因  $a_{\nu_m} \neq 0$ ),得到

$$l(l+1) = (\nu_m + |m|)(\nu_m + |m| + 1) \quad (2-116)$$

$$l = \nu_m + |m| \quad (2-117)$$

$$\because \nu_m \geq 0, \therefore l \geq |m| \quad (2-118)$$

这和我们前边得到的结论是一致的。

现在我们来求某些角动量的本征函数。从式(2-104), (2-105), (2-110), (2-112), (2-116)和(2-117), 本征函数中的  $\theta$  因子是

$$\Theta_{l, |m|}(\theta) = \sin^{|m|} \theta \sum_{\substack{1, 3, \dots \\ \text{或 } 0, 2, \dots}}^{l-|m|} a_\nu \cos^\nu \theta \quad (2-119)$$

其中求和包括偶数或奇数的  $\nu$  值取决于  $l - |m|$  为偶或奇。

对  $l=0$ , 有  $m=0$ ,  $\Theta_{0,0}(\theta) = a_0$ , 归一化, 有

$$\int_0^\pi |a_0|^2 \sin \theta \, d\theta = 1 = 2|a_0|^2$$

$$|a_0| = \sqrt{\frac{1}{2}} \quad (2-120)$$

本征函数为

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta) e^{im\varphi} \quad (2-121)$$

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (2-122)$$

对  $l=0$ , 本征函数不依赖于角度, 我们说  $l=0$  的本征函数是球对称的。

对  $l=1$ ,  $m$  的可能值是  $-1, 0, 1$ 。对  $|m|=1$ :

$$\Theta_{1, \pm 1}(\theta) = a_0 \sin \theta \quad (2-123)$$

注意, 式(2-123)中的  $a_0$  不一定与前边的  $a_0$  一样。归一化得出

$$1 = |a_0|^2 \int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta \, d\theta = |a_0|^2 \int_{-1}^1 (1 - z^2) dz$$

$$|a_0| = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2-124)$$

其中积分变换用了代换  $z = \cos \theta$ 。对  $m=0$ , 有

$$\Theta_{1,0}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \quad (2-125)$$

我们可以利用递推关系式

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

继续把函数求下去。

函数  $\Theta(\theta)$  常称之为联属勒让德函数。联属勒让德函数  $P_l^m(z)$  定义为

$$P_l^m(z) = \frac{1}{2^l l!} (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}} (z^2-1)^l$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, m = 0, -1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (2-126)$$

这些函数与勒让德多项式  $P_l(z)$  有关, 后者定义为

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2-1)^l, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (2-127)$$

由定义, 有

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dz^m} P_l(z), \quad P_l^0(z) = P_l(z) \quad (2-128)$$

可以证明

$$\Theta_{l, |m|}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \quad (2-129)$$

表 2-2 中列出了  $l$  为 0 至 2 时的  $\Theta_{l,m}$  函数。

表 2-2 部分  $\Theta_{l,m}(\theta)$  和  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  函数

角量子数	磁量子数	$\Theta_{l,m}(\theta)$ 函数	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
$l=0$	$m=0$	$\Theta_{0,0} = \sqrt{\frac{1}{2}}$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$l=1$	$m=0$	$\Theta_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
$l=1$	$m=\pm 1$	$\Theta_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$	$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
$l=2$	$m=0$	$\Theta_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{8}} (3\cos^2 \theta - 1)$	$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$
$l=2$	$m=\pm 1$	$\Theta_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$	$Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
$l=2$	$m=\pm 2$	$\Theta_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

$\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的共同本征函数叫做球谐函数(或面谐函数),并用下式给出:

$$Y_{l,|m|}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2-130)$$

表 2-2 中列出了  $l$  从 0 至 2 时的  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  函数的形式。

## 2.4 氢原子或类氢离子

氢原子或类氢离子  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  等核外电子都只有一个。严格说来,这类体系的电子和原子核都围绕着它们的质量中心在旋转。由于原子核的质量远远大于电子的质量,电子的运动速度远远大于核运动速度,为了处理的简便,假定原子核不动,而只有电子的运动,这就是后面要介绍的 Born-Oppenheimer 近似。在此近似下,体系就一个电子运动。若选原子核为力心,位于坐标原点  $O$ ,电子与核的距离为  $r$ ,按 Coulomb 定律有

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2-131)$$

势能  $V$  只是  $r$  的函数,与  $\theta, \varphi$  无关。这种力场称为中心力场。氢原子或类氢离子是中心力场的特例。

### 2.4.1 氢原子或类氢离子的 Schrödinger 方程及其解

氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (2-132)$$

为了方便求解,将它的直角坐标系换成球坐标系。在球坐标系下 Schrödinger 方程为

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi \\ - \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi \end{aligned} \quad (2-133)$$

用分离变量法, 设

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2-134)$$

$R(r)$  只是  $r$  的函数,  $Y(\theta, \varphi)$  只是  $\theta, \varphi$  的函数。

将式(2-134)代入式(2-133), 并且在方程两边同乘以

$$\begin{aligned} & \frac{2mr^2}{\hbar^2} \frac{1}{R(r)Y(\theta, \varphi)}, \text{移项整理得} \\ & \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} r + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 E \\ & = - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) \quad (2-135) \end{aligned}$$

式中左边只含  $r$ , 右边只含  $\theta, \varphi$ 。要此式恒等, 必须两边分别等于同一常数, 设此常数为  $\lambda$ , 于是有

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} r + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 E = \lambda \quad (2-136)$$

$$- \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \lambda \quad (2-137)$$

由于角动量平方算符的本征方程为:

$$\begin{aligned} & -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{l,m}(\theta, \varphi) \\ & = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

把式(2-137)两端同乘以  $Y(\theta, \varphi)\hbar^2$ , 并与上式比较, 得到

$$\lambda = l(l+1) \quad (2-138)$$

将  $\lambda$  值代入式(2-137), 只是  $\theta, \varphi$  的方程, 其解在上节已给予讨论,  $Y(\theta, \varphi) = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 。将  $\lambda$  值代入式(2-136), 并用  $R(r)$  乘等式两端, 得

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mZe^2}{\hbar^2} r R(r) + \frac{2mE}{\hbar^2} r^2 R(r) = l(l+1)R(r)$$

展开左端第一项, 同时移项合并, 得

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (2-139)$$

由数学分析知识可以证明:当  $E > 0$  时,对于  $E$  的任何值,式(2-139)都有满足波函数条件的解,即体系的能量具有连续谱。这时电子可以离开核而运动到无限远处(电离)。当  $E < 0$  时,我们将看到,  $E$  具有分立谱,这是我们所关心的原子结合的状态。

为求式(2-139)的解,先作下列变换,使方程简化。令

$$\rho = 2ar, \quad a^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2-140)$$

$$\frac{2mZe^2}{\hbar^2} = 2an, \quad n = \frac{mZe^2}{a\hbar^2} \quad (2-141)$$

将它们代入式(2-139),用  $R(\rho)$  代替  $R(r)$ ,且用  $(2a)^2$  除等式两端,得

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR(\rho)}{d\rho} \left[ \frac{n}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (2-142)$$

当  $\rho \rightarrow \infty$  时,方程变为

$$\frac{d^2 R(\rho)}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R(\rho) = 0$$

此方程的解是  $R(\rho) = e^{\pm \rho/2}$ ,  $e^{\rho/2}$  不满足波函数的有限条件,而  $e^{-\rho/2}$  是可接受的解。经过分析式(2-142)的解  $R(\rho)$  可取下列形式:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^l f(\rho) \quad (2-143)$$

将此式代入式(2-142),且除以  $e^{-\rho/2} \rho^l$ ,得

$$\rho \frac{d^2 f(\rho)}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{df}{d\rho} + [n - l - 1] f(\rho) = 0 \quad (2-144)$$

令

$$f(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (2-145)$$

$f$  的一阶、二阶微分为

$$\frac{df}{d\rho} = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \rho^{k-1} \quad (2-146)$$

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k \rho^{k-2} \quad (2-147)$$

将式(2-145)至式(2-147)代入式(2-144),得

$$\begin{aligned} \sum_{k=2}^{\infty} (k-1)ka_k \rho^{k-1} + 2(l+1) \sum_{k=1}^{\infty} ka_k \rho^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} ka_k \rho^k \\ + (n-l-1) \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k = 0 \end{aligned} \quad (2-148)$$

要使等式左端为零,只有 $\rho$ 的每项的系数为零。将它们都写成 $\rho$ 的 $k$ 次方,这时系数可表示为

$$k(k+1)a_{k+1} + 2(l+1)(k+1)a_k - ka_k + (n-l-1)a_k = 0$$

于是

$$a_{k+1} = \frac{k - (n-l-1)}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \quad (2-149)$$

要满足合格波函数的条件,无穷级数必须在某项中断。若在 $k_m$ 中断,就变成了多项式。这时,式(2-149)为

$$a_{k_m+1} = \frac{k_m - (n-l-1)}{(k_m+1)(k_m+2l+2)} a_{k_m} \quad (2-150)$$

当 $a_{k_m+1}=0$ ,而 $a_{k_m} \neq 0$ ,有

$$k_m - (n-l-1) = 0 \quad (2-151)$$

所以

$$n \geq l+1, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2-152)$$

因为 $\alpha^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ ,

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m^2 Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} E_0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2-153)$$

其中 $E_0 = (2\pi^2 m^2 e^4)/\hbar^2$ ,为13.6 eV。氢原子或类氢离子的基态能量为-13.6 eV。 $n$ 为主量子数。 $E_n$ 为氢原子或类氢离子的能量本征值。

由量子数之间的关系,从递推关系式出发,可求得 $f(\rho)$ ,再由式(2-143)求出 $R(\rho)$ 。

氢原子或类氢离子径向函数的通解为

$$R_{n,l}(r) = N_n e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left\{ \frac{2Zr}{na_0} \right\}^l L_{n-l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (2-151)$$

其中,  $N_n$  为归一化系数,  $L_{n-l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)$  为联属 Laguerre 多项式。它们具体表示如下:

$$N_n = - \left\{ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} \right\}^{1/2} \quad (2-155)$$

$$L_{n-l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[ e^{\rho} \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l}) \right] \quad (2-156)$$

其中  $\rho = 2Zr/na_0$ ,  $a_0$  为 Bohr 半径,  $a_0 = \hbar^2/4\pi^2 me^2$ 。

表 2-3 列出了氢原子或类氢离子  $n=1, 2$  的径向波函数。

表 2-3 部分径向波函数

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0} = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$

将  $R_{n,l}(r)$  代入式(2-131), 结合上节求出的  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , 故氢原子或类氢离子的波函数为

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) &= R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \\ n &= 1, 2, \dots; l = 0, 1, \dots, n-1; m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned} \quad (2-157)$$

这样得到的是复波函数的形式, 它是  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的共同本征函数系。而在讨论化学成键等问题时, 往往需要实波函数, 因此有必要介绍如何使复波函数组合成实波函数。

#### 2.4.2 实波函数

**定理** 解任意定态 Schrödinger 方程所得出的波函数, 不是

实函数,就是成对出现的简并函数,且互为复共轭。

证 对任意定态 Schrödinger 方程,有

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2-158)$$

其中  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$ ,  $\nabla^2$  和  $V$  都是实算符,在物理中要求势能  $V$  为实的,所以  $\hat{H}$  也是实的,它的共轭:

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

由于  $\hat{H}^* = \hat{H}$ ,  $E^* = E$ , 故

$$\hat{H}\psi^* = E\psi^* \quad (2-159)$$

说明  $\psi^*$  也是  $\hat{H}$  的一个本征函数,且和  $\psi$  同属于一个本征值  $E$ 。 $\psi$  和  $\psi^*$  可以是成对出现的简并复函数,也可以是相同的实函数。

这就告诉我们,对于氢原子,属于某一本征值  $E_n$ ,如有一个本征函数  $z_1(r)z_2(\theta)e^{im\varphi}$ ,则必然会同时还有一个本征函数  $z_1(r)z_2(\theta)e^{-im\varphi}$ 。于是对于这样成对出现的简并复函数,可以两两组合,如  $2p$  轨道组( $n=2, \ell=1, m=1, 0, -1$ ),其形式为

$$2p_1 = z(r)\sin\theta e^{i\varphi}, 2p_0 = z(r)\cos\theta, 2p_{-1} = z(r)\sin\theta e^{-i\varphi}$$

可进行组合,得

$$2p_x = \frac{1}{2}(2p_1 + 2p_{-1}) = \frac{1}{2}z(r)\sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

$$= z(r)\sin\theta\cos\varphi$$

$$2p_y = \frac{-i}{2}(2p_1 - 2p_{-1}) = -\frac{i}{2}z(r)\sin\theta(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

$$= z(r)\sin\theta\sin\varphi$$

对  $2p_x$  已成实波函数。对  $2p_y$  直接组合时仍是复波函数,由于波函数乘以任意常数所描写的状态不变,故可对  $2p_y$  乘以  $i$ ,从而得到一个等价的实波函数。归一化后,

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1}), \quad 2p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

用这样的方法推导氢原子的其他波函数都可“组合”成实波函数。当然对  $2p_0 (= 2p_z)$  本身是实函数。值得一提的是目前化学书上有

关波函数,绝大多数都是这种经过“组合”了的实波函数,这种实波函数只是  $\hat{H}$  和角动量平方  $\hat{M}^2$  的共同本征函数系,而不是  $\hat{H}, \hat{M}_x^2$  和  $\hat{M}_z$  三个算符的共同本征函数系。

关于一般作  $Y$  的图形,都是作  $Y_{p_x}$  和  $Y_{p_z}$  的图形,根本不作  $Y_{1,1}$  或  $Y_{1,-1}$ ,所以了解这个组合关系是十分必要的。

当然对 5 个  $d$  轨道和 7 个  $f$  轨道也可作同样的“组合”,使其成为相应的实波函数。表 2-4 给出了  $n=1, 2$  的氢原子或类氢离子的实波函数。

表 2-4 氢原子或类氢离子的部分实波函数

$n$	$l$	$m$	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
1	0	0	$\psi_{1,0} = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	0	$\psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	0	$\psi_{2,p_z} = -\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{2,p_x} = -\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\varphi$
			$\psi_{2,p_y} = -\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \sin\varphi$

### 2.4.3 原子轨道

我们把单电子与原子核相对运动的波函数称为轨道波函数。单电子在原子中的轨道波函数称原子轨道波函数,简称原子轨道或原子轨道。换句话说,在原子中单电子与原子核相对运动的一个允许状态  $\psi_{n,l,m}$  称之为一个原子轨道。原子轨道的名称由量子数  $n, l, m$  决定。如  $n=1, l=0$  称为  $1s$  轨道或  $\psi_{1,0}$ ;  $n=2, l=0$ , 称为  $2s$  轨道或  $\psi_{2,0}$ ;  $n=2, l=1$ , 称为  $2p$  轨道,其中  $m=0$  者称为  $2p_z$  轨道或

$\psi_{2p_z}$ ,  $m = \pm 1$  者(组合后)称为  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道或  $\psi_{2p_x}$  和  $\psi_{2p_y}$ 。余下类推。

由式(2-153)看出,氢原子或类氢离子原子轨道的能量只与主量子数  $n$  有关,所以主量子数相同的轨道具有相同的能量,如  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2p_x}$ ,  $\psi_{2p_y}$  与  $\psi_{2p_z}$  具有相同的能量。这种几个原子轨道对应于同一能量,称这些轨道是简并的。对应于同一能量的原子轨道的数目称为简并度。容易证明,主量子数  $n$  相同的原子轨道的数目即简并度为  $n^2$ 。有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

当  $n=1$  时,只有一个  $1s$  轨道,非简并的; $n=2$  时,简并度为 4。

## 2.5 刚性转子

### 2.5.1 刚性转子的 Schrödinger 方程及其解

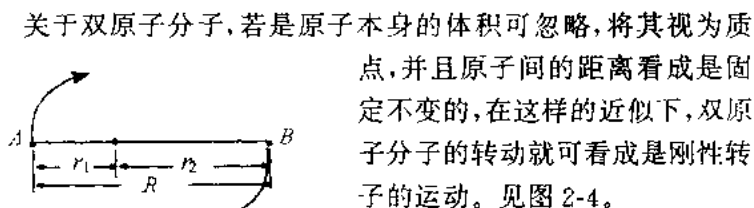


图 2-4 刚性转子模型示意图

关于双原子分子,若是原子本身的体积可忽略,将其视为质点,并且原子间的距离看成是固定不变的,在这样的近似下,双原子分子的转动就可看成是刚性转子的运动。见图 2-4。

设 A, B 是两个原子,其质量分别为  $m_1, m_2$ , A, B 之间的距离为  $R$ , 重心为  $G$ , A, G 距离为  $r_1$ , B, G 距离为  $r_2$ , 则

$$R = r_1 + r_2$$

由质量中心的定义:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (2-160)$$

因为  $m_1 r_1 = m_2 (R - r_1) = m_2 R - m_2 r_1$ , 所以

$$r_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \quad (2-161)$$

同理

$$r_2 = \frac{m_1 R}{m_1 + m_2}$$

在经典力学中,这种体系的角动量和动能分别为  $M = I\omega$  和

$$T = E - V = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{M^2}{2I} \quad (2-162)$$

其中转动惯量  $I = \mu R^2$ ;  $\mu$  为折合质量;  $\omega$  是角速度。从数学上说,体系等于一个质量为  $\mu$  的粒子在半径  $R$  的球面上运动。若转子不受任何外力的作用,可取球面上  $V=0$ ,那么 Schrödinger 方程可化为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi = E\psi \quad (2-163)$$

若将  $R$  代入球坐标形式下的  $\nabla^2$  算符,且在式(2-163)两端同乘以  $2\mu R^2$ ,由于  $R$  值为常数,故式(2-163)展开后的第一项为0。于是有

$$-\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi = 2\mu R^2 E \psi \quad (2-164)$$

式(2-164)左端就是角动量平方算符,有

$$\hat{M}^2 Y_{l,m} = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m}$$

与式(2-164)比较,得刚性转子的能量表达式和波函数为

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \quad (2-165)$$

$$\psi = Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

刚性转子的波函数就是球谐函数。

## 2.5.2 纯转动光谱

在纯转动光谱中,可以观察到转动状态之间允许的跃迁,这些跃迁发生在电磁波谱的远红外或微波区。通常用  $J$  代替  $l$ ,并用一撇、二撇表示能量的高、低状态。当跃迁  $\psi(J'', m'') \rightarrow \psi(J', m')$  的能

量为

$$\Delta E = E' - E'' = \frac{h^2}{2I} [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad (2-166)$$

只有当  $\Delta J = \pm 1$  时, 跃迁才是允许的, 当把这个选择定则用于上式, 转动跃迁能量表达式变成

$$\Delta E = \frac{h^2}{2I} [(J''+1)(J''+2) - J''^2 - J''] = \frac{h^2}{2I} 2(J''+1) \quad (2-167)$$

光谱学者习惯采用波数单位, 因而允许的转动跃迁的能量为

$$\omega_K (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} 2(J''+1) = 2B(J''+1) \quad (2-168)$$

其中,  $c$  是光速,  $B = h/8\pi^2 c I$  称为分子的转动常数。在这种近似程度下, 双原子分子的纯转动光谱是由一系列等间距线所组成的, 间隔为  $2B$ 。

转动光谱的研究是实验工作者用以获得关于分子结构知识的有效方法之一。从纯转动光谱得到的  $B$  值可用来计算转动惯量  $I$ , 再从  $I$  可得到核间距  $R$ 。

例如: CO 纯转动光谱中, 各谱线相隔为  $3.86 \text{ cm}^{-1}$ , 试求其平衡核间距。

解 因  $2B = 3.86 \text{ cm}^{-1}$ , 所以

$$B = 1.93 \text{ cm}^{-1} = 1.93 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$$

又因为  $B = h/8\pi^2 c I$ , 所以

$$I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times (3.14)^2 \times 1.93 \times 10^2 \times 2.9979 \times 10^8} \\ = 1.4518 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\mu_{\text{CO}} = 1.1396 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$R = \left( \frac{I}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.1127 \text{ nm}$$

从这一点来说, 转动光谱可用来研究气体的结构, 而 X-光结

品学却限于研究晶态物质,所以各种结构测试方法是互相补充的。

## 习 题

1. 一维运动的粒子处在

$$\psi = \begin{cases} A e^{-\lambda x}, & \text{当 } x \geq 0 \\ 0, & \text{当 } x < 0 \end{cases}$$

的状态,其中  $\lambda > 0$ ,求坐标和动量的平均值。

2. 一维无限深势阱(即一维势箱)中,粒子处于能量有确定值的状态:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

式中  $a$  为势阱宽度,  $m$  为粒子质量。证明

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

3. 一维无限深势阱中,粒子能量有确定值的状态为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

试问:(1)在该状态下  $p^2$  有没有确定值,相应的本征函数是什么?本征值是什么?(2)在该状态下有没有确定值,并求  $\hat{p}$  的本征函数和本征值。

4. 写出动量径向分量  $p_r$  的算符,计算氢原子在基态时的动量径向分量的平均值  $\bar{p}_r$ 。

5. 计算类氢离子的电子在原子核势场中的平均势能  $\bar{V}_{n/m}$ 、平均动能  $\bar{T}_{n/m}$  和均方根速度  $\sqrt{\bar{v}^2}$ 。

6. 对一在  $p$  态的氢原子,测量  $M_z$  的可能结果是  $\hbar, 0, -\hbar$ 。对下列每个波函数,给出这 3 个结果的每一个的几率:(a)  $\psi_{2p_z}$ ; (b)  $\psi_{2p_x}$ ; (c)  $\psi_{2p_y}$ ; (d)  $\psi_{3p_1}$ 。

7. 计算氢原子基态的平均半径。

8. 已知氢原子基态的波函数  $\varphi_1 = e^{-r/a_0}$ , 求其归一化系数。

9. 证明氢原子的  $\psi_{10}$  与  $\psi_{20}$  彼此正交。

10. 一维箱中粒子基态波函数为  $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$ , 式中  $a$  为箱子的长度,试计算粒子分布在  $x$  从  $\frac{a}{2}$  到  $\frac{a}{2} + \frac{a}{100}$  间隔内的几率。

11. Laplace 算符在直角坐标系中的表示式为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

通过下列变换,换成球坐标系:

$$x=r \sin \theta \cos \varphi, y=r \sin \theta \sin \varphi, z=r \cos \theta$$

试证:在球坐标系下,

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

12. 求角动量与坐标的对易关系,即

$$[\hat{M}_x, x] = ? \quad [\hat{M}_y, x] = ? \quad [\hat{M}_z, x] = ?$$

以及  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$  分别与  $y, z$  的对易关系。

13. 求  $[\hat{M}_x, \hat{p}_x] = ? \quad [\hat{M}_y, \hat{p}_x] = ? \quad [\hat{M}_z, \hat{p}_x] = ?$  并由此推出  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$  分别与  $\hat{p}_y, \hat{p}_z$  的对易关系。

14. 证明:任一算符若与角动量的两个分量算符可交换,则必定与第三个分量算符可交换。

15. 求粒子处在状态  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  时,  $\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, (\Delta \hat{M}_x)^2$  和  $(\Delta \hat{M}_y)^2$  的平均值。

16. 溴化氢在远红外区给出了一序列间距为  $16.94 \text{ cm}^{-1}$  的谱线,试计算分子的转动惯量  $I$  和核间距  $r$ 。(H=1.008, Br=79.92)

17. 已知 HCl, KCl 的基本振动频率分别为  $2.99 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}, 2.8 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , 求气态 HCl 和 KCl 的零点能。

18. 什么是隧道效应? 请查文献举例说明。

19. 指出箱中粒子和谐振子的波函数及能级的异同。

20. 对谐振子  $n=1$  的状态,求粒子最可能的位置。

## 第3章 表象理论

所谓“表象”就是指微观粒子运动状态和力学量的具体的表示方式。前面两章里体系的状态都是采用坐标  $(x, y, z)$  的函数来表示的，也就是说描写状态的函数是坐标的函数，而力学量则用作用于这种坐标函数的算符来表示，这种表示方式称之为坐标表象。但这种表示方式在量子力学中不是唯一的，正如几何学中一个矢量  $A$  不仅可以用它在某一个坐标系的分量来表示，也可以用其他坐标系中的分量来表示一样。几何学或经典力学的规律与所选用的坐标系无关。选用怎么样的坐标系取决于所讨论的具体问题中计算的方便。同样，量子力学的规律也和所选用的表象无关。选用什么表象要看哪种表象便于问题的讨论。

在几何学或经典力学中，常用矢量形式讨论问题而不指明坐标系（如牛顿方程， $F=ma$ ，没有指明坐标），同样，在量子力学中，Dirac 引进了一套描述与微观粒子运动状态相联系的矢量，这正是下面要介绍的内容。

### 3.1 Dirac 符号

#### 3.1.1 右矢量和左矢量

为描述那些与量子力学中体系的状态相联系的矢量，不管它们是在有限维空间，还是在无限维空间，我们都将它们称为右矢量或者简称为“右矢”，并用符号  $|>$  来表示。如果用一个字母，如  $P$ ，

来指明它们中特定的一个,我们把这个字母插在中间,写成 $|P\rangle$ 。它们的集合组成一个线性矢量空间。

若用 $S$ 表示线性空间,它的定义是:

如果 $|A\rangle \in S, |B\rangle \in S$ , 则

1) 任意复数 $C$ 乘上右矢 $|A\rangle$ ,仍属于空间 $S$ ,即 $C|A\rangle \in S$ 。

2) 两个右矢量之和仍属空间 $S$ ,即 $|A\rangle + |B\rangle \in S$ 。

3) 所定义的两运算,即 $C|A\rangle$ 和 $|A\rangle + |B\rangle$ ,满足:

交换律  $|A\rangle + |B\rangle = |B\rangle + |A\rangle$

结合律  $|A\rangle + |B\rangle + |C\rangle = (|A\rangle + |B\rangle) + |C\rangle$   
 $= |A\rangle + (|B\rangle + |C\rangle)$

分配律  $C(|A\rangle + |B\rangle) = C|A\rangle + C|B\rangle$

$(C_1 + C_2)|A\rangle = C_1|A\rangle + C_2|A\rangle$

这种线性矢量空间称为右矢空间,一般是无穷维的。

例如:对于氢原子,它的能量本征函数为

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N_{n,l} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

$$(n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n-1; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

组成一个完全集合。

对于氢原子体系,可以选 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 为基矢量组成一右矢空间,其中任意一个右矢 $|P\rangle$ ,可向这套基矢量展开为

$$|P\rangle = \sum c_{n,l,m} \psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$$

这个右矢空间是可数无穷维的。由此式容易理解下面的一个基本假定:

微观体系中的任何一个状态可相应地用右矢空间的一个矢量 $|P\rangle$ 来表示。

应当说明,这里的矢量和普通的矢量不同,普通的矢量既有方向又有长度,而这里的右矢量只和方向有关,和长度无关,也就是 $|P\rangle$ 和 $C|P\rangle$ 代表同一个状态,并且力学体系中所有的态与右矢量的一切可能方向,是一一对应的。

右矢空间的对偶(或共轭)空间是左矢空间,用  $\bar{S}$  表示,

$$S \longleftrightarrow \bar{S}$$

它的左矢量用符号  $\langle |$  表示,在符号中间加一个字母  $P$ ,表示左矢空间中特定的一个左矢量。

相应地有:  $|P\rangle \longleftrightarrow \langle P|$ ,  $C|P\rangle \longleftrightarrow \bar{C}\langle P|$

左矢  $\langle Q|$  和右矢  $|P\rangle$  可以做成标量积或内积:

$$\langle Q|P\rangle$$

内积是个数,此时显然有

$$1) \langle Q|P\rangle = \overline{\langle P|Q\rangle} \quad (3-1)$$

2)  $\langle P|P\rangle \geq 0$ , 且是实数, 仅当  $|P\rangle = 0$  时, 上式等号成立。

### 3.1.2 线性算符

#### 1. 线性算符

线性算符  $\hat{a}$  作用于右矢, 仍得右矢空间的一个矢量。在这种乘积里, 右矢量必须总放在线性算符的右边, 即  $\hat{a}|P\rangle = |Q\rangle$ , 并且服从下列线性规则:

$$\hat{a}(C|P\rangle) = C\hat{a}|P\rangle$$

$$\hat{a}(|A\rangle + |B\rangle) = \hat{a}|A\rangle + \hat{a}|B\rangle$$

对线性算符可定义加法和乘法如下:

$$(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)|A\rangle = \hat{a}_1|A\rangle + \hat{a}_2|A\rangle$$

$$(\hat{a}_1\hat{a}_2)|A\rangle = \hat{a}_1(\hat{a}_2|A\rangle)$$

例如: 对一个函数空间

$$|P\rangle = \psi(x, y, z)$$

$x, y, z, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{H}, \hat{M}^2, \hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$  都是线性算符。

#### 2. 共轭算符(又称伴随算符)

如果给定右矢空间的一个右矢量  $|Q\rangle = \hat{a}|P\rangle$ , 那么左矢空间中相应的一个左矢量  $\langle Q| = \langle P|\hat{a}$  也就确定了, 由于这时  $|Q\rangle$  与  $\langle Q|$  是互相共轭矢量, 为此  $\hat{a}$  算符的共轭算符是  $\bar{\hat{a}}$ 。共轭算符具有下列 4 条性质:

1) 一个线性算符共轭的共轭等于原来的线性算符。即

$$\overline{\bar{\hat{a}}} = \hat{a} \quad (3-2)$$

证 若任意的右矢量  $|Q\rangle, |P\rangle$  与任意的线性算符  $\hat{a}$ , 有

$$|Q\rangle = \hat{a}|P\rangle \quad (3-3)$$

将此式两端共轭, 得

$$\langle Q| = \langle P|\bar{\hat{a}} \quad (3-4)$$

再共轭, 左矢量  $\langle Q|$  又变成右矢量  $|Q\rangle$ ,

$$|Q\rangle = \bar{\bar{\hat{a}}}|P\rangle \quad (3-5)$$

比较式(3-5)与式(3-3)两端, 即得  $\bar{\bar{\hat{a}}} = \hat{a}$ 。

2) 两个线性算符相乘的共轭等于分别共轭再颠倒次序相乘, 即

$$\overline{\hat{a}\hat{\beta}} = \bar{\hat{\beta}}\bar{\hat{a}} \quad (3-6)$$

证 设

$$|R\rangle = (\hat{a}\hat{\beta})|P\rangle \quad (3-7)$$

将上式两端共轭, 得

$$\langle R| = \langle P|\overline{(\hat{a}\hat{\beta})} \quad (3-8)$$

另一方面,

$$|R\rangle = \hat{a}\hat{\beta}|P\rangle = \hat{a}|Q\rangle \quad (3-9)$$

其中  $|Q\rangle = \hat{\beta}|P\rangle$ , 于是

$$\langle Q| = \langle P|\bar{\hat{\beta}} \quad (3-10)$$

从而

$$\langle R| = \langle Q|\bar{\hat{a}} = \langle P|\bar{\hat{\beta}}\bar{\hat{a}} \quad (3-11)$$

比较式(3-11)和式(3-8), 即证得

$$\overline{\hat{a}\hat{\beta}} = \bar{\hat{\beta}}\bar{\hat{a}}.$$

同理, 推广至三个算符情形, 有

$$\overline{\hat{\alpha}\hat{\beta}\hat{\gamma}} = \bar{\hat{\gamma}}\bar{\hat{\beta}}\bar{\hat{\alpha}}$$

$$3) \overline{\hat{\alpha} + \hat{\beta}} = \bar{\hat{\alpha}} + \bar{\hat{\beta}} \quad (3-12)$$

$$4) \overline{C\hat{\alpha}} = \bar{C}\bar{\hat{\alpha}} \quad (3-13)$$

### 3. 自共轭线性算符

如果  $\hat{a} = \hat{a}^\dagger$ , 那么称  $\hat{a}$  是自共轭线性算符或称为自轭算符, 也就是 Hermite 算符或实算符。

例 1 若自共轭算符  $\hat{T}$  对应矩阵  $T$ , 那么有

$$T = T^\dagger$$

即矩阵  $T$  与它的转置共轭矩阵  $T^\dagger$  相等, 这种矩阵称为 Hermite 矩阵, 对应的算符  $\hat{T}$  称为 Hermite 算符。

例 2 角动量分量  $\hat{M}_x$  是自共轭算符, 因

$$\begin{aligned}\hat{M}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{M}_x^\dagger &= i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial z} y - \frac{\partial}{\partial y} z \right) = i\hbar \left( -\frac{\partial}{\partial z} y + \frac{\partial}{\partial y} z \right) \\ &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = \hat{M}_x\end{aligned}$$

同理可证  $x, y, z, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{H}$  都是自共轭算符。由此得出另一个重要的基本假定: 微观体系的一个可观测量物理量可以用一个自共轭线性算符来表示。

#### 3.1.3 本征值和本征矢量

若一个算符作用于右矢  $|P\rangle$  上, 得到的是一个数乘上这个右矢, 即

$$\hat{a}|P\rangle = C|P\rangle \quad (3-14)$$

那么这个方程就是本征方程,  $C$  是算符  $\hat{a}$  的本征值,  $|P\rangle$  是属于本征值  $C$  的本征矢量。

如果用  $\alpha', \alpha'', \alpha''', \dots$  表示  $\hat{a}$  的本征值, 则相应的本征右矢就可表示  $|\alpha'\rangle, |\alpha''\rangle, |\alpha'''\rangle, \dots$  来表示。假如是简并的, 只要在  $\alpha$  的后面再加一个数字即可。

如  $|\alpha'\beta'\rangle, |\alpha''\beta''\rangle, \dots$  ( $\beta'$  表示属于本征值  $\alpha'$  的某一个本征右矢) 可等于  $1, 2, 3, \dots, f$ ,  $f$  就是简并度。下面介绍三个重要结果。

1) 本征值是实数。

设某一力学量用实线性算符  $\hat{\xi}$  表示, 作用到  $|\xi'\rangle$  上, 有  $\hat{\xi}|\xi'\rangle = \xi'|\xi'\rangle$ ,  $\xi'$  是本征值, 要证  $\xi'$  是实数。

证 对于  $\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi' \rangle$ , 当  $\hat{\xi}$  作用其右矢量上, 有

$$\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi' \rangle = \xi' \langle \xi' | \xi' \rangle \quad (3-15)$$

当  $\hat{\xi}$  作用于左矢量上, 有

$$\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi' \rangle = \bar{\xi'} \langle \xi' | \xi' \rangle \quad (3-16)$$

式(3-15)减去式(3-16), 且利用  $\langle \xi' | \xi' \rangle \neq 0$ , 则有

$$\xi' = \bar{\xi'}$$

从而  $\xi'$  是实数。

2) 属于不同本征值的本征矢量互相正交。

设  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle$  是  $\hat{\xi}$  的两个不同本征值的本征右矢量, 对于  $\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi'' \rangle$ ,  $\hat{\xi}$  作用到  $|\xi''\rangle$ ,  $\langle \xi' |$  上, 分别有

$$\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi'' \rangle = \xi'' \langle \xi' | \xi'' \rangle \quad (3-17)$$

$$\langle \xi' | \hat{\xi} | \xi'' \rangle = \xi' \langle \xi' | \xi'' \rangle \quad (3-18)$$

两式相减, 得

$$(\xi' - \xi'') \langle \xi' | \xi'' \rangle = 0$$

$$\because \xi' \neq \xi'', \therefore \langle \xi' | \xi'' \rangle = 0 \quad (3-19)$$

此即证明  $|\xi'\rangle$  和  $|\xi''\rangle$  互相正交。

属于不同本征值的本征矢量互相正交, 对于同一本征值如有几个独立的本征矢量时, 若它们不正交, 可用 Schmidt 方法, 重新组合得到属于该本征值的相同数目的本征矢量, 它们之间正交。综上所述, 实线性算符的本征矢量组成正交集。

这里再引入一个基本假定:

任何一个可观测量, 它的本征矢量组成一个完全的正交集。

3) 若  $\hat{\xi}\hat{\eta} = \hat{\eta}\hat{\xi}$ , 可以选到一组完全的正交集, 它们中的每一个既是  $\hat{\xi}$  又是  $\hat{\eta}$  的本征矢量。

设  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle, \dots$  是  $\hat{\xi}$  的本征矢量, 组成完全的正交集。

$|\eta'\rangle$  是  $\hat{\eta}$  的一个本征矢量, 因为任意右矢量都可以表示成  $\hat{\xi}$  的本征矢量的线性组合,

$$|\eta'\rangle = \sum_{\xi'} |\xi', \eta'\rangle \quad (3-20)$$

这里在右边的  $\xi$  的本征右矢中已加进去  $\eta'$  作为一附加的标记。其目的是让我们注意到, 它们是由一特殊的右矢量  $|\eta'\rangle$  展开而得的。另外, 线性组合的系数已放到右矢  $|\xi', \eta'\rangle$  中了, 求和指标是  $\xi'$ , 它不是指某个固定的  $\xi'$ , 而可以等于  $\xi', \xi'', \dots$ 。

若用  $\hat{\eta} - \eta'$  左乘式(3-20)的两端, 得

$$(\hat{\eta} - \eta') |\eta'\rangle = \sum_{\xi'} (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle \quad (3-21)$$

式(3-21)左端有

$$(\hat{\eta} - \eta') |\eta'\rangle = (\eta' - \eta') |\eta'\rangle = 0 \quad (3-22)$$

$$\therefore \sum_{\xi'} (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle = 0 \quad (3-23)$$

现利用已知条件:  $\hat{\xi}\hat{\eta} = \hat{\eta}\hat{\xi}$ , 证明  $(\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle$  也是  $\hat{\xi}$  的本征矢量, 其本征值为  $\xi'$ 。

$$\begin{aligned} \hat{\xi} \{ (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle \} &= (\hat{\xi}\hat{\eta} - \eta'\hat{\xi}) |\xi', \eta'\rangle = (\hat{\eta} - \eta') \hat{\xi} |\xi', \eta'\rangle \\ &= (\hat{\eta} - \eta') \xi' |\xi', \eta'\rangle \\ &= \xi' (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle \end{aligned} \quad (3-24)$$

从中可看出  $(\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle$  是  $\hat{\xi}$  的本征矢量。

由  $\sum_{\xi'} (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle = 0$ , 说明  $\hat{\xi}$  的本征矢量求和等于零, 又因为这些本征矢量是线性无关的, 所以每一项必等于零, 即

$$\begin{aligned} (\hat{\eta} - \eta') |\xi', \eta'\rangle &= 0 \\ \hat{\eta} |\xi', \eta'\rangle &= \eta' |\xi', \eta'\rangle \end{aligned} \quad (3-25)$$

由此证明了  $|\xi', \eta'\rangle$  既是  $\hat{\xi}$  的本征矢量, 又是  $\hat{\eta}$  的本征矢量。

这里  $\eta'$  是任意的, 我们也可以对  $\eta'', \eta'''$  来展开, 从而可得一套完全的共同本征矢量。

此定理的逆定理也成立, 即若算符  $\hat{\xi}$  和  $\hat{\eta}$  有一套完全的共同本征矢量, 则

$$\hat{\xi}\hat{\eta} = \hat{\eta}\hat{\xi}$$

如氢原子中,  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_z$  三者是互相对易的, 一定存在一套完全的共同本征矢量, 即  $\{|H', l', m'\rangle\}$ 。

由上面的讨论, 可推广到  $n$  个对易算符。设实线性算符  $\hat{\xi}_1, \hat{\xi}_2, \dots, \hat{\xi}_n$  互相对易, 可以找到一组完全的正交集合  $\{|\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\rangle\}$ , 它们中的每一个, 同时是  $n$  个算符的本征矢量。

## 3.2 态矢量和力学量算符的表象

这节较为抽象, 为使初学者容易理解, 我们首先对普通矢量进行剖析, 然后再介绍左、右矢量和力学量算符的表象。

### 3.2.1 普通矢量的剖析

在二维空间中, 普通矢量  $A$  与  $x$  轴的夹角为  $\theta$ , 将它绕原点  $O$  旋转  $\varphi$  度, 变成  $A'$  矢量。这时  $A$  和  $A'$  的通常表达式为

$$A = x_1 i + y_1 j \quad (3-26)$$

$$A' = x_2 i + y_2 j \quad (3-27)$$

其中,  $i, j$  是单位矢量(或称基矢量)。  $x_1, y_1$  和  $x_2, y_2$  为坐标, 是  $A$  和  $A'$  分别在  $x$  轴、 $y$  轴上的投影。  $x_1, y_1$  和  $x_2, y_2$  分别为

$$x_1 = r \cos \theta \quad (3-28)$$

$$y_1 = r \sin \theta \quad (3-29)$$

$$x_2 = r \cos(\theta + \varphi) = x_1 \cos \varphi - y_1 \sin \varphi \quad (3-30)$$

$$y_2 = r \sin(\theta + \varphi) = x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi \quad (3-31)$$

因为式(3-30)和(3-31)两端分别相等, 将它们两端分别括起来, 列成表, 写成矩阵形式, 则仍保持相等, 即

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \cos \varphi - y_1 \sin \varphi \\ x_1 \sin \varphi + y_1 \cos \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \quad (3-32)$$

后一等号利用了矩阵乘法的运算。式(3-32)的左端是一个列矩阵,

它表示矢量  $A'$ 。右端的  $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$  表示矢量  $A$ 。原来矢量  $A$  和  $A'$ ，现在分别可以用  $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$  和  $\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}$  表示。它们之间的关系是通过一个  $2 \times 2$  阶方阵的变换来达到的。

为了便于比较和推广，将基矢量  $i, j$  用  $e_1, e_2$  替换，而  $x_1, y_1$  用  $a_1, a_2$  替换， $x_2, y_2$  用  $a'_1, a'_2$  替换，于是

$$A = a_1 e_1 + a_2 e_2 = (e_1, e_2) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (3-33)$$

$$A' = a'_1 e_1 + a'_2 e_2 = (e_1, e_2) \begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \end{pmatrix} \quad (3-34)$$

从式(3-33)和(3-34)可看出， $A, A'$ 所选用的基矢量是相同的，只要用  $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$  和  $\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \end{pmatrix}$  两个由坐标组成的列矩阵就能够表现出  $A$  和  $A'$  的差别，这样的列矩阵分别称为  $A$  和  $A'$  的表象。这一概念还可以推广到三维或多维空间。

### 3.2.2 态矢量的表象

在右矢空间中选一组基右矢量  $|\xi^1\rangle, |\xi^2\rangle, \dots, |\xi^{(n)}\rangle$  组成完全的正交集，即

$$\langle \xi^i | \xi^j \rangle = \delta_{ij}$$

任意一个右矢量  $|P\rangle$  可向这套基矢量展开

$$|P\rangle = \sum_i c^i |\xi^i\rangle \quad (3-35)$$

为了求  $c^i$ ，选用  $\langle \xi^j |$  作用上式两边，

$$\begin{aligned} \langle \xi^j | P \rangle &= \sum_i c^i \langle \xi^j | \xi^i \rangle = \sum_i c^i \delta_{ji} = c^j \\ \therefore c^j &= \langle \xi^j | P \rangle \end{aligned} \quad (3-36)$$

将  $c^i$  代入式(3-35)，得

$$|P\rangle = \sum_i |\xi^i\rangle \langle \xi^i | P \rangle \quad (3-37)$$

式(3-37)对任何 $|P\rangle$ 都成立,从而得到

$$\sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi'| = 1 \quad (3-38)$$

这是一个很有用的公式,它反映了 $|\xi'\rangle$ 组成完全集合的条件,且表述了基矢量的一个重要性质,即如果将 $\langle \xi'|$ 右乘 $|\xi'\rangle$ 所得的线性算符对所有的 $\xi'$ 求和,就等于单位算符1。

另外,内积 $\langle \xi'|P\rangle$ 是一个数,它表示 $|P\rangle$ 右矢量在基矢量 $|\xi'\rangle$ 上的投影,也是在通常意义下态矢量 $|P\rangle$ 在一个坐标系的坐标。根据对普通矢量的讨论可知态矢量 $|P\rangle$ 可用这些坐标表示,即

$$|P\rangle = \begin{bmatrix} \langle \xi'|P\rangle \\ \langle \xi''|P\rangle \\ \vdots \\ \langle \xi^{(n)}|P\rangle \end{bmatrix} \quad (3-39)$$

这就是任意状态(或右矢量)在 $n$ 维空间的表象。对右矢量是一个列矩阵,同样,对左矢量 $\langle P|$ ,有

$$\langle P| = \sum_{\xi'} \langle P|\xi'\rangle \langle \xi'|$$

它的表象

$$(\langle P|\xi'\rangle, \langle P|\xi''\rangle, \dots, \langle P|\xi^{(n)}\rangle)$$

是一个行矩阵。那么,一个左矢量与一个右矢量的内积等于什么呢?

$$\begin{aligned} \langle Q|P\rangle &= \sum_{\xi'} \langle Q|\xi'\rangle \langle \xi'| \sum_{\xi''} |\xi''\rangle \langle \xi''|P\rangle \\ &= \sum_{\xi'} \sum_{\xi''} \langle Q|\xi'\rangle \langle \xi'|\xi''\rangle \langle \xi''|P\rangle \\ &= \sum_{\xi'} \langle Q|\xi'\rangle \langle \xi'|P\rangle \end{aligned} \quad (3-40)$$

如果拿掉上式右边的 $\sum_{\xi''} |\xi''\rangle \langle \xi''|$ 这一单位算符就只剩 $\langle Q|P\rangle$ 。此式可理解为右矢量的坐标乘左矢量的坐标再求和。我们也可将上述内积写成一个行矩阵与一个列矩阵的乘积形式,即

$$\langle Q|P\rangle = (\langle Q|\xi'\rangle, \langle Q|\xi''\rangle, \dots, \langle Q|\xi^{(n)}\rangle) \begin{pmatrix} \langle \xi'|P\rangle \\ \langle \xi''|P\rangle \\ \vdots \\ \langle \xi^{(n)}|P\rangle \end{pmatrix} \quad (3-41)$$

### 3.2.3 线性算符的表象

我们先谈二维空间的算符表象,然后再推广到一般情况。

设  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle$  为构成二维空间的一个完全集合的基矢量,且  $\langle \xi'|\xi''\rangle = \delta_{\xi'\xi''}$ 。在算符  $\hat{a}$  两侧左乘、右乘单位算符  $\sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi'|$ , 得

$$\begin{aligned} \hat{a} &= \sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi'| \hat{a} \sum_{\xi''} |\xi''\rangle \langle \xi''| \\ &= |\xi'\rangle \langle \xi'| \hat{a} |\xi'\rangle \langle \xi'| + |\xi'\rangle \langle \xi'| \hat{a} |\xi''\rangle \langle \xi''| \\ &\quad + |\xi''\rangle \langle \xi''| \hat{a} |\xi'\rangle \langle \xi'| + |\xi''\rangle \langle \xi''| \hat{a} |\xi''\rangle \langle \xi''| \\ &= (|\xi'\rangle, |\xi''\rangle) \begin{pmatrix} \langle \xi'| \hat{a} |\xi'\rangle & \langle \xi'| \hat{a} |\xi''\rangle \\ \langle \xi''| \hat{a} |\xi'\rangle & \langle \xi''| \hat{a} |\xi''\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \xi'| \\ \langle \xi''| \end{pmatrix} \quad (3-42) \end{aligned}$$

若  $\hat{\beta}$  是另一力学量算符,仍选用  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle$  为基矢量,则

$$\hat{\beta} = (|\xi'\rangle, |\xi''\rangle) \begin{pmatrix} \langle \xi'| \hat{\beta} |\xi'\rangle & \langle \xi'| \hat{\beta} |\xi''\rangle \\ \langle \xi''| \hat{\beta} |\xi'\rangle & \langle \xi''| \hat{\beta} |\xi''\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \xi'| \\ \langle \xi''| \end{pmatrix} \quad (3-43)$$

比较式(3-42)和(3-43),说明在选定的一套基矢量下,两式所不同的乃是右端中间的方阵。这两个方阵分别称之为相应于算符  $\hat{a}$  和  $\hat{\beta}$  的表象。

当选  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle, \dots, |\xi^{(n)}\rangle$  为  $n$  维空间的一组基矢量时,则  $\hat{a}$  算符的表象为

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} \langle \xi'| \hat{a} |\xi'\rangle & \langle \xi'| \hat{a} |\xi''\rangle & \dots & \langle \xi'| \hat{a} |\xi^{(n)}\rangle \\ \langle \xi''| \hat{a} |\xi'\rangle & \langle \xi''| \hat{a} |\xi''\rangle & \dots & \langle \xi''| \hat{a} |\xi^{(n)}\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \xi^{(n)}| \hat{a} |\xi'\rangle & \langle \xi^{(n)}| \hat{a} |\xi''\rangle & \dots & \langle \xi^{(n)}| \hat{a} |\xi^{(n)}\rangle \end{pmatrix} \quad (3-44)$$

现在讨论力学量算符  $\hat{\xi}$  在这套基矢量下的表象, 若  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle, \dots, |\xi^{(n)}\rangle$  是  $\hat{\xi}$  的本征矢量, 则  $\hat{\xi}$  的自身表象为一对角方阵, 即

$$\hat{\xi} = \begin{pmatrix} \xi' & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \xi'' & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \xi^{(n)} \end{pmatrix} \quad (3-45)$$

关于  $\hat{\xi}$  的函数  $f(\hat{\xi})$  的表象为

$$(\langle \xi' | f(\hat{\xi}) | \xi'' \rangle) = (f(\xi'') \delta_{\xi' \xi''}) \quad (3-46)$$

也是一个对角矩阵。

$\hat{a}$  作用于  $|P\rangle$  的表象为

$$\hat{a}|P\rangle = \sum_{\xi'} |\xi'\rangle \langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle \langle \xi'' | P \rangle \quad (3-47)$$

因  $\hat{a}$  的表象是一个矩阵  $(\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle)$ ,  $|P\rangle$  的表象是一个列矩阵  $(\langle \xi'' | P \rangle)$ , 所以  $\hat{a}$  作用于  $|P\rangle$  的表象, 就是这两个表象的乘积, 即  $(\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle)(\langle \xi'' | P \rangle)$ 。

同样, 两个算符相乘  $\hat{a}\hat{\beta}$  的表象为

$$\langle \xi' | \hat{a}\hat{\beta} | \xi'' \rangle = \sum_{\xi'''} \langle \xi' | \hat{a} | \xi''' \rangle \langle \xi''' | \hat{\beta} | \xi'' \rangle \quad (3-48)$$

这是  $\hat{a}$  的表象  $(\langle \xi' | \hat{a} | \xi''' \rangle)$  与  $\hat{\beta}$  的表象  $(\langle \xi''' | \hat{\beta} | \xi'' \rangle)$  相乘再相加的结果。矩阵与算符服从同样的代数关系。

### 3.3 基矢量的变换

在实际工作中, 采用不同的表象, 对解决问题的难易程度有很大影响。当使用一种表象而问题处理仍困难和麻烦的时候, 总是寻求过渡到另一种表象, 以使问题处理起来容易和简便。这实质上就是由一个基矢量变成另一个基矢量的变换问题。

#### 3.3.1 矢量的变换

若已知  $\hat{\xi}$  的本征矢量  $|\xi'\rangle, |\xi''\rangle, \dots$  为基矢量, 如何换成以  $\hat{\eta}$

的本征矢量  $|\eta'\rangle, |\eta''\rangle, \dots$  为新的基矢量呢?

对任意一个右矢量  $|P\rangle$ , 它在旧基矢下的可表示为  $\langle \xi' | P \rangle$ , 而在新基矢下的表示是

$$\langle \eta' | P \rangle = \sum_{\xi'} \langle \eta' | \xi' \rangle \langle \xi' | P \rangle \quad (3-49)$$

对  $\eta'', \eta''', \dots$  也是这样。其中  $\langle \xi' | P \rangle$  是右矢  $|P\rangle$  在旧基矢量中的表象(或坐标),  $\langle \eta' | \xi' \rangle$  是旧基矢量  $|\xi'\rangle$  在新基矢量  $|\eta'\rangle$  的表象(即是一个坐标), 有

$$\begin{bmatrix} \langle \eta' | P \rangle \\ \langle \eta'' | P \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta^{(n)} | P \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \eta' | \xi' \rangle & \langle \eta' | \xi'' \rangle & \dots & \langle \eta' | \xi^{(n)} \rangle \\ \langle \eta'' | \xi' \rangle & \langle \eta'' | \xi'' \rangle & \dots & \langle \eta'' | \xi^{(n)} \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \eta^{(n)} | \xi' \rangle & \langle \eta^{(n)} | \xi'' \rangle & \dots & \langle \eta^{(n)} | \xi^{(n)} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \xi' | P \rangle \\ \langle \xi'' | P \rangle \\ \vdots \\ \langle \xi^{(n)} | P \rangle \end{bmatrix} \quad (3-50)$$

此式可简写为

$$(\langle \eta' | P \rangle) = U(\langle \xi' | P \rangle)$$

反之,  $|P\rangle$  在旧基矢量中的坐标也可用新基矢量中的坐标表示, 即

$$\langle \xi' | P \rangle = \sum_{\eta'} \langle \xi' | \eta' \rangle \langle \eta' | P \rangle$$

写成矩阵形式是

$$\begin{bmatrix} \langle \xi' | P \rangle \\ \langle \xi'' | P \rangle \\ \vdots \\ \langle \xi^{(n)} | P \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle \xi' | \eta' \rangle & \langle \xi' | \eta'' \rangle & \dots & \langle \xi' | \eta^{(n)} \rangle \\ \langle \xi'' | \eta' \rangle & \langle \xi'' | \eta'' \rangle & \dots & \langle \xi'' | \eta^{(n)} \rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \langle \xi^{(n)} | \eta' \rangle & \langle \xi^{(n)} | \eta'' \rangle & \dots & \langle \xi^{(n)} | \eta^{(n)} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \eta' | P \rangle \\ \langle \eta'' | P \rangle \\ \vdots \\ \langle \eta^{(n)} | P \rangle \end{bmatrix} \quad (3-51)$$

或简写为

$$(\langle \xi' | P \rangle) = \bar{U}(\langle \eta' | P \rangle)$$

其中,  $\bar{U} = (\langle \xi' | \eta' \rangle)$ , 它是矩阵  $U = (\langle \eta' | \xi' \rangle)$  的转置共轭矩阵。其乘积

$$\bar{U}U: \sum_{\xi'} \langle \xi' | \eta' \rangle \langle \eta' | \xi'' \rangle = \langle \xi' | \xi'' \rangle = \delta_{\xi' \xi''}$$

这说明  $\bar{U}U$  是一个对角矩阵, 对已经归一化的本征矢量, 是一个单位矩阵, 即  $\bar{U}U=1$ 。同理,  $U\bar{U}=1$  也是一个单位矩阵。由于  $UU=U\bar{U}=1$ , 所以  $U$  为么正矩阵(或酉矩阵)。

若新旧基矢量都是正交归一化集合, 则它们之间的变换矩阵是么正矩阵。

### 3.3.2 线性算符在新旧基矢下的表示

线性算符  $\hat{a}$  在新基矢下的表示为  $\langle \eta' | \hat{a} | \eta'' \rangle$ , 用插入单位算符的办法, 可看出新、旧基矢下的变换关系, 即

$$\langle \eta' | \hat{a} | \eta'' \rangle = \sum_{\xi', \xi''} \langle \eta' | \xi' \rangle \langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle \langle \xi'' | \eta'' \rangle$$

矩阵形式为

$$(\langle \eta' | \hat{a} | \eta'' \rangle) = (\langle \eta' | \xi' \rangle) (\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle) (\langle \xi'' | \eta'' \rangle) \quad (3-52)$$

方程式左端是新坐标下的表象矩阵; 右端的  $(\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle)$  是旧坐标下的表象矩阵。式(3-52)可简写为

$$(\langle \eta' | \hat{a} | \eta'' \rangle) = U (\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle) \bar{U} = U (\langle \xi' | \hat{a} | \xi'' \rangle) U^{-1}$$

其中  $U = (\langle \eta' | \xi' \rangle)$ ,  $\bar{U} = (\langle \xi' | \eta' \rangle)$  为么正矩阵, 由么正矩阵所表示的这种变换称为么正变换, 所以由一个表象到另一个表象的变换是么正变换, 也称酉变换。

么正变换具有变换后本征值不变、代数关系式不变、算符的自轭性不变、内积不变的特点, 所以么正变换在量子力学中有着广泛的应用。

## 习 题

1. 请证明: 当算符  $\hat{\xi}$  和  $\hat{\eta}$  有一套完全的共同本征矢量时,  $\hat{\xi}\hat{\eta} = \hat{\eta}\hat{\xi}$ 。
2. 设算符  $\hat{a}$  的本征矢为  $|a'\rangle$ , 本征值为  $a'$ 。经相似变换,  $\hat{a}$  变为  $\hat{a}^*$ ,  $\hat{a}^*$  的本征矢为  $U|a'\rangle$ 。试证明相似变换后的本征值不变。
3. 设  $\hat{a} = \hat{a}_1 + \hat{a}_2$ ,  $\hat{a}$  经相似变换后变成  $\hat{a}^*$ , 试证明:  $\hat{a}^* = \hat{a}_1^* + \hat{a}_2^*$ 。
4. 证明: 经过么正变换后, 内积不变。

5. 一个 Hermite 矩阵可以用一个么正变换使其对角化, 试证: 两个 Hermite 矩阵可以同时被一个么正变换对角化的充分必要条件为它们是可交换的。

6. 已知两个矩阵  $A$  和  $B$  满足下列方程:

$$A^2=0, \quad AA^\dagger + A^\dagger A = 1, \quad B = A^\dagger A$$

其中 0 与 1 分别为零矩阵和单位矩阵。证明:  $B^2=B$ 。假设  $B$  在某表象中是对角化, 且非简并的, 求  $A$  和  $B$  的具体表达式。

7. 设  $|n\rangle$  代表体系中任意一个状态,  $|n\rangle = \sum_t c_{nt} |t\rangle$ ,  $|t\rangle$  是某力学量的本征右矢, 且为基矢量。证明: 一力学量  $\hat{L}$  在状态  $|n\rangle$  下的平均值为  $L = \langle n | \hat{L} | n \rangle$ 。

8. 以氢原子的  $|100\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle, \dots$  右矢量为基矢量, 给出  $\hat{H}, \hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的矩阵表象。

## 第 4 章 电子自旋和相同粒子

我们知道微观粒子都具有自旋,关于电子的自旋在相对论量子力学中已做出理论的推导,但在非相对论量子力学中,它是根据实验事实列入的,这里只讨论后者中的自旋理论。

### 4.1 自旋角动量的本征值和本征函数

电子具有自旋角动量这一特性纯粹是量子特性,它不可能用经典力学来解释。能与经典力学相类比的力学量都可写成坐标和动量的函数,而自旋角动量则与坐标和动量无关。自旋角动量是电子内部状态的表征,是描写电子状态的第 4 个变量。

因为自旋角动量也是量子力学中的一个力学量,为此可用算符  $\hat{S}$  来描写。由于它与坐标和动量无关,因而角动量算符表示  $\hat{r} \times \hat{p}$  对它不适用。然而,它又是角动量,和其他角动量之间应有共性,这共性表现在角动量算符所满足的对易关系。因此

$$\hat{S} \times \hat{S} = i\hbar \hat{S} \quad (4-1)$$

以  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  表示它的 3 个分量,则有

$$\begin{aligned} i\hbar[\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i\hbar \hat{S}_z \\ i\hbar[\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i\hbar \hat{S}_x \\ i\hbar[\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i\hbar \hat{S}_y \end{aligned} \quad (4-2)$$

自旋角动量平方

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (4-3)$$

它与每个分量都对易,有

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_\nu] = 0, \quad \nu = x, y, z \quad (4-1)$$

由第2章的讨论,  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的本征值分别为  $l(l+1)\hbar^2, m\hbar$ , 且  $m = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$ 。仿此可写出自旋算符的本征值, 即

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2, \quad s \text{ 为自旋角动量量子数}$$

$$S_z = m_s \hbar, \quad m_s \text{ 为自旋磁量子数}$$

其中  $m_s = s, s-1, \dots, 0, \dots, -s+1, -s$ , 共  $2s+1$  个可能值。但由碱金属光谱的双线结构和 Stern-Gerlach 实验的结果知道, 相对于磁场(取为正方向), 电子自旋的取向只有两个可能, 可见  $m_s$  也只有两个可能值, 因此  $2s+1=2$ ,  $s$  为

$$s = \frac{1}{2} \quad (4-5)$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (4-6)$$

所以  $\hat{S}^2$  的本征值为

$$S^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$$

$\hat{S}_z$  的本征值为  $S_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$ 。

关于自旋  $\hat{S}$  的分量  $\hat{S}_z$  的本征函数, 我们可模仿前面用  $\Phi_m(\varphi)$  表示  $\hat{M}_z$  的属于本征值  $m\hbar$  的本征函数来描写。现在用  $\Gamma_{m_s}(S_z)$  来表示  $\hat{S}_z$  的属于本征值  $m_s \hbar$  的本征函数, 有

$$\hat{S}_z \Gamma_{m_s}(S_z) = m_s \hbar \Gamma_{m_s}(S_z), \quad m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (4-7)$$

自变量  $S_z$  只能取  $+\hbar/2, -\hbar/2$ 。因此现讨论的是  $\hat{S}_z$  在自身表象(即  $S_z$  表象)中的本征函数, 因为自旋与坐标无关, 故不能采用坐标作为自变量。容易理解, 在本征值处于  $(1/2)\hbar$  的状态,  $\hat{S}_z$  的取值只能是  $\hbar/2$ , 而不是一  $\hbar/2$ , 所以只能有两个本征函数  $\Gamma_{\frac{1}{2}}(\hbar/2)$  和  $\Gamma_{-\frac{1}{2}}(-\hbar/2)$ 。

由于  $[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$ , 两算符有共同本征函数系, 即  $\Gamma_{\frac{1}{2}}(\hbar/2)$  和

$\Gamma_{-\frac{1}{2}}(-\hbar/2)$ ,  $\hat{S}^2$  作用到  $\Gamma_{m_s}(S_z)$  上, 有

$$\hat{S}^2 \Gamma_{m_s}(S_z) = \frac{3}{4} \hbar^2 \Gamma_{m_s}(S_z) \quad (4-8)$$

## 4.2 自旋算符和自旋波函数的矩阵表象

由于自旋在经典力学中找不到对应量, 所以不能采用前述的算符化规则来描写它, 而只能根据自旋算符的一些性质, 应用表象理论在新的基础上建立一套新的方法来得到  $\hat{S}_x$  以及  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}^2$  的具体形式。

对于自旋算符  $\hat{S}$  常引进算符  $\hat{\sigma}$  以省去累赘的因子  $\hbar/2$ ;  $\hat{\sigma}$  的定义是:

$$\hat{S} = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma} \quad (4-9)$$

$\hat{\sigma}$  的分量是  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ , 相应地有

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_x, \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_y, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_z \quad (4-10)$$

$\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  的本征值都是  $\pm \hbar/2$ , 因而  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$  的本征值都是  $\pm 1$ 。

用(4-2)式, 可得  $\hat{\sigma}$  的分量间的对易关系, 由

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x) = \hat{S}_z$$

将式(4-10)代入上式, 得

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \frac{\hbar}{4i} (\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x) = \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z$$

所以

$$\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_x = 2i\hat{\sigma}_z \quad (4-11)$$

同理

$$\hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y \quad (4-12)$$

因为  $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$  的本征值都为  $\pm 1$ , 所以

$$\hat{\sigma}_x^2 + \hat{\sigma}_y^2 + \hat{\sigma}_z^2 = 1 \quad (4-13)$$

让我们先来建立各个  $\sigma$  的矩阵表象。对  $\sigma_z$ , 选基矢:

$$|\sigma'_z=1\rangle = |1\rangle, \quad |\sigma'_z=-1\rangle = |-1\rangle$$

这也就是  $\hat{\sigma}_z$  的属于本征值  $\pm 1$  的本征函数, 且是正交归一化的, 有

$$\begin{aligned} \langle 1|\sigma_z|1\rangle &= 1, & \langle 1|\sigma_z|-1\rangle &= 0 \\ \langle -1|\sigma_z|1\rangle &= 0, & \langle -1|\sigma_z|-1\rangle &= -1 \end{aligned}$$

所以  $\hat{\sigma}_z$  的矩阵表象为

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-14)$$

令  $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} a_1 & a_3 \\ a_4 & a_2 \end{pmatrix}$ , 因为  $\hat{\sigma}_x$  是 Hermite 算符, 所以这个矩阵一定是 Hermite 矩阵, 那么  $a_1$  和  $a_2$  一定是实数, 而  $a_3, a_4$  是共轭复数。由  $\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_x = -\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_x$  给出

$$\begin{pmatrix} a_1 & -a_3 \\ a_4 & -a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_1 & -a_3 \\ a_4 & a_2 \end{pmatrix}$$

于是,  $a_1=0, a_2=0$ 。再由  $\hat{\sigma}_x^2=1, a_3 a_4=1$ , 因此  $a_3, a_4$  是共轭复数, 必须分别取  $e^{i\alpha}$  与  $e^{-i\alpha}$  的形式, 其中  $\alpha$  是实数。这样  $\hat{\sigma}_x$  的矩阵表象为

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 0 \end{pmatrix}$$

由于  $\hat{\sigma}_x$  是对角矩阵这一条件并未完全确定这一表象, 当选择  $\alpha=0$  时, 则有

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4-15)$$

这时, 由  $\hat{\sigma}_y = -i\hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y$  的表象为

$$\hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4-16)$$

式(4-14)、(4-15)和(4-16)这三个关于自旋分量的矩阵常称为 Pauli 矩阵, 是自旋算符的一种重要表象。由式(4-10),  $\hat{S}$  分量的表象为

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-17)$$

自旋角动量平方算符  $\hat{S}^2$  的表象为

$$\hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

可见  $\hat{S}^2$  实质上就是数  $\frac{3}{4}\hbar^2$ 。因为  $\hat{S}^2$  只有唯一的一个本征值  $\frac{3}{4}\hbar^2$ ，任何一个波函数都是  $\hat{S}^2$  的本征函数。

这里我们再讨论  $\hat{S}_z$  在自身表象中的本征矢量的矩阵形式。在表象理论里，矢量（或状态）表象是可以写成一列的矩阵，矩阵元为这个态矢量在基矢量下的投影。自旋  $\hat{S}_z$  的本征值只有两个，所以矩阵是二行一列的，且规定第一行对应于  $S'_z = \frac{\hbar}{2}$ ，第二行对应于  $S''_z = -\frac{\hbar}{2}$ 。

选基矢量

$$|S'_z = \frac{\hbar}{2}\rangle = |\frac{\hbar}{2}\rangle, \quad |S''_z = -\frac{\hbar}{2}\rangle = |-\frac{\hbar}{2}\rangle$$

若电子的自旋处于  $\frac{\hbar}{2}$  状态，此时的态矢量就是  $|\frac{\hbar}{2}\rangle$ 。所以第一行的矩阵元为

$$\langle \frac{\hbar}{2} | \frac{\hbar}{2} \rangle = 1 \quad (4-19)$$

第二行的矩阵元为

$$\langle -\frac{\hbar}{2} | \frac{\hbar}{2} \rangle = 0 \quad (4-20)$$

由此可以写出电子自旋处于  $S'_z = \frac{\hbar}{2}$  态的本征函数的表象为

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4-21)$$

同样，如果已知电子的自旋是处于  $S''_z = -\frac{\hbar}{2}$  态，则自旋本征函数

的表象为

$$\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4-22)$$

这两个本征函数都是归一化的,且互相正交。其正交性可由下式看出:

$$\chi_{-\frac{1}{2}}^+ \chi_{\frac{1}{2}} = (0, 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

### 4.3 电子的总波函数

由上所述,电子的运动状态不仅与它的空间运动有关,还与它的自旋性质有关。因此,电子的总波函数应该是

$$\Psi = \Psi(x, y, z; S_z; t) \quad (4-23)$$

其中,  $-\infty < x, y, z < \infty$ ,  $S_z$  为自旋变量或自旋坐标,其值为  $\pm \hbar/2$ 。当给定一个时刻  $t$ , 电子的波函数就只含 4 个变量,也称 4 个自由度。

对式(4-23)的归一化条件为

$$\int \left( \sum_{S_z} |\Psi(x, y, z; S_z; t)|^2 \right) d\tau = 1 \quad (4-24)$$

说明既要对空间部分积分,又要对自旋变量求和。

波函数  $\Psi(x, y, z; S_z; t)$  的物理意义是

$$\rho(x, y, z; S_z; t) = |\Psi(x, y, z; S_z; t)|^2 \quad (4-25)$$

表示在某时刻  $t$ , 在  $(x, y, z)$  点附近发现自旋角动量的  $z$  分量取值为  $S_z (+\frac{\hbar}{2}$  或  $-\frac{\hbar}{2})$  的电子的几率密度。

当然  $\Psi$  也可表示成球坐标下的形式:

$$\Psi_{n,l,m,m_s} = \Psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \varphi; S_z; t) \quad (4-26)$$

在第 2 章中谈到,电子绕核运动(未考虑自旋)时,能量  $E = E_{n,l}$ , 波函数为

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

它是三个算符  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_z$  的共同本征函数系。此时的简并度  $f=2l+1$ 。

而在考虑自旋后,电子绕核运动时体系的 Hamilton 算符,由于受到轨-旋作用发生了变化:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{IS} \quad (4-27)$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

当采用零级近似(即忽略轨-旋作用能  $\hat{H}_{IS}$ )时,  $\hat{H} = \hat{H}_0$ , 这时  $\hat{H}_0 \Psi = E_{n,l} \Psi$ , 能级不变。但此时波函数与不考虑自旋时的空间波函数不同,多一个  $\chi_{m_s}(S_z)$  因子,即

$$\Psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \varphi; S_z; t) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(S_z) \quad (4-28)$$

已经知道,  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{M}^2$ ,  $\hat{M}_z$  相互间对易且与自变量  $S_z$  无关,  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  对易, 且与  $r, \theta, \varphi$  无关, 所以这 5 个算子也是对易的。又知  $\{R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)\}$  是  $\hat{H}_0$ ,  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  的共同本征函数系,  $\chi_{m_s}(S_z)$  是  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  的本征函数系, 所以  $\{\Psi_{n,l,m,m_s}(r, \theta, \varphi; S_z; t)\}$  是这些算符的共同本征函数系。

由于  $m_s$  只能取两个不同值, 而给定  $n, l, m$  可取  $2l+1$  个不同值, 所以考虑自旋时  $E_{n,l}$  的简并度  $f=2(2l+1)$ 。

## 4.4 角动量的加和规则

前已所述,角动量分量算符之间不对易,角动量分量与角动量平方算符是对易的。可以证明,角动量分量  $\hat{M}_i (i=x, y, z)$  与标量积  $a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$  ( $a, b$  可以是坐标、动量和角动量)是对易的,即

$$[\hat{M}_i, a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z] = 0 \quad (4-29)$$

若用  $\beta$  代替角动量平方算符  $\hat{M}^2$ ,  $\beta$  和  $\hat{M}_z$  两算符的本征值中不带量纲的数分别用  $\beta'$  和  $m'$  表示。这时可以设  $|\beta' m'\rangle$  右矢为属于本征值  $\beta' (=l'(l'+1))\hbar^2, m'\hbar$  的共同本征右矢, 即

$$\beta|\beta' m'> = \beta' \hbar |\beta' m'>$$

$$\hat{M}_z |\beta' m'> = m' \hbar |\beta' m'>$$

我们用升降算符作用到已归一化的右矢  $|\beta' m'>$  上得到  $|\beta', m'+1>$  和  $|\beta', m'-1>$ , 这一般是未归一化的, 经归一化处理得到

$$\bar{\eta} |\beta' m'> = \sqrt{(l'+m'+1)(l'-m')} \hbar |\beta', m'+1> \quad (4-30)$$

$$\eta |\beta' m'> = \sqrt{(l'-m'+1)(l'+m')} \hbar |\beta', m'-1> \quad (4-31)$$

下面讨论角动量的加和规则: 角动量的加和有两种情况: 一种是一个电子的轨道角动量和自旋角动量的加和; 另一种是若不考虑电子自旋, 而考虑两个电子轨道角动量的加和。这两者的加和规则是一致的。

设一个力学体系有两部分, 分别由量子数  $l'_1, m'_1$  和  $l'_2, m'_2$  描述, 两个角动量算符分别是  $\hat{M}_1$  和  $\hat{M}_2$ , 因为  $\hat{M}_1$  和  $\hat{M}_{1z}$  对易, 对它们的共同本征矢是  $|\beta'_1 m'_1>$ , 有

$$\hat{M}_1^2 |\beta'_1 m'_1> = l'_1(l'_1+1) \hbar^2 |\beta'_1 m'_1> \quad (4-32)$$

$$\hat{M}_{1z} |\beta'_1 m'_1> = m'_1 \hbar |\beta'_1 m'_1>$$

若以  $|\beta'_2 m'_2>$  表示  $\hat{M}_2^2$  和  $\hat{M}_{2z}$  的本征右矢, 有

$$\hat{M}_2^2 |\beta'_2 m'_2> = l'_2(l'_2+1) \hbar^2 |\beta'_2 m'_2> \quad (4-33)$$

$$\hat{M}_{2z} |\beta'_2 m'_2> = m'_2 \hbar |\beta'_2 m'_2>$$

由于  $\hat{M}_1^2, \hat{M}_{1z}, \hat{M}_2^2, \hat{M}_{2z}$  彼此相互对易, 所以它们的共同本征矢量为

$$|\beta'_1 m'_1> |\beta'_2 m'_2> = |\beta'_1 \beta'_2 m'_1 m'_2>$$

组成正交归一的完全系。以它为基矢的表象是无耦合表象。它们的总状态数为  $(2l'_1+1)(2l'_2+1)$ 。

以  $\hat{M}$  表示体系的总角动量, 可以写成:  $\hat{M} = \hat{M}_1 + \hat{M}_2$ 。总角动量平方  $\hat{M}^2$ 、角动量分量  $\hat{M}_z$  两者是对易的, 即

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

另一方面由于  $M_1$  和  $M_2$  是相互独立的, 因而  $\hat{M}_1$  和  $\hat{M}_2$  对易,  $\hat{M}^2$

可写成

$$\hat{M}^2 = (\hat{M}_1 + \hat{M}_2)^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2\hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2 \quad (4-34)$$

由此形式, 以及  $\hat{M}_1^2$  与  $\hat{M}_1$  对易,  $\hat{M}_2^2$  与  $\hat{M}_2$  对易, 容易看出  $\hat{M}^2$  与  $\hat{M}_1$  和  $\hat{M}_2$  都对易:

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_1^2] = 0, \quad [\hat{M}^2, \hat{M}_2^2] = 0 \quad (4-35)$$

但是,  $\hat{M}^2$  与  $\hat{M}_1$  或  $\hat{M}_2$  都不对易, 这可由式(4-34)中  $\hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2 = \hat{M}_{1x}\hat{M}_{2x} + \hat{M}_{1y}\hat{M}_{2y} + \hat{M}_{1z}\hat{M}_{2z}$  项看出。由于角动量与标量积相对易, 有

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_x^2] = 0$$

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y^2] = 0$$

所以  $\hat{M}^2, \hat{M}_x, \hat{M}_1^2, \hat{M}_2^2$  是互相对易的, 它们有共同的本征矢量  $|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$ , 当  $\hat{M}^2, \hat{M}_x$  作用于其本征矢时, 有

$$\hat{M}^2 |\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle = l'(l'+1)\hbar^2 |\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle \quad (4-36)$$

$$\hat{M}_x |\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle = m'\hbar |\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$$

$|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$  组成正交归一完全系, 以它们为基矢的表象是耦合表象。体系的状态数是  $(2l'_1+1)(2l'_2+1)$ , 现将  $|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$  展开,

$$|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle = \sum_{m'_1, m'_2} |\beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2\rangle \cdot \langle \beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2 | \beta'_1 \beta'_2 \beta' m' \rangle \quad (4-37)$$

其中  $\langle \beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2 | \beta'_1 \beta'_2 \beta' m' \rangle$  称为矢量耦合系数, 或称为 Clebsch-Gordon 系数。由  $\hat{M}_z = \hat{M}_{1z} + \hat{M}_{2z}$  可知  $m'$  的可能值是

$$m' = m'_1 + m'_2 \quad (4-38)$$

如此, 式(4-37)的求和实际上只需对  $m'_2$  进行, 而  $m'_1$  可以  $m'_1 = m' - m'_2$  代之, 即

$$|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle = \sum_{m'_2} |\beta'_1, m' - m'_2, \beta'_2, m'_2\rangle \cdot \langle \beta'_1, m' - m'_2, \beta'_2, m'_2 | \beta'_1 \beta'_2 \beta' m' \rangle \quad (4-39)$$

若两部分角动量分量都处于  $z$  方向, 则它们的  $m', m'_1, m'_2$  最

大值分别是  $l', l'_1, l'_2$ , 并且  $m' = m'_1 - m'_2$ , 所以  $l'$  的最大值是

$$l'_{\max} = l'_1 + l'_2$$

再求当  $l'_1$  和  $l'_2$  给定时,  $l'$  可能取的最小值。当  $l'_1$  给定时,  $m'_1$  取  $2l'_1 + 1$  个值:  $l'_1, l'_1 - 1, \dots, -l'_1 + 1, -l'_1$ , 因而  $|\beta'_1 m'_1\rangle$  有  $2l'_1 + 1$  个。同样, 当  $l'_2$  给定时,  $|\beta'_2 m'_2\rangle$  有  $2l'_2 + 1$  个, 它们对应于不同的  $m'_2$ 。所以  $l'_1$  和  $l'_2$  给定时,  $|\beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2\rangle$  共有  $(2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1)$  个, 由式(4-37)或(4-39)可知,  $|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$  是各种  $|\beta'_1 m'_1, \beta'_2 m'_2\rangle$  的线性组合, 所以当  $l'_1$  和  $l'_2$  确定时耦合基矢的数目也是  $(2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1)$ 。这些  $|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$  对应于不同的  $l'$  或  $m'$ 。另一方面, 对应于一个  $l'$ ,  $m'$  可以取  $2l' + 1$  个值:

$$l', l' - 1, \dots, -l' + 1, -l'$$

以  $l'_{\min}$  表示  $l'$  可取的最小值, 则  $|\beta'_1 \beta'_2 \beta' m'\rangle$  的数目可表示为

$$\sum_{l'=l'_{\min}}^{l'_{\max}} (2l' + 1)$$

由此有

$$\sum_{l'=l'_{\min}}^{l'_{\max}} (2l' + 1) = (2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1) \quad (4-10)$$

等式左边的求和可以用等差级数的求和公式算出:

$$\begin{aligned} \sum_{l'=l'_{\min}}^{l'_{\max}} (2l' + 1) &= (2l'_{\min} + 1) + (2l'_{\min} + 3) + \dots + (2l'_{\max} + 1) \\ &= \frac{2l'_{\min} + 1 + 2l'_{\max} + 1}{2} \left( \frac{2l'_{\max} - 2l'_{\min}}{2} + 1 \right) \\ &= (l'_{\min} + l'_{\max} + 1)(l'_{\max} - l'_{\min} + 1) \\ &= l'_{\max}(l'_{\max} + 2) - (l'^2_{\min} - 1) \\ &= (l'_1 + l'_2)^2 + 2(l'_1 + l'_2) - l'^2_{\min} + 1 \\ &= (2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1) \end{aligned} \quad (4-11)$$

将式(4-11)最后一个等号两端取出整理, 得

$$l'^2_{\min} = l'^2_1 - 2l'_1 l'_2 + l'^2_2$$

于是

$$l'_{\min} = |l'_1 - l'_2| \quad (4-42)$$

因此, 当  $l'_1$  及  $l'_2$  一定时, 总角动量量子数  $l'$  的取值范围为

$$l' = l'_1 + l'_2, l'_1 + l'_2 - 1, \dots, |l'_1 - l'_2| \quad (4-43)$$

此称做角动量的矢量加和规则。

## 4.5 相同粒子

相同粒子是指质量、电荷、自旋等固有性质都完全相同的微观粒子。这里将介绍相同粒子的 Schrödinger 方程、特性和波函数。

### 4.5.1 多粒子体系的 Schrödinger 方程

在我们所讨论的范围内, 单粒子体系的一些基本原理, 对多粒子体系一样有效。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4-44)$$

其中,  $\hat{H}$  是多粒子体系的 Hamilton 算符。具体形式为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V_i(\xi_i, t) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} W_{ij}(\xi_i, \xi_j) \quad (4-45)$$

其中  $-(\hbar^2/2m_i) \nabla_i^2$  是第  $i$  个粒子的动能算符;  $V_i(\xi_i, t)$  是第  $i$  个粒子的力函数;  $\xi_i$  代表  $x_i, y_i, z_i, S_{zi}$ ;  $W_{ij}(\xi_i, \xi_j)$  是第  $i$  个粒子与第  $j$  个粒子相互作用的位能。

$\Psi$  是满足式(4-44)的解, 是多粒子体系的波函数, 可写为

$$\Psi = \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n, t) \quad (4-46)$$

### 4.5.2 相同粒子的特性

在原子物理中如果一个体系包含几个相同粒子, 例如: 几个电子, 则这几个粒子就是彼此间绝对不可区分的。当它们之间任意两个相同粒子互换时, 不会引起任何物理状态的变化。这一论断称为相同性原理, 它是量子力学中的基本原理之一。

假定我们有一个包含  $n$  个相同粒子的体系。我们可以取作力学变量的有：描述第一个粒子的一组变量  $\xi_1$ ，描述第二个粒子的相应一组变量  $\xi_2$ ……一直到描述第  $n$  个粒子的一组变量  $\xi_n$ 。于是我们应当有，在  $r \neq s$  时各  $\xi_r$  与各  $\xi_s$  对易。描述此体系运动的 Hamilton 算符现在可以表示为  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$  的函数。由于是相同粒子，所有粒子的质量应该相同（都等于  $m$ ），在外场中力函数形式一样，每两个粒子相互作用能形式也一样，这种情况下式(4-45)中  $V_i$  和  $W_{ij}$  的下标可以省去，于是有

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\xi_i, t) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n W(\xi_i, \xi_j) \quad (4-47)$$

现看  $\{ \}$  中任意两相同粒子坐标互换的情况，

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

这互换相当于求和号里两项交换，其总  $\hat{H}$  不变。设置换  $P$  为

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & i & \cdots & n \\ i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_i & \cdots & i_n \end{pmatrix}$$

那么

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & i & \cdots & n \\ i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_i & \cdots & i_n \end{pmatrix} \hat{H}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \\ &= \hat{H}(\xi_{i_1}, \xi_{i_2}, \dots, \xi_{i_n}) = \hat{H}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \end{aligned} \quad (4-48)$$

所以相同粒子体系的 Hamilton 算符对于任何一对粒子坐标互换是不变的。这就是相同粒子体系的 Hamilton 算符的特征。

现今

$$P_{rs} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & r & \cdots & s & \cdots & n \\ 1 & 2 & \cdots & s & \cdots & r & \cdots & n \end{pmatrix}$$

为  $r, s$  置换的算符，它是一个线性算符，与体系  $\hat{H}$  可交换。其证明如下：

$$P_{rs} [\hat{H}(\xi_1, \dots, \xi_r, \dots, \xi_s, \dots, \xi_n, t) \Psi(\xi_1, \dots, \xi_r, \dots, \xi_s, \dots, \xi_n, t)]$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & r & \cdots & s & \cdots & n \\ 1 & 2 & \cdots & s & \cdots & r & \cdots & n \end{pmatrix} [\hat{H}(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \\
&\quad \cdot \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)] \\
&= \hat{H}(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) P_{rs} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)
\end{aligned}$$

因为  $\Psi$  是任意的函数, 所以

$$P_{rs} \hat{H} = \hat{H} P_{rs} \quad (4-49)$$

即置换算符与 Hamilton 算符是对易的。

考虑相同粒子的 Schrödinger 方程:

$$\begin{aligned}
&i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \\
&= \hat{H}(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)
\end{aligned} \quad (4-50)$$

将  $P_{rs}$  作用于上式两端, 得

$$\begin{aligned}
&i\hbar \frac{\partial}{\partial t} P_{rs} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \\
&= \hat{H}(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) P_{rs} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)
\end{aligned} \quad (4-51)$$

这表示如果  $\Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)$  是方程的解, 则新函数  $P_{rs} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) = \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_n, t)$  也是这个方程的一个解。由相同性原理,  $\Psi(\xi_1, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_n, t)$  和  $\Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)$  所描写的是同一个状态, 它们之间只相差一个常数因子  $\lambda$ 。

$$P_{rs} \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) = \lambda \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \quad (4-52)$$

$$\begin{aligned}
\Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) &= P_{rs}^2 \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t) \\
&= \lambda^2 \Psi(\xi_1, \cdots, \xi_r, \cdots, \xi_s, \cdots, \xi_n, t)
\end{aligned} \quad (4-53)$$

于是

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1$$

如将式(4-52)看作是本征方程,  $P_{rs}$  的本征值为  $\pm 1$ 。当  $\lambda = 1$  时, 表示波函数是对称的函数。当  $\lambda = -1$  时, 表示波函数是反对称的函

数。

由此而知,描写相同粒子系状态的波函数只能是对称的或反对称的,它们的对称性不随时间改变(因为体系 Hamilton 算符  $\hat{H}$  是对称的)。如果体系在某一时刻处于对称(反对称)的态,则它将永远处于对称(反对称)的态上。

宇宙间发现的粒子,只有两大类:一类是由(自旋为零和为  $\hbar$  的整数倍的粒子(如光子(自旋为 1)、基态氮原子(自旋为 0)等)所组成的相同粒子体系,其波函数是对称的,这类服从 Bose-Einstein 统计,因而被称为 Bose 子;另一类是自旋为  $\frac{\hbar}{2}$  以及为  $\frac{\hbar}{2}$  的奇数倍的粒子(如电子、质子、中子自旋都为  $\frac{\hbar}{2}$ )所组成的全同粒子体系,其波函数是反对称的,这类粒子服从 Fermi-Dirac 统计,因而被称为 Fermi 子。

#### 4.5.3 Fermi 子系的波函数

设由两个 Fermi 子组成的体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{H}(\xi_1) + \hat{H}(\xi_2) + W(\xi_1, \xi_2) \quad (4-54)$$

其中,  $\hat{H}(\xi_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(\xi_1)$ ,  $\hat{H}(\xi_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(\xi_2)$ , 是  $\xi_1$  粒子和  $\xi_2$  粒子的 Hamilton 算符,其形式相同,可写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\xi) \quad (4-55)$$

$W(\xi_1, \xi_2)$  是两粒子间的相互作用位能。

体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi(\xi_1, \xi_2) = E\psi(\xi_1, \xi_2) \quad (4-56)$$

由于  $W(\xi_1, \xi_2)$  是  $r_{12}$  的函数,故上式不能严格求解。为此暂不考虑这项,而使体系 Hamilton 简化为

$$\hat{H} = \hat{H}(\xi_1) + \hat{H}(\xi_2) = \hat{H}_0 \quad (4-57)$$

且令

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \varphi(\xi_1)\varphi(\xi_2) \quad (4-58)$$

将式(4-57)和(4-58)代入式(4-56), 且两边同除以  $\varphi(\xi_1)\varphi(\xi_2)$ , 有

$$\frac{1}{\varphi(\xi_1)}\hat{H}(\xi_1)\varphi(\xi_1) + \frac{1}{\varphi(\xi_2)}\hat{H}(\xi_2)\varphi(\xi_2) = E \quad (4-59)$$

若使  $E = \epsilon' + \epsilon''$ , 上式两项分别为

$$\hat{H}(\xi_1)\varphi(\xi_1) = \epsilon'\varphi(\xi_1), \quad \hat{H}(\xi_2)\varphi(\xi_2) = \epsilon''\varphi(\xi_2) \quad (4-60)$$

可统写为单粒子能量算符的本征方程, 即

$$\hat{H}(\xi)\varphi(\xi) = \epsilon\varphi(\xi) \quad (4-61)$$

若不考虑本征值  $\epsilon$  的简并, 以  $\epsilon_n$  和  $\varphi_n$  表示  $\hat{H}(\xi)$  的第  $n$  个能量本征值和本征函数。设  $\epsilon' = \epsilon_{n_1}, \epsilon'' = \epsilon_{n_2}$ , 则  $E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}$ ,

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = \varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2)$$

是方程(4-59)的解。也可设  $\epsilon' = \epsilon_{n_2}, \epsilon'' = \epsilon_{n_1}$ , 则  $E = \epsilon_{n_2} + \epsilon_{n_1}$ ,

$$\psi'(\xi_1, \xi_2) = \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)$$

也是方程(4-59)的解。

由上述可看出, 对应一个本征值  $E$ , 有两个线性独立的本征函数  $\psi$  和  $\psi'$ , 它们都不满足反对称条件。而我们要求的  $\psi$  除了必须满足  $\hat{H}_0$  的本征方程外, 还必须是反对称的, 为此作下列组合:

$$\begin{aligned} \psi_A &= P_{12}[\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) - \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] \\ &= -[\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) - \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] \quad (\text{反对称的}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_S &= P_{12}[\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) + \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] \\ &= \varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) + \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2) \quad (\text{对称的}) \end{aligned}$$

可见  $\hat{H}_0$  的属于本征值  $E = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}$  的反对称的本征函数只有一个  $\psi_A$ 。若  $\langle \varphi_i(\xi) | \varphi_j(\xi) \rangle = \delta_{ij}$ , 则可通过下式求归一化系数:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_A(\xi_1, \xi_2) | \psi_A(\xi_1, \xi_2) \rangle \\ &= \langle C[\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) - \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] | C[\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) \\ &\quad - \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] \rangle \\ &= 2C^2 \end{aligned}$$

所以  $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 。于是

$$\begin{aligned}\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2) - \varphi_{n_2}(\xi_1)\varphi_{n_1}(\xi_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\xi_1) & \varphi_{n_1}(\xi_2) \\ \varphi_{n_2}(\xi_1) & \varphi_{n_2}(\xi_2) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (4-62)$$

推广到  $N$  个 Fermi 粒子组成的体系的情况有:在不考虑粒子相互作用时,体系的能量等于  $N$  个单粒子能量之和,即

$$E = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \cdots + \varepsilon_{n_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i} \quad (4-63)$$

相应的定态波函数可写为 Slater 行列式,即

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\xi_1) & \varphi_{n_1}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_1}(\xi_N) \\ \varphi_{n_2}(\xi_1) & \varphi_{n_2}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{n_N}(\xi_1) & \varphi_{n_N}(\xi_2) & \cdots & \varphi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (4-64)$$

它满足反对称性的条件,因为行列式中两列元素置换,行列式的值改变符号。由上式,我们不能说体系中哪一个粒子处于哪一个态上,只能说整个粒子体系的状态是  $\psi_A$ 。 $\psi_A$  被单粒子量子数的集合  $(n_1, n_2, \cdots, n_N)$  所标志。并且这里面的  $N$  个量子数必须互不相等,若有两个或两个以上相等,意味着 Slater 行列式中有两列(或两行)相同,其行列式为 0,所以  $\psi_A = 0$ ,说明此状态不存在。也就是说,在 Fermi 粒子体系里不能有两个粒子的 4 个量子数  $(n, l, m, m_s)$  完全一样,这就是保里不相容“原理”。

现将式(4-64)展开,应该包括  $N!$  项,每一项都是  $N$  个单电子波函数相乘,如

$$\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2)\cdots\varphi_{n_N}(\xi_N) \quad (4-65)$$

这里我们已将粒子 1 占据着自旋-轨道  $\varphi_{n_1}(\xi_1)$ , 粒子 2 占据着  $\varphi_{n_2}(\xi_2)$  等等。但是,粒子是不可区分的,与式(4-65)同样好的波函数可以是

$$\varphi_{n_1}(\xi_2)\varphi_{n_2}(\xi_1)\cdots\varphi_{n_N}(\xi_N) \quad (4-66)$$

也即  $N$  个粒子可以相互置换,这相当于  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$  作一个全排列,根据全排列公式,它应该是  $N!$  项,所以  $\psi_A$  的归一化系数为  $1/\sqrt{N!}$ 。

我们知道,波函数对于偶置换不变,对于奇置换改变一个符号(相当于乘  $(-1)$  因子)。因此一般项可表示为

$$(-1)^P [\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2)\cdots\varphi_{n_N}(\xi_N)] \quad (4-67)$$

符号  $P$  代表对坐标  $\xi_i$  的某一置换。所以式(4-64)又可写成

$$\psi_A(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P [\varphi_{n_1}(\xi_1)\varphi_{n_2}(\xi_2)\cdots\varphi_{n_N}(\xi_N)]$$

这就是反对称化的多粒子(电子)波函数。

## 4.6 Born-Oppenheimer 近似

通常,化学反应是研究电子的运动,不涉及原子核的变化,只是核的相对位置发生变化。上节我们讨论了用 Slater 波函数来满足 Fermi 子反对称化的要求,多电子体系的运动状态是使用 Slater 波函数来描述的。这一节我们介绍如何把电子的运动与核的运动分开处理。

### 4.6.1 原子单位

多原子分子体系的 Schrödinger 方程为

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p < q} \frac{z_p z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \psi = E \psi \quad (4-68)$$

其中,  $M_p$  和  $m$  分别表示核和电子的质量;  $z_p e$  和  $-e$  分别为核  $p$  和电子所带的电荷;  $R_{pq}$  为核  $p$  和核  $q$  间的距离;  $r_{ik}$  为电子  $i$  和电子  $k$  间的距离;  $r_{pi}$  为核  $p$  和电子  $i$  间的距离;  $E$  为分子定态的能量。

为了使方程写得简单,现在选用原子单位,即距离采取 Bohr 半径  $a_0$  为单位,以电子电荷  $e$  作为电荷单位,电子质量  $m$  作为质量单位,能量采用 Hartree 为单位。即

$$\text{长度单位} = a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.0529 \text{ nm}$$

$$\text{电荷单位} = e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{ 静电单位}$$

$$\text{质量单位} = m = 9.0191 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$\text{能级单位} = \text{Hartree} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.21 \text{ eV}$$

现作如下变换:

$$R_p = \frac{\hbar^2}{me^2} R'_p, \quad r_i = \frac{\hbar^2}{me^2} r'_i, \quad E = \frac{me^4}{\hbar^2} E', \quad M_p = m M'_p$$

将它们代入式(4-68),

$$\left\{ - \sum_p \frac{\hbar^2}{2mM'_p} \frac{1}{(\frac{\hbar^2}{me^2})^2} \nabla_p'^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(\frac{\hbar^2}{me^2})^2} \nabla_i'^2 \right. \\ \left. + \sum_{p < q} \frac{z_p z_q e^2}{me^2 R'_{pq}} + \sum_{i < k} \frac{e^2}{me^2 r'_{ki}} - \sum_{p,i} \frac{z_p e^2}{\hbar^3 r'_{pi}} \right\} \psi = \frac{me^4}{\hbar^2} E' \psi$$

两边消去  $\frac{me^4}{\hbar^2}$ , 省略撇号, 并且  $V(R, r)$  表示 3 项势能之和, 得

$$\left\{ - \sum_p \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(R, r) \right\} \psi = \epsilon \psi \quad (4-69)$$

这是采用原子单位后分子的 Schrödinger 方程形式。

#### 4.6.2 Born-Oppenheimer 近似

由于原子核的质量  $M_p$  远远大于电子的质量, 从而电子的运动速度将比原子核快得多, 这样当核发生微小移动时, 电子能很快地运动以建立起变化后的核力场相应的运动状态。同时核间任一相对运动可视为电子运动的平均作用效果。依此, Born 和 Oppenheimer 处理了分子体系的定态 Schrödinger 方程, 使电子运动和核的运动分开讨论, 这称为 Born-Oppenheimer 近似。

设

$$\psi(R, r) = \phi_e(R, r)u(R) \quad (4-70)$$

其中  $\phi_e(R, r)$  是电子波函数, 简写为  $\phi_e$ ,  $u(R)$  是核波函数, 简写为  $u$ 。将式(4-70)代入式(4-69), 得

$$\begin{aligned} & - \sum_p \frac{1}{2M_p} \phi_e \nabla_p^2 u - \frac{1}{2} \sum_i u \nabla_i^2 \phi_e + V(R, r) \phi_e u \\ & - \sum_p \frac{1}{2M_p} (2 \nabla_p \phi_e \cdot \nabla_p u + u \nabla_p^2 \phi_e) = \epsilon \phi_e u \end{aligned} \quad (4-71)$$

上式左端,  $\nabla_p^2 \phi_e$  与  $\nabla_p \phi_e \cdot \nabla_p u$  应和  $\nabla_i^2 \phi_e$  在数量级上相当, 但其分母  $M_p$  远比电子质量大, 因此左端第 4 项可以忽略。由此分离为

$$- \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \phi_e + V(R, r) \phi_e = E(R) \phi_e \quad (4-72)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_p \frac{1}{M_p} \nabla_p^2 u + E(R) u = \epsilon u \quad (4-73)$$

式(4-72)是电子运动方程, 在核的各种固定位置下, 电子波函数可由方程求解得到, 这就给出电子能量  $E(R)$ 。若把  $E(R)$  作为  $R$  的函数来作图, 对于双原子分子,  $R$  是核间距, 可得到势能曲线, 对于 3, 4 个核的分子体系,  $E(R)$  确定了化学反应的势能面。式(4-73)是核运动方程, 其中  $E(R)$  是当作核运动的势能引入的。

Born-Oppenheimer 近似的合理性可从光谱学中得到证实。在光谱的红外区观察到最低电子态的不同振动态之间的跃迁, 这种振动能级图能够用核波函数和核的能量 ( $E_n = \epsilon - E(R_0)$ ) 加以解释。在光谱的可见光区和紫外区, 可观测到不同电子能级之间的跃迁, 所得的光谱具有两个电子能级的不同振动成分所产生的结构。这种振动精细结构的间距及各成分的相对强度同样可以在上述方程的基础上完满地加以解释。

## 习 题

1. 若已知某一已经归一化的本征矢  $|\beta' m'_z\rangle$ , 则我们可利用升降算符

2. 试证明:  $\hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i, \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i, \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y = i$ .

3. 用 Dirac 符号证明中心力场中  $H\eta = \eta\hat{H} = 0$ , 并进而证明能量与磁量子数  $m$  无关。

4. 已知在  $\sigma_z$  表象中  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ , 本征值  $\sigma_x = \pm 1$ 。求在  $\sigma_z$  表象中  $\sigma_x$  的本征函数。

5. 当体系处于

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sqrt{2} \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) Y_{10}(\theta, \varphi) + \chi_{\frac{1}{2}}(S_z) Y_{11}(\theta, \varphi) \}$$

状态, 并已知  $\hat{J}_z = \hat{M}_z + \hat{S}_z$  和  $\hat{J} = \hat{M} + \hat{S}$ , 试求  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$  的本征值。

6. 设两个自旋为  $\frac{3}{2}$  的全同粒子组成一个体系, 求体系对称的自旋波函数有几个? 反对称的自旋波函数有几个?

7. 若定义

$$\chi_i = \frac{1}{n!} \sum_p P^{-1} P_i P$$

试证明: 算符  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$  互相对易。

8. 利用 Heisenberg 不等式, 证明:

$$(\Delta F)^2 (\Delta \hat{G})^2 \geq -\frac{1}{4} \left[ \int \Phi^* (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \Phi d\tau \right]^2$$

9. 证明: 置换算符  $P_{12}$  是 Hermite 算符。

10. 计算一个具有自旋函数  $\alpha$  的电子其自旋矢量  $S$  与  $z$  轴的夹角。

## 第5章 微扰理论和变分法

在具体的物理和化学问题中, Schrödinger 方程能准确求解的情况极少, 这是由波动方程的性质决定的。即使对于最简单的多电子体系, 如氦原子和氢分子, 它的波动方程都没有被严格地解出过。为了能对这些体系进行讨论, 已采用了各种近似求解波动方程的方法, 简称近似方法, 它们可以对能值和波函数作出不同准确度的近似计算。变分原理和微扰理论就是两种不同的近似方法。

### 5.1 定态微扰理论

在微扰理论中有两种不同的方法, 一种是把微扰当作对未微扰体系的运动态引起修改; 另一种方法认为, 受微扰的体系在微扰的影响下, 不是永久保持在这些态中的一个, 而是不断地从一个态变到另一个态, 也就是说发生跃迁。需要针对具体问题, 来选择不同的方法。当微扰能量(即对未微扰体系的 Hamilton 量的修改)不显含时间时, 通常第一种方法有用, 这就是定态微扰理论, 它可以用来计算一些不与任何一定时间相关的事物。例如计算受微扰体系的定态能级, 或者在碰撞问题的情况中计算一已知角散射的几率。另一方面, 为了解决所有包含时间的问题, 就一定要用第二种方法, 这就是用与时间有关的微扰理论。例如: 当微扰突然加上时出现的与跃迁现象有关的那些问题, 或者微扰按任何方式随时间变化的那些更普遍的问题(即是微扰能量显含时间的那些问题)

等。本章只介绍定态微扰理论。

假定微扰能和未微扰体系的 Hamilton 量都不显含时间。当然,只有未微扰体系的能级是分立的,而且能级间的差距比起微扰引起的能级变化要大时,我们的问题才有意义。

令受微扰体系的 Hamilton 算符

$$\hat{H} = \hat{E} + \hat{W} \quad (5-1)$$

其中  $\hat{E}$  是未微扰体系的 Hamilton 算符,而  $\hat{W}$  是小的微扰能量,按照假定  $\hat{H}$  的每个本征值  $H'$ ,很接近于  $\hat{E}$  的一个而且只接近一个本征值  $E'$ 。我们用一样多的撇数来标记  $\hat{H}$  的任意本征值与很接近于它的  $\hat{E}$  的本征值。这样我们将有  $H'$  与  $E'$  相差一个数量级为  $W$  的小量,而  $H'$  与  $E''$  则相差一个不小的量,除非  $E' = E''$ 。需要注意,要用不同的撇数来标记那些我们不要求两者非常接近的  $H$  与  $E$  的本征值。

$\hat{H}$  的本征值用  $H'$ ,属于  $H'$  的本征矢用  $|H'\rangle$  标记。为了得到  $\hat{H}$  的本征值,必须解方程

$$\hat{H}|H'\rangle = H'|H'\rangle$$

而  $\hat{H}|H'\rangle = (\hat{E} + \hat{W})|H'\rangle$ ,代入上式,整理得

$$(H' - \hat{E})|H'\rangle = \hat{W}|H'\rangle \quad (5-2)$$

令  $|0\rangle$  为  $\hat{E}$  的本征右矢,属于本征值  $E'$ 。假定满足式(5-2)的  $|H'\rangle$  和  $H'$  分别与  $|0\rangle$  和  $E'$  之差是一个小量,并且,  $\hat{E}, \hat{W}$  是已知的,现需求  $|H'\rangle$  和  $H'$ 。而  $|H'\rangle$  及  $H'$  可展开为

$$\begin{cases} |H'\rangle = |0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots \\ H' = E' + a_1 + a_2 + \cdots \end{cases} \quad (5-3)$$

其中  $|1\rangle$  与  $a_1$  是一级小量(即与  $W$  同数量级),而  $|2\rangle$  与  $a_2$  是二级小量,以此类推。将式(5-3)代入式(5-2),可得

$$\begin{aligned} (E' + a_1 + a_2 + \cdots - \hat{E})\{|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots\} \\ - \hat{W}\{|0\rangle + |1\rangle + |2\rangle + \cdots\} \end{aligned}$$

比较等式两边同级项,如零级项、一级项、二级项等,我们可得到一组方程:

$$\left. \begin{aligned} (1) \quad (E' - \hat{E})|0\rangle &= 0 \\ (2) \quad (E' - \hat{E})|1\rangle + a_1|0\rangle &= \hat{W}|0\rangle \\ (3) \quad (E' - \hat{E})|2\rangle + a_1|1\rangle + a_2|0\rangle &= \hat{W}|1\rangle \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (5-4)$$

方程(1)正是前面所作的假定,即 $|0\rangle$ 是 $\hat{E}$ 的本征右矢,属于本征值 $E'$ ,而其余的各式使我们能计算出各个修正项 $|1\rangle, |2\rangle, \dots$ 和 $a_1, a_2, \dots$ 。通常用到二级近似就够了。

### 5.1.1 本征值 $E'$ 非简并

由式(5-4)的(1),移项得

$$\hat{E}|0\rangle = E'|0\rangle$$

因为 $|0\rangle$ 是本征矢,而且只有一个本征矢(非简并的),所以

$$|0\rangle = |E'\rangle \quad (5-5)$$

将式(5-5)代入式(5-4)的(2),有

$$(E' - \hat{E})|1\rangle + a_1|E'\rangle = \hat{W}|E'\rangle \quad (5-6)$$

上式两端左乘 $\langle E'|$ ,得

$$\langle E'|E' - \hat{E}|1\rangle + a_1\langle E'|E'\rangle = \langle E'|\hat{W}|E'\rangle$$

因为 $\langle E'|\hat{E} = \langle E'|E'$ ,故第一项为零,且 $\langle E'|E'\rangle = 1$ ,于是

$$a_1 = \langle E'|\hat{W}|E'\rangle \quad (5-7)$$

$a_1$ 为能量的一级修正值。

若 $E'' \neq E'$ ,用 $\langle E''|$ 左乘式(5-6)两端,且利用本征方程和本征矢的正交归一化条件,得

$$\begin{aligned} \langle E''|1\rangle &= \frac{\langle E''|\hat{W}|E'\rangle}{E' - E''} \\ |1\rangle &= \sum_{E''} |E''\rangle \langle E''|1\rangle = \sum_{E'' \neq E'} |E''\rangle \frac{\langle E''|\hat{W}|E'\rangle}{E' - E''} \end{aligned} \quad (5-8)$$

这样本征值和本征矢的一级修正分别为

$$H' = E' + \langle E'|\hat{W}|E'\rangle \quad (5-9)$$

$$|H'\rangle = |E'\rangle + \sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} |E''\rangle \frac{\langle E''|\hat{W}|E'\rangle}{E' - E''} \quad (5-10)$$

当  $E'$  与  $E''$  靠近的能级 (即  $E' - E''$  的值) 小时, 右边第二项才有贡献。

对于式(5-4)的(3), 用  $|E'\rangle$  替代  $|0\rangle$ , 用  $\langle E'|$  左乘其两端, 且利用本征矢的正交归一化条件, 得

$$a_2 = \langle E'|\hat{W}|1\rangle = \sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} \frac{|\langle E''|\hat{W}|E'\rangle|^2}{E' - E''}$$

所以当考虑二级修正时的本征值为

$$H' = E' + \langle E'|\hat{W}|E'\rangle + \sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} \frac{|\langle E''|\hat{W}|E'\rangle|^2}{E' - E''} \quad (5-11)$$

### 5.1.2 本征值 $E'$ 简并

由式(5-4)的(1),  $(E' - \hat{E})|0\rangle = 0$ , 即

$$\hat{E}|0\rangle = E'|0\rangle$$

当  $E'$  简并时, 属于  $E'$  的本征矢不止一个, 假定有  $n$  个, 于是

$$\begin{aligned} |0\rangle &= c_1|E'1\rangle + c_2|E'2\rangle + \cdots + c_n|E'n\rangle \\ &= \sum_{\beta'} |E'\beta'\rangle f(\beta') \end{aligned} \quad (5-12)$$

$f(\beta')$  代表相应的系数, 可按如下方法求出其具体值。

由式(5-4)的(2),  $(E' - \hat{E})|1\rangle + a_1|0\rangle = \hat{W}|0\rangle$ , 向  $E$  的本征矢展开,

$$\begin{aligned} &\sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} |E''\beta''\rangle \langle E''\beta''|E' - \hat{E}|1\rangle \\ &\quad + a_1 \sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} |E''\beta''\rangle \langle E''\beta''|0\rangle \\ &= \sum_{\substack{E'' \\ E'' \neq E'}} \sum_{\substack{\beta'' \\ E'' \neq E'}} |E''\beta''\rangle \langle E''\beta''|\hat{W}|E'\beta''\rangle \langle E''\beta''|0\rangle \end{aligned} \quad (5-13)$$

用  $\langle E''\beta''|$  左乘式(5-12)两端,

$$\langle E''\beta''|0\rangle = \sum_{\beta'} \langle E''\beta''|E'\beta'\rangle f(\beta') = \delta_{E'E} f(\beta'')$$

将它代入式(5-13),得

$$\begin{aligned} \sum_{E'',\beta''} |E''\beta''\rangle \langle E''\beta'' | E' - \hat{E} | 1 \rangle + a_1 \sum_{\beta''} |E'\beta''\rangle f(\beta'') \\ = \sum_{E'',\beta''} \sum_{\beta'''} |E''\beta''\rangle \langle E''\beta'' | \hat{W} | E'\beta''' \rangle f(\beta''') \quad (5-14) \end{aligned}$$

右端用了  $\langle E''\beta'' | 0 \rangle = \delta_{E''E'} f(\beta'')$ 。现用左矢  $\langle E'\beta' |$  左乘式(5-14)两端:

$$\begin{aligned} \sum_{E'',\beta''} \langle E'\beta' | E''\beta'' \rangle \langle E''\beta'' | E' - \hat{E} | 1 \rangle \\ + a_1 \sum_{\beta''} \langle E'\beta' | E'\beta'' \rangle f(\beta'') \\ = \sum_{E'',\beta''} \sum_{\beta'''} \langle E'\beta' | E''\beta'' \rangle \langle E''\beta'' | \hat{W} | E'\beta''' \rangle f(\beta''') \end{aligned}$$

左端第一项:由于正交性,所以在  $\sum_{E'',\beta''}$  求和号里,只有  $E''=E'$ ,  $\beta''=\beta'$  时不为0,变成

$$\begin{aligned} \langle E'\beta' | E'\beta' \rangle \langle E'\beta' | E' - \hat{E} | 1 \rangle = \langle E'\beta' | E' - \hat{E} | 1 \rangle \\ = 0, \end{aligned}$$

所以第一项为零。

左端第二项:同样由  $\beta'' \neq \beta'$  时,本征矢彼此正交,  $\beta''=\beta'$  时不为0,有

$$a_1 \langle E'\beta' | E'\beta' \rangle f(\beta') = a_1 f(\beta')$$

用同样方法处理右端,且将“ $''$ ”撤用“ $''$ ”撤替换,有

$$a_1 f(\beta') = \sum_{\beta''} \langle E'\beta' | \hat{W} | E'\beta'' \rangle f(\beta'') \quad (5-15)$$

在  $\langle E'\beta' |$  里,  $E'$  固定,  $\beta' = 1, 2, \dots, n$ , 有  $n$  个方程。将  $a_1 f(\beta')$  改写为  $\sum_{\beta''} a_1 \delta_{\beta'\beta''} f(\beta'')$ , 移项,有

$$\sum_{\beta''} [\langle E'\beta' | \hat{W} | E'\beta'' \rangle - a_1 \delta_{\beta'\beta''}] f(\beta'') = 0, \quad \beta' = 1, 2, \dots, n \quad (5-16)$$

这个齐次线性方程组,有不全为零的解的充分必要条件是

$$\begin{vmatrix} \langle E'1|\hat{W}|E'1\rangle - a_1 & \langle E'1|\hat{W}|E'2\rangle & \cdots & \langle E'1|\hat{W}|E'n\rangle \\ \langle E'2|\hat{W}|E'1\rangle & \langle E'2|\hat{W}|E'2\rangle - a_1 & \cdots & \langle E'2|\hat{W}|E'n\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle E'n|\hat{W}|E'1\rangle & \langle E'n|\hat{W}|E'2\rangle & \cdots & \langle E'n|\hat{W}|E'n\rangle - a_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (5-17)$$

由上式得  $a_1$  的  $n$  个解, 将每个解代入式(5-16), 得一组  $f(\beta')$  的解。因此本征矢量为

$$|H'\rangle = \sum_{\beta'} |E'\beta'\rangle f(\beta')^{(k)}, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (5-18)$$

上标  $k$  是第  $k$  个根, 显然这是零级波函数。

对于简并态, 一级微扰能量本征值为

$$H' = E' + a_1^{(k)}, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (5-19)$$

若  $a_1^{(k)}$  的  $n$  个根都不相等, 则一级微扰可以将  $n$  重简并完全消除; 若  $a_1^{(k)}$  有几个重根, 说明简并只是部分被消除, 必须进一步考虑能量的二级修正, 才有可能使能级完全分裂开来。但二级微扰太繁了, 一般不用它。

如一个体系由两个粒子组成, 第一个粒子的角动量是  $\hat{M}_1^2, \hat{M}_{1z}$ , 第二个粒子的角动量是  $\hat{M}_2^2, \hat{M}_{2z}$ , 这个体系的总角动量是  $\hat{M}^2, \hat{M}_z$ 。且知道  $|\beta'_1 m'_1\rangle$  是第 1 个粒子的角动量的本征函数,  $|\beta'_2 m'_2\rangle$  是第 2 个粒子的角动量的本征函数。因为  $\hat{M}_1^2, \hat{M}_{1z}, \hat{M}_2^2, \hat{M}_{2z}$  互相对易, 它们的共同本征矢为

$$|\beta'_1 m'_1\rangle |\beta'_2 m'_2\rangle = |\beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2\rangle$$

有  $(2l'_1+1)(2l'_2+1)$  个态矢量, 这是没有考虑两粒子之间相互作用的情况。如果考虑粒子间的相互作用, 就不能用这样的本征矢量。我们可以把粒子间的相互作用看成是微扰。又知体系的角动量是两粒子耦合的结果, 且  $\hat{M}^2$  和  $\hat{M}_z$  两者对易, 于是体系的本征矢量为  $|\beta' m'\rangle$ , 它可以写成  $|\beta'_1 m'_1 \beta'_2 m'_2\rangle$  的线性组合, 根据角动量矢量加和规则, 可以求出  $l'$  和本征矢。

设  $l'_1=1, l'_2=1$ , 此时有 9 个  $|\beta'_1 m'_1\rangle |\beta'_2 m'_2\rangle$  本征矢量。考虑

粒子间作用(微扰)后,则  $l'$  为 2, 1, 0, 其相应的本征矢量的个数分别为 5, 3, 1, 所以由原来 9 重简并, 变成 5, 3, 1 重简并, 是部分解除简并。

## 5.2 氦原子基态的微扰法处理

氦原子具有  $+2e$  核电荷和绕核运动的两个电子。其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5-20)$$

其中  $m$  是电子的质量,  $r_1, r_2$  是电子 1 和 2 距核的距离,  $r_{12}$  是两个电子之间的距离。这里用  $ze$  代替  $2e$ , 表示可以处理  $H^-$ 、 $Li^+$  等类氦离子。前两项表示电子的动能算符; 第 3 和第 4 项表示核与电子的吸引势能; 最后一项是两个电子之间的排斥作用能。

由于  $1/r_{12}$  项不能分离, 将其看成是微扰能  $\hat{W}$ , 而未微扰 Hamilton 算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2}$$

这样氦原子的 Hamilton 算符可写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (5-21)$$

式中  $\hat{H}_0$  包含了两个类氢的 Hamilton 算符之和, 即是  $\hat{H}_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{ze^2}{r_1}$  和  $\hat{H}_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_2}$  之和。

根据解氢原子的能级和基态波函数, 可以写出未微扰氦原子的基态能量和波函数, 即

$$E_0 = E_0(1) + E_0(2) = -\frac{z^2 e^2}{n_1^2 2a_0} - \frac{z^2 e^2}{n_2^2 2a_0} \quad (5-22)$$

$$\psi_{1s}^{(0)} = \sqrt{\frac{z^3}{\pi a_0^3}} e^{-zr_1/a_0} \cdot \sqrt{\frac{z^3}{\pi a_0^3}} e^{-zr_2/a_0} \quad (5-23)$$

对于氦原子,  $z=2$ , 基态时  $n_1=n_2=1$ , 因此未微扰基态能量为

$$E_0 = -108.8 \text{ eV} \quad (5-24)$$

而真实基态能量可以考虑为: 氦的第一电离能的实测值为 24.6 eV。其第二电离能可按类氢离子( $\text{He}^+$ )的电离能计算, 并等于  $2^2(13.606) = 54.4 \text{ eV}$ 。若选定完全电离原子为能量的零点, 那么氦原子的基态能量为  $-(24.6 + 54.4) \text{ eV} = -79.0 \text{ eV}$ 。所以未微扰基态能量误差为 38%。

现考虑一级微扰修正值。未微扰基态是非简并的, 有

$$\begin{aligned} a_1 &= \langle \psi_{1,2}^0 | \hat{W} | \psi_{1,2}^0 \rangle \\ &= \frac{z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \sin \theta_1 \\ &\quad \cdot r_2^2 \sin \theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (5-25)$$

数学上已将  $1/r_{12}$  向球谐函数展开, 写成

$$\frac{1}{r_{12}} = \begin{cases} \frac{1}{r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l [Y_{l,m}(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2), & \text{当 } r_1 \geq r_2 \\ \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l [Y_{l,m}(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2), & \text{当 } r_2 \geq r_1 \end{cases} \quad (5-26)$$

将式(5-26)代入式(5-25)中, 并利用  $Y_{0,0} = 1/\sqrt{4\pi}$ , 可得

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{16z^6 e^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0} \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} r_2^l r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [Y_{l,m}(\theta_1, \varphi_1)]^* Y_{0,0}(\theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} [Y_{0,0}(\theta_2, \varphi_2)]^* Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (5-27)$$

其中,  $r_<$  指  $r_1$  和  $r_2$  中较小的一个, 而  $r_>$  指  $r_1$  和  $r_2$  中较大的一个。利用球谐函数的正交性, 只有当  $l=0, m=0$  时积分不为 0, 其他情况都为 0。这样式(5-27)为

$$a_1 = \frac{16z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2r_1/a_0} e^{-2r_2/a_0} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

若先对  $r_1$  积分, 在  $0 \leq r_1 \leq r_2$  区间, 可取  $r_> = r_2$ ; 在  $r_2 \leq r_1 \leq \infty$  区

间,则取  $r_2 = r_1$ 。因此

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{16z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2 / a_0} r_2^2 \left( \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1 / a_0} \frac{r_1^2}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^\infty e^{-2\alpha r_1 / a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1 \right) dr_2 \\ &= \frac{16z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2 / a_0} r_2^2 \left( \int_0^{r_2} e^{-2\alpha r_1 / a_0} r_1^2 dr_1 \right) dr_2 \\ &\quad + \frac{16z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2\alpha r_2 / a_0} r_2^2 \left( \int_{r_2}^\infty e^{-2\alpha r_1 / a_0} r_1 dr_1 \right) dr_2 \end{aligned} \quad (5-28)$$

通过积分,可得

$$a_1 = \frac{5z}{8} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) = 34.0 \text{ eV} \quad (5-29)$$

这样,考虑一级微扰处理后氦原子基态能量为

$$E_0 + a_1 = -108.8 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} = -74.8 \text{ eV} \quad (5-30)$$

与实验值  $-79.0 \text{ eV}$  比较,误差为  $5.3\%$ 。说明微扰法处理有明显效果。

## 5.3 变分原理

我们知道,平均值可以写成下列形式:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi dV$$

$E$  由  $\psi^*$  和  $\psi$  函数所决定,因此  $E$  称为泛函。求泛函的极值问题,数学上称为变分问题。

设求解 Schrödinger 方程的能量本征值按顺序排列为

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_i \leq \dots \quad (5-31)$$

等号表示能量可以是简并的。其相应的本征矢量为

$$|\phi_0\rangle, |\phi_1\rangle, \dots, |\phi_i\rangle, \dots \quad (5-32)$$

$E_0$  和  $|\phi_0\rangle$  是基态能量和基态本征矢。为简单起见,我们假定  $\hat{H}$  的本征值  $E_i$  是分立的,本征矢量组成正交归一系。于是有

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle \quad (5-33)$$

现将算符  $\hat{H}$  向基矢量  $|\phi_i\rangle$  展开,得

$$\hat{H} = \sum_{i,k} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H} |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \sum_i E_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

而  $E_0 = \sum_i E_0 |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$ ,

$$\hat{H} - E_0 = \sum_i (E_i - E_0) |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (5-34)$$

设  $|\varphi\rangle$  是满足边界条件的任意的变分矢量。用  $\langle\varphi|$  和  $|\varphi\rangle$  分别左乘和右乘式(5-34)两端,有

$$\begin{aligned} \langle\varphi|\hat{H} - E_0|\varphi\rangle &= \sum_i (E_i - E_0) \langle\varphi|\psi_i\rangle \langle\psi_i|\varphi\rangle \\ &= \sum_i (E_i - E_0) |\langle\psi_i|\varphi\rangle|^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (5-35)$$

即  $\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle - \langle\varphi|E_0|\varphi\rangle \geq 0$ , 所以得

$$\frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} \geq E_0 \quad (5-36)$$

这是变分原理处理基态能量的结论。由上式可见只有当  $|\varphi\rangle = |\psi_0\rangle$  时, 能量才等于  $E_0$ ,  $|\varphi\rangle$  取其他情况时, 得到的能量都将大于基态能量  $E_0$ 。

对某个激发态  $E_m$ , 可设  $|\varphi\rangle$  满足边界条件并且与  $|\psi_0\rangle$ ,  $|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_{m-1}\rangle$  正交, 仿上述讨论, 有

$$\langle\varphi|\hat{H} - E_m|\varphi\rangle = \sum_{i \neq m} (E_i - E_m) |\langle\psi_i|\varphi\rangle|^2 \geq 0$$

所以

$$\frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} \geq E_m \quad (5-37)$$

这就是激发态的变分原理。

式(5-36)和(5-37)可以用来计算近似能量和近似波函数。例如计算基态能量和波函数, 选一个合适的矢量  $|\varphi\rangle$ , 里面包含若干参数, 即

$$|\varphi\rangle = |\varphi(r, a_1, a_2, \dots, a_l)\rangle$$

由于  $\hat{H}$  只是坐标的函数, 与参数  $a_1, a_2, \dots, a_l$  无关, 体系哈密顿算符  $\hat{H}$  作用到  $|\varphi\rangle$  上, 即计算  $\frac{\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle}$  将得到能量  $E$  只是参数的

函数,即  $E(a_1, a_2, \dots, a_l) \geq E_0$ , 如何选择参数,使  $E$  有极小值呢? 就要用极值条件,对这些参数微商,使  $\frac{\partial E}{\partial a_k} = 0, k=0, 1, \dots, l$ . 求出  $\frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$  的极小值,这就是基态本征值  $E_0$  的近似值,相应于极小值的  $|\varphi\rangle$ ,就是基态的本征矢。这种利用参数函数求近似解的方法就是变分法。

在用变分法解决问题时,尝试波函数的好坏有决定性的意义,至于尝试波函数究竟应当如何选取,则并无固定规则,一般根据对问题性质已有的了解,根据体系的物理状态选取适当的变分函数,在解决量子化学问题时最常用的是线性变分法。

## 5.4 氦原子基态的变分处理

现用变分法求 He 的基态能量。由于 He 的两个电子互相屏蔽,核的有效电荷不是  $2e$ 。因此可以把  $z$  看作参量。这时 Hamilton 算符可写成

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{ze^2}{r_1} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_2} \right) \\ &\quad + (z-2)e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} \\ &= \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \frac{(z-2)e^2}{r_1} + \frac{(z-2)e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5-38) \end{aligned}$$

体系的尝试波函数仍采用式(5-23)。于是

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1s,2}^0 | \hat{H} | \phi_{1s,2}^0 \rangle &= \langle \phi_{1s,2}^0 | \hat{H}_0(1) | \phi_{1s,2}^0 \rangle + \langle \phi_{1s,2}^0 | \hat{H}_0(2) | \phi_{1s,2}^0 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{1s,2}^0 | \frac{(z-2)e^2}{r_1} | \phi_{1s,2}^0 \rangle + \langle \phi_{1s,2}^0 | \frac{(z-2)e^2}{r_2} | \phi_{1s,2}^0 \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{1s,2}^0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_{1s,2}^0 \rangle \end{aligned}$$

由于第一项与第二项积分值相等,第三项与第四项也相等,可以将其合并。且有

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{1s}^0 | \hat{H}(1) | \phi_{1s}^0 \rangle &= \langle \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) | \hat{H}_0(1) | \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) \rangle \\
&= \langle \phi_{1s}^0(1) | \hat{H}_0(1) | \phi_{1s}^0(1) \rangle \langle \phi_{1s}^0(2) | \phi_{1s}^0(2) \rangle \\
&= \langle \phi_{1s}^0(1) | \hat{H}_0(1) | \phi_{1s}^0(1) \rangle
\end{aligned}$$

$\phi_{1s}^0$  指氢原子基态的波函数, 是归一化的函数。因此,

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{1s}^0 | \hat{H} | \phi_{1s}^0 \rangle &= 2 \langle \phi_{1s}^0(1) | \hat{H}_0(1) | \phi_{1s}^0(1) \rangle \\
&\quad + 2(z-2)e^2 \langle \phi_{1s}^0(1) | \frac{1}{r_1} | \phi_{1s}^0(1) \rangle + \langle \phi_{1s}^0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_{1s}^0 \rangle
\end{aligned} \quad (5-39)$$

对于第一项积分时, 可以省去标号 1, 即

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{1s}^0 | \hat{H}_0 | \phi_{1s}^0 \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-zr/a_0} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r} \right) e^{-zr/a_0} dV \\
&= -\frac{z^2 e^2}{2a_0}
\end{aligned} \quad (5-40)$$

式(5-39)的第二项积分时, 也可省去标号 1, 有

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{1s}^0 | \frac{1}{r} | \phi_{1s}^0 \rangle &= \frac{z^3}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-2zr/a_0} \frac{1}{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\
&= \frac{4z^3}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2zr/a_0} r dr = \frac{z}{a_0}
\end{aligned} \quad (5-41)$$

式(5-39)的第三项的积分值由式(5-29)已给出, 即

$$\langle \phi_{1s}^0 | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_{1s}^0 \rangle = \frac{5z}{8} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) \quad (5-42)$$

将式(5-40)至式(5-42)的积分值代入式(5-39)中, 得

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{1s}^0 | \hat{H} | \phi_{1s}^0 \rangle &= -\frac{z^2 e^2}{a_0} + 2(z-2)e^2 \cdot \frac{z}{a_0} + \frac{5z}{8} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) \\
&= \frac{z^2 e^2 - 4ze^2}{a_0} + \frac{5z}{8} \left( \frac{e^2}{a_0} \right)
\end{aligned}$$

由于  $\langle \phi_{1s}^0 | \phi_{1s}^0 \rangle = 1$ , 则

$$E(z) = \frac{\langle \phi_{1s}^0 | \hat{H} | \phi_{1s}^0 \rangle}{\langle \phi_{1s}^0 | \phi_{1s}^0 \rangle} = \frac{z^2 e^2 - 4ze^2}{a_0} + \frac{5z}{8} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) \geq E_0 \quad (5-43)$$

对上式中参数  $z$  求导, 由极小值条件, 得

$$\frac{\partial E(z)}{\partial z} = \frac{2ze^2 - 4e^2}{a_0} + \frac{5e^2}{8a_0} = 0 \quad (5-44)$$

得到  $E$  取最小值时的  $z$  为  $z = \frac{27}{16}$ 。将  $z = \frac{27}{16}$  代入式(5-43), 可得 He 基态能量的上限, 即

$$E_0 = \frac{e^2}{a_0} (z^2 - \frac{27}{8}z) = -77.5 \text{ eV} \quad (5-15)$$

与实验值  $-79.0 \text{ eV}$  比较, 很接近, 误差为  $1.9\%$ 。和变分定理相一致, 实际基态能量是小于变分积分的。

## 5.5 线性变分函数

在研究分子时, 常用线性变分函数, 它可以是满足相同边界条件的  $n$  个线性无关的函数  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  的线性组合:

$$\Phi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (5-16)$$

式中  $\Phi$  是尝试变分函数,  $c_i$  是变分参数。这里仅限于  $\Phi$  是实的, 所以  $c_i$  和  $\varphi_i$  也都是实的。

对于线性变分函数, 有

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \int \sum_i c_i^* \varphi_i^* \sum_k c_k \varphi_k dV = \sum_i \sum_k c_i^* c_k \int \varphi_i^* \varphi_k dV \quad (5-17)$$

令  $S_{ik}$  重叠积分为

$$S_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k dV \quad (5-18)$$

则

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \sum_{i,k} c_i^* S_{ik} c_k = (c_1^*, c_2^*, \dots, c_n^*) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \\ &= C^+ S C \end{aligned} \quad (5-19)$$

其中,  $C^+$ ,  $C$  分别是变分参数的行矩阵和列矩阵,  $S$  是重叠矩阵。

用同样的方法, 可以推导  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$  的矩阵表示, 当采用  $H_{ik} = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_k dV$  时,

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = C^+ H C \quad (5-50)$$

由变分原理

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{C^+ H C}{C^+ S C} \quad (5-51)$$

现在变分参数  $C$ , 求  $E$  的极小值。

$$\begin{aligned} E + \delta E &= \frac{(C^+ + \delta C^+) H (C + \delta C)}{(C^+ + \delta C^+) S (C + \delta C)} \\ &= \frac{C^+ H C + \delta C^+ H C + C^+ H \delta C}{C^+ S C \left( 1 + \frac{\delta C^+ S C + C^+ S \delta C}{C^+ S C} \right)} \end{aligned}$$

保留到一级无穷小量, 二级小量忽略, 利用  $1/(1+x) \approx 1-x$ , 于是上式为

$$\begin{aligned} E + \delta E &= \frac{C^+ H C + \delta C^+ H C + C^+ H \delta C}{C^+ S C} \left[ 1 - \frac{\delta C^+ S C + C^+ S \delta C}{C^+ S C} \right] \\ &\quad - \frac{C^+ H C}{C^+ S C} + \frac{1}{C^+ S C} \left[ \delta C^+ H C + C^+ H \delta C \right. \\ &\quad \left. - \frac{C^+ H C}{C^+ S C} \delta C^+ S C - \frac{C^+ H C}{C^+ S C} C^+ S \delta C \right] \\ \delta E &= \frac{1}{C^+ S C} [\delta C^+ (H - ES) C + C^+ (H - ES) \delta C] \end{aligned} \quad (5-52)$$

当取极小值时,  $\delta E = 0$ , 由于  $C^+ S C = \langle \Phi | \Phi \rangle > 0$ , 所以只有

$$\delta C^+ (H - ES) C + C^+ (H - ES) \delta C = 0 \quad (5-53)$$

由于  $H$  和  $S$  都是 Hermite 矩阵, 因此

$$C^+ (H - ES) \delta C = [\delta C^+ (H - ES) C]^+$$

于是  $\delta C^+ (H - ES) C = 0, (H - ES) C = 0$ ,

$$H C = E S C \quad (5-54)$$

系数矩阵  $C$  要满足此方程, 欲求的是  $E$  和  $C$ , 所以这方程实际上是广义的求本征值问题的  $n$  个齐次线性方程。于是, 广义的久期行列式为

$$|H - ES| = 0 \quad (5-55)$$

$E$  是久期行列式的  $n$  个根, 由于  $H, S$  是 Hermite 矩阵, 可以证明这  $n$  个根都是实根。它表示体系  $n$  个状态能量的上限。若将体系最小能量的上限  $E_0$  代入方程

$$\sum_i (H_{ik} - ES_{ik})c_i = 0 \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (5-56)$$

把这些方程的解  $c_2, c_3, \dots, c_n$  用  $C_1$  来表示, 然后用归一化条件确定  $C_1$ , 则可以得到相应于  $E_0$  的近似波函数。

一般说来, 变分法讨论基态能量和波函数比用微扰法方便, 但在处理包含时间  $t$  的 Schrödinger 方程时, 微扰法又比变分法简便。

## 习 题

1. 设在外场下的谐振子的 Hamilton 量是

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 + \beta x^3$$

其中  $\beta$  为常数, 第三项较小, 用微扰法求能级。

2. 若氢原子在恒定均匀的外场作用下,  $\hat{W} = -e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = eEz = eEr \cos \theta$ ,  $\hat{W}$  是电子在外场中的势能, 可看成微扰。  $\mathbf{E}$  是外电场强度, 方向沿  $z$  轴。试证明在一级近似下,  $n=2$  分裂成等距离的能级, 指出其简并度。

3. 试用变分法求一维势箱中粒子基态能量。箱长度为  $l$ , 波函数为  $\varphi = r(l-x)$ 。若已知  $E_0 = h^2/8ml^2$ , 试给出百分误差。

4. 采用下列 Gauss 函数作为尝试变分函数:

$$\varphi = \exp(-\lambda r^2/a_0^2)$$

试用变分法求氢原子的基态的近似能级和近似波函数并与精确解比较, 式中  $\lambda$  为待定变分参数,  $a_0$  为 Bohr 半径。

5. 我们已考虑过只有 1 个电子激发的氦组态。由式(5-22)得到的  $2s^2$  组态的能量粗估值, 与  $\text{He}^+$  离子的基态能比较, 表明  $2s^2$  氦组态相对于电离成  $\text{He}^+$  和一个电子来说是不稳定的。如果由于包括了能量一级校正得到了较准确的  $2s^2$  估算能, 试问这时  $2s^2$  的估算能是增加了还是减少了?

6. 设谐振子的  $n=0$  本征函数近似为  $\psi_0 = N \exp(-cx^2)$ , 试用变分法求  $c$ ; 并计算与此本征函数相联系的能量。

## 第 6 章 群 论

对称性普遍存在于自然界中,在化学中也有着广泛的应用。几乎所有光谱学的定律均得自所研究问题的对称性。与对称性原理对口的数学就是群论。量子化学中应用群论可使讨论问题简化,从而方便地得到轨道能级和波函数。

### 6.1 对称元素和对称操作

#### 6.1.1 对称元素与对称操作

每个分子都有明显的几何构型,都有它特有的对称元素。一个对称元素就是一个几何实体,如一条直线、一个平面或一个点。沿着对称元素可以完成一个或一个以上的动作,完成这种动作之后,物体(分子)的每一点(原子)与物体(分子)原始取向时的等价点或同样点(原子)相重合,这种动作称为对称操作。确定分子对称性所要求的对称元素和对称操作列在表 6-1 中。

表 6-1 对称元素和对称操作

符号	对称元素	对称操作(一种或多种)
$C_n$	$n$ 重旋转轴(真轴)	绕轴转动 $\frac{2\pi}{n}$
$\sigma$	对称面, $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$	平面中的反映
$i$	对称中心	所有原子通过中心的反演
$S_n$	$n$ 重像转轴(非真轴)	按下列次序进行一次或多次重复: 跟随转动之后在垂直于转动轴的平面中反映

现在通过同核双原子分子为例加以说明。

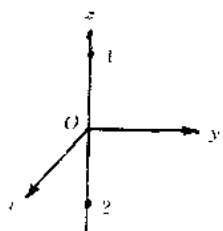


图 6-1 同核双原子分子

1) 对称面  $\sigma_h$ : 水平反映面 ( $xy$  平面), 其操作是分子在  $\sigma_h$  平面上的反映, 在此操作下, 原子 1 到原子 2, 原子 2 到原子 1。

对称面  $\sigma_v$ : 垂直反映面 (通过图 6-1  $z$  轴的平面), 经过  $\sigma_v$  面的反映, 原子 1 仍是原子 1, 原子 2 仍是原子 2。

2) 旋转轴:  $C(\varphi) = C(\frac{2\pi}{n}) = C_n$  称为  $n$  重旋转轴。图 6-1, 绕分子轴 ( $z$  轴) 转动任意角度 ( $\varphi$ ), 原子 1 仍是原子 1, 原子 2 仍是原子 2。因此, 这样的旋转轴为  $C_\infty$ 。

旋转轴  $C_2$ : 垂直于分子轴存在二次旋转轴, 绕  $C_2$  轴旋转  $180^\circ$ , 使原子 1 转到原子 2, 原子 2 转到原子 1。

3) 对称中心  $i$ : 对应着反演操作, 即使空间任意一点  $(x, y, z)$  通过  $i$  反演距离相等、方向相反的一点  $(-x, -y, -z)$ 。在此操作下, 图 6-1 的原子 1 到原子 2, 原子 2 到原子 1。

4) 像转轴:  $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$  为  $n$  重像转轴, 它可以是先绕  $C_n$  轴旋转  $\frac{2\pi}{n}$ , 再经  $\sigma_h$  面反映的复合操作; 也可以先经  $\sigma_h$  面反映, 再绕  $C_n$  轴旋转。对于双原子分子 (图 6-1), 由于存在  $C_\infty$  轴, 因此有  $S_\infty$ 。经过此复合操作, 使原子 1 到原子 2, 原子 2 到原子 1。

同核双原子分子属于  $D_{\infty h}$  群。异核双原子分子 (如  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$  等) 的对称操作是绕  $C_\infty$  轴的旋转和通过  $C_\infty$  轴的  $\sigma_v$  面的反映, 故为  $C_{\infty v}$  群。

关于  $\sigma_d$  面: 如一个分子有一个  $C_n$  轴, 还有两个垂直于它的  $C_2$  轴, 这时就有一个平分这两个  $C_2$  轴夹角的平面, 显然这个平面包含  $C_n$  轴, 这种平面称为  $\sigma_d$  平面。在一个分子中可能具有多个垂直于  $C_n$  轴的  $C_2$  轴和若干个  $\sigma_d$  面。

### 6.1.2 对称操作的矩阵表示

如果空间一点  $(x, y, z)$  在对称操作  $R$  作用下变为  $(x', y', z')$ , 则可记为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6-1)$$

只要我们找到操作  $R$  相应的变换矩阵, 也就掌握了点  $(x, y, z)$  在  $R$  操作下的情况。

恒等操作  $E$ : 对称元素不动, 即  $x=x', y=y', z=z'$ 。于是有

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6-2)$$

操作  $E$  对应的变换矩阵是单位矩阵。

$\sigma$  操作:  $(x, y, z)$  经过  $\sigma(xz)$  操作变成  $(x'=x, y'=-y, z'=z)$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6-3)$$

所以

$$\sigma(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6-4)$$

同理

$$\sigma(yz) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6-5)$$

$i$  操作: 点  $(x, y, z)$  经对称中心  $i$  反演到点  $(x', y', z')$  ( $x' = -x, y' = -y, z' = -z$ ),

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6-6)$$

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$C_z(\varphi)$ 轴:表示某一矢量绕 $z$ 轴转动一个 $\varphi$ 角, $z$ 转动前后不变,此时 $\gamma, \theta$ 不变。仿照第3章二维空间中矢量的变换,仍规定逆时针转为正,可以写出

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (6-7)$$

$$C_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

同理

$$C_x(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}, \quad C_y(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (6-8)$$

由式(6-7)看出,一个转动操作可以用一个矩阵表示,绕 $z$ 轴转动 $x, y, z$ ( $z$ 不变),得三维矩阵, $x, y, z$ 称为基。在原子、分子结构中, $x, y, z$ 可以表示原子轨道 $p_x, p_y, p_z$ ,也可以表示偶极矩 $\mu$ 的分量 $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ 等。

当 $\varphi$ 给定一个角度,上述操作矩阵变为具体数值矩阵,如 $\varphi = \pi$ 时, $C_z$ 轴相当于二重旋转轴,相应的矩阵表示为

$$C_z(\pi) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_x(\pi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6-9)$$

$$C_y(\pi) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

对同一个 $C_z(\varphi)$ ,选的基不同,表示当然也不同,如以 $r$ 作基,

则我们知道,转动  $\varphi$  后  $r$  不变,即  $r' = C_r(\varphi)r = r$ ,  $r' = 1 \cdot r$ 。所以,在以  $r$  为基时,  $C_r(\varphi) = 1$ , 或称为单位矩阵。

像转轴  $S_n$ : 若  $C_n$  轴与  $z$  轴同向,  $\sigma_h$  面是  $\sigma_{xy}$  面, 这时点  $(x, y, z)$  按  $C_n, \sigma_h$  顺序操作的矩阵表示与按  $\sigma_h, C_n$  顺序操作的表示是相等的。即

$$\begin{aligned} C_n \sigma_h \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\ \sigma_h C_n \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \end{aligned}$$

### 6.1.3 对称操作的乘积

若两个或多个对称操作连续作用产生一个新的操作, 这个新操作是两个或多个操作的乘积。如  $C_n^2 = C_n C_n$ ,  $C_3^2 = C_3 C_3$ ,  $E = C_3 C_3 C_3 = C_3^3 C_3$  等。

若在同一轴向有  $C_n, C_m$ , 则  $C_n C_m = C_m C_n$ 。同理, 对同一轴向的  $S_n$  和  $S_m$  两个像转轴操作可交换, 即  $S_n S_m = S_m S_n$ 。值得指出的是, 分子中两个对称操作相乘, 一般不满足交换律。

下面介绍两个重要的对称操作之间的乘积:

1) 两个对称面相交, 夹角为  $\varphi$ , 这两个对称面的相应反映操作的乘积(即相应反映)相当于绕两个面的交线产生一个旋转操作, 逆时针转动的角度为  $2\varphi$ 。例如: 经  $\sigma_1$  先反映, 再经  $\sigma_1'$  反映, 结果为:

$\sigma'_i \sigma_i = C(2\varphi)$ , 反之, 有  $\sigma_i \sigma'_i = C(-2\varphi)$ 。一般说来,  $\sigma'_i \sigma_i \neq \sigma_i \sigma'_i$ 。但是, 当  $\varphi = \pi/2$  时,  $\sigma'_i \sigma_i = \sigma_i \sigma'_i = C_2$ 。也就是说, 当两个对称面相交呈相互垂直时, 两个面反映操作的乘积, 等价于  $C_2$ 。

2) 两个  $C_2$  轴的交角为  $\varphi$ , 绕两个二次轴的旋转操作的乘积, 相当于绕垂直于这两个二次轴产生一个旋转操作, 转动的角度为  $2\varphi$ 。例如: 先绕  $C_2$  旋转  $180^\circ$ , 再绕  $C'_2$  旋转  $180^\circ$ , 结果为:  $C'_2 C_2 = C(2\varphi)$ , 反之,  $C_2 C'_2 = C(-2\varphi)$ 。一般说来,  $C'_2 C_2 \neq C_2 C'_2$ , 只有当  $\varphi = \pi/2$  时,  $C'_2 C_2 = C_2 C'_2 = C(\pi) = C_2$ 。

## 6.2 群的基本知识

### 6.2.1 群的定义

群是按照某种规律相互联系着的一些元素的集合, 用  $G$  来表示这个集合, 并设里边的元素是  $E, A, B, C$  等。这些元素要满足下面 4 条性质:

1) 封闭性 若  $A \in G, B \in G$ , 则

$$AB = C \in G \quad (6-10)$$

意思是说, 群中两个元素的“乘积”是群中的一个元素。这里, 元素的概念很广泛, 可以是数(实的或复的), 也可以是某种置换。

2) 可结合性

$$A(BC) = (AB)C \quad (6-11)$$

必须指出, 它们的乘积与顺序有关, 一般不可变换位置, 即

$$AB \neq BA$$

3) 单位元素  $E$  存在  $E \in G, A \in G$ ,

$$EA = AE = A \quad (6-12)$$

4) 有逆元素存在 若  $A \in G$ , 则有  $A^{-1} \in G$ , 使得

$$AA^{-1} = E$$

即群中的任何元素  $A$ , 都存在一个逆元素  $A^{-1}$ , 使得  $A$  和  $A^{-1}$  的乘

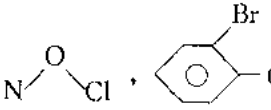
积等于单位元素。

我们把满足以上 4 条性质的元素集合称为关于乘法成群。记为

$$G \equiv \{E, A, B, C, \dots\}$$

对于分子来说,群元素是非常具体的,如一个分子所具有的全部对称操作形成一个对称群,因为分子是有限图像,在它的所有操作中,至少有一个点在操作过程中保持不变,且分子的全部对称元素必相交于这点,因此,分子对称群又称为点群。

这里我们举出一些最简单、最常见的群作为例子来说明群的元素确实具有上述 4 条性质。

例 1  分子属于  $C_2$  群,含有  $E$  和对称面  $\sigma$ ,即  $C_2: \{E, \sigma\}$ 。当把  $E, \sigma$  对称操作看成是算符,分别作用到  $\varphi(x, y, z)$  上,有

$$E\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, z)$$

$$\sigma\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, -z)$$

$$E\sigma\varphi(x, y, z) = E\varphi(x, y, -z) = \varphi(x, y, -z)$$

说明:  $E\sigma = \sigma$ 。同理,  $\sigma E = \sigma, \sigma\sigma = E, EE = E$ , 可将这些结果列于一张乘法表中,见表 6-2。乘的结果都是群的元素,所以满足封闭性。

表 6-2

$C_2$  群的乘法表

$C_2$	$E$	$\sigma$
$E$	$E$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$E$

由

$$\sigma E\sigma = (\sigma E)\sigma = \sigma\sigma = E$$

$$\sigma E\sigma = \sigma(E\sigma) = \sigma\sigma = E$$

说明满足可结合性。

单位元素是  $E$ ,  $E$  的逆元素是  $E$ ,  $\sigma$  的逆元素是  $\sigma$ 。

例 2  $\text{H}_2\text{O}$  分子等属于  $C_{2v}$  群。设  $\text{H}_2\text{O}$  分子的三个原子处于  $\sigma'_v$  面, 与之垂直有一个  $\sigma_v$  面, 两个面的交线是  $C_2$  轴。其对称操作群  $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$ 。乘法表见表 6-3。

表 6-3 $C_{2v}$ 群的乘法表				
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

不难看出, 它也符合群的 4 个条件。

$C_2$  和  $C_{2v}$  群都是 Abel 群, 即群中任意两元素的乘积与进行操作的次序无关。Abel 群因为是可交换的, 所以它的不可约表示全部是一维的。

例 3  $\text{NH}_3$  分子属于  $C_{3v}$  群,  $C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$ 。

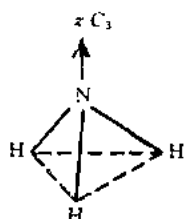


图 6-2  $\text{NH}_3$  分子

由图 6-2 所示, 三个  $\text{H}$  在同一平面, 构成正三角形; 通过三角形的三个顶角的平分线, 垂直于三角形有三个面 (包含了  $\text{N}$  原子), 是对称面, 依次为  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ ; 通过  $\text{N}$  原子垂直于正三角形的垂线是  $C_3$  轴。它们对应的对称操作构成了  $C_{3v}$  群。乘法表见表 6-4。

它们符合群的 4 条性质。由乘法表我们还可以看出:

1) 一个镜像反映与一个旋转操作连续操作的结果产生一个镜像反映; 反过来, 一个旋转操作与一个镜像连续操作, 也产生一

个镜像反映,但是两者是不对易的。如  $\sigma_v^{(1)}C_3 = \sigma_v^{(2)}$ ,  $C_3\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(3)}$ 。所以  $\sigma_v^{(1)}C_3 \neq C_3\sigma_v^{(1)}$ 。 $C_{3v}$ 是非对易群。

表 6-4  $C_{3v}$ 群的乘法表

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$C_3^2$	$E$	$C_3$
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$C_3$	$C_3^2$	$E$

2) 镜像反映连续作用的结果产生旋转动作。如:  $\sigma_v^{(2)}\sigma_v^{(1)} = C_3^2$ 。

3) 设  $X, Y, Z$  都是群元素, 若  $X = ZY$ , 则

$$X^{-1} = Y^{-1}Z^{-1}$$

如  $C_{3v}$ 群中,  $C_3\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(3)}$ ,  $(\sigma_v^{(3)})^{-1} = (\sigma_v^{(1)})^{-1}C_3^{-1} = \sigma_v^{(1)}C_3^2$ 。

4) 由乘积表可看出, 每个元素在表的每一行或每一列只出现一次且排列次序不同, 这种性质称为重排定理。可用重排定理来检查表中所列的元素正确与否, 以及当某一行或某一列缺一个结果时可以用重排定理把它添上。

若有群  $G$  和  $G'$ , 并且  $G' \subset G$ , 则称  $G'$  为母群  $G$  的子群。

例如  $C_{3v}$ 群:  $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$ , 在里边有三阶群  $C_3: \{E, C_3, C_3^2\}$ , 还有三个二阶群  $\{E, \sigma_v^{(1)}\}$ ,  $\{E, \sigma_v^{(2)}\}$ ,  $\{E, \sigma_v^{(3)}\}$ , 还有一阶群:  $\{E\}$ , 这些都是  $C_{3v}$ 的子群。

## 6.2.2 群元素的类

类的定义: 设群  $G: \{E, A, B, \dots\}$  中有  $X \in G$ , 使得  $X^{-1}AX = B$ , 则称  $B$  是  $A$  借助于  $X$  所得的相似变换, 或者说  $A, B$  是共轭的, 群元素中相互共轭的元素的一个完整集合称为群的类。

为了确定任意具体群中的类,可以从一个元素开始,作出群中所有元素(包括自身在内)对它的变换,然后取第二个元素确定它的所有的变换,这个元素不与第一个元素共轭,如此等等,直到把群中的所有元素都列入一个类中或另一个类中为止。这样我们可以确定群中哪些元素同属一类,进而判明一个群中的元素可以分为几类。

### 1) Abel 群

因为 Abel 群是可交换群,所以其中任何一个元素都与其自身共轭,即

$$X^{-1}AX = X^{-1}XA = EA = A$$

因此 Abel 群中每一个元素自成一类,即 Abel 群元素的类数等于群的阶。

### 2) 非 Abel 群中元素的类的数目小于群的阶数。

以  $C_{3v}$  为例。由类的定义,对  $C_3, C_3^2$  分别相似变换有

$$\begin{aligned} E^{-1}C_3E &= C_3, & E^{-1}C_3^2E &= C_3^2 \\ C_3^{-1}C_3C_3 &= C_3, & C_3^{-1}C_3^2C_3 &= C_3^2 \\ (C_3^2)^{-1}C_3C_3^2 &= C_3, & (C_3^2)^{-1}C_3^2C_3^2 &= C_3^2 \\ (\sigma_v^{(1)})^{-1}C_3\sigma_v^{(1)} &= C_3^2, & (\sigma_v^{(1)})^{-1}C_3^2\sigma_v^{(1)} &= C_3 \\ (\sigma_v^{(2)})^{-1}C_3\sigma_v^{(2)} &= C_3^2, & (\sigma_v^{(2)})^{-1}C_3^2\sigma_v^{(2)} &= C_3 \\ (\sigma_v^{(3)})^{-1}C_3\sigma_v^{(3)} &= C_3^2, & (\sigma_v^{(3)})^{-1}C_3^2\sigma_v^{(3)} &= C_3 \end{aligned}$$

说明  $C_3, C_3^2$  同属于一类。同理可以证明  $E$  自成一类;  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  同属于一类。这样,  $C_{3v}$  群分为三类:  $E$  一类;  $C_3, C_3^2$  为一类;  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  为一类。

用对群元素进行相似变换的方法来划分群元素的类有时比较麻烦。对于点群中元素的分类,记住下面几条规则是很有帮助的。

1) 对于通过对称轴  $C_n$  的对称面  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$ , 如果经过一个旋转操作(属于群  $G$ ), 能把一个平面挪动到另一个平面, 则这些能互相达到的平面属于同一类。例如:  $C_{2v}$  中的  $\sigma_v^{(1)}$  和  $\sigma_v^{(2)}$ , 经

过转动  $C_2$ , 它们相互之间不能达到, 因此属于两类。而在  $C_{3v}$  中的  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}$  和  $\sigma_v^{(3)}$ , 经过转动  $C_3, C_3^2$ , 它们之间能达到, 因此属于同一类。

2) 垂直于对称轴  $C_n$  的二重轴  $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, \dots, C_2^{(n)}$  经过转动 (属于  $G$ ), 一个二重轴能挪动到另一个二重轴, 则这些能相互达到的二重轴属于同一类。例如  $D_2$  群:  $\{E, C_2, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}\}$  中的  $C_2^{(1)}$  和  $C_2^{(2)}$  经过转动  $C_2$ 。它们之间不能到达, 因此属于两类。而在  $D_3$  群:  $\{E, 2C_3, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}\}$  经过转动  $C_3, C_3^2$ , 它们相互之间能达到, 因此属于同一类。

3) 一个  $n$  重对称轴  $C_n$  分为二种类型: 单向轴和双向轴。如果存在垂直于  $C_n$  轴的二次旋转轴或通过旋转轴  $C_n$  的对称面, 这样的旋转轴  $C_n$  称为双向轴, 否则称为单向轴。对于单向轴  $C_n \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$  中的每一个转动各属于一类, 因为  $G$  中没有一个对称操作, 能使两个不同转动能够相互达到。如  $C_n$  是双向轴, 情况就不同了。  $C_n^p$  和  $C_n^{n-p} (= (C_n^p)^{-1})$  通过  $C_2^{(i)}$  或  $\sigma_v^{(i)}$  的对称操作, 能够互相达到, 因此它们同属于一类。

如应用上面几条规则对苯分子所属  $D_{6h}$  群的群元素分类。因为从苯分子对称性来看, 苯分子平面是一个  $\sigma_h$ , 有一个对称中心  $i$ , 通过分子中心垂直于  $\sigma_h$  面有一个  $C_6$  轴和一个  $S_6$  轴; 通过中心和两个对应碳原子的连线是  $C_2'$  轴, 有 3 个根; 通过中心和两对应边中点的连线是  $C_2''$  轴, 也有 3 个根, 它们的对称操作组成 24 个元素的  $D_{6h}$  群。现分类如下:

$E$	属一类,	$i$	属一类
2 个 $C_6$	属一类,	2 个 $S_6$	属一类
2 个 $C_3$	属一类,	2 个 $S_6$	属一类
$C_2$	属一类,	$\sigma_h$	属一类
3 个 $C_2'$	属一类,	3 个 $\sigma_d$	属一类
3 个 $C_2''$	属一类,	3 个 $\sigma_v$	属一类

由于群的不可约表示的数目等于群元素类的数目, 所以掌握

群元素分类对寻找群的不可约表示,进而利用不可约表示来造波函数和分能级相当重要。

## 6.3 分子对称群

由上所述,分子对称群就是由分子的所有对称操作构成的点群。如果某分子的对称操作构成点群  $G$ ,就说该分子属于点群  $G$ 。关于  $C_1, C_2, C_{2v}, C_{3v}$  和  $D_{\infty h}$  群前已介绍,这里将对其他分子点群作以简要讨论,标志点群采用 Schoenflies 符号。

### 6.3.1 无轴群( $C_1, C_i$ 和 $C_2$ )

- 1)  $C_1$  群:若分子中没有任何对称元素,只有一个不动的  $E$  操作,则属于  $C_1$  群。如甲烷中的三个 H 分别被 F, Cl, Br 取代而呈  $\text{CHFCIBr}$  分子,就属于  $C_1$  群。

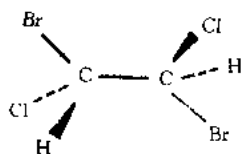


图 6-3  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$  分子构型

- 2)  $C_i$  群:若分子中只有对称中心,无其他对称元素,对称操作有  $E, i$ ,则属  $C_i$  群。如图 6-3 所示的  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$  分子就属于  $C_i$  群。

### 6.3.2 单轴群( $C_n, S_n, C_{nv}$ 和 $C_{nh}$ )

- 1)  $C_n$  群:若分子只有一个  $n$  重旋转轴,它就属于  $C_n$  群,群元素有  $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$ ,是  $n$  阶循环群,每个元素自成一类,共有  $n$  类。如  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (交错型)属  $C_2$  群,  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$  (既非交错型又非重叠型)属于  $C_3$  群等。

- 2)  $C_{nv}$  群:若分子有一个  $n$  重旋转轴和  $n$  个通过此轴的对称面,就属于  $C_{nv}$  群。群元素有  $2n$  个:

$$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\}$$

其分类随  $n$  为奇数或偶数面不同。当  $n$  为奇数时,  $E$  为一类;  $n$  个

$\sigma_v$  同属一类;  $C_n^p$  与  $C_n^{n-p}$  ( $p=1, 2, \dots, (n-1)/2$ ) 属于一类。这样  $C_m$  的群元素共分为  $1+(n-1)/2+1=(n+3)/2$  类。如  $C_{3v}$  有 3 类,  $C_{5v}$  有 4 类等。当  $n$  为偶数时,  $E$  和  $C_n^{n/2}$  各自成一类;  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n-1)}$  同属于一类;  $\sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(4)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$  属于一类;  $C_n^p$  和  $C_n^{n-p}$  ( $p=1, 2, \dots, (n-2)/2$ ) 属于一类。这样  $C_m$  共有  $1+1+1+1+(n-2)/2=n/2+3$  类。如  $C_{2v}$  有 4 类,  $C_{4v}$  有 5 类等。BrF<sub>5</sub> 分子属于  $C_{4v}$ 。

3)  $C_{nh}$  群: 若分子有一个  $n$  重旋转轴和一个垂直于旋转轴的对称面  $\sigma_h$ , 这样的分子属于  $C_{nh}$  群。它有  $2n$  个群元素, 即

$$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h C_n = S_n, \sigma_h C_n^2, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}\}$$

分为  $2n$  类。当  $n$  为奇数时,

$$\sigma_h C_n^2 = \sigma_h C_n^{n+2} = S_n^{n+2}, \quad \sigma_h C_n^{n-1} = \sigma_h C_n^{2n-1} = S_n^{2n-1}$$

当  $n$  为偶数时,  $\sigma_h C_n^{n/2} = \sigma_h C_2 = S_2 = i$ , 即存在对称中心。

$$\sigma_h C_n^2 = \sigma_h C_{n/2} = S_{n/2}, \quad \sigma_h C_n^{n-1} = S_n^{n-1}。$$

$C_{nh}$  群是  $C_n$  群和  $C_s (=C_{1h})$  群的直接乘积(直积), 即

$$C_{nh} = C_n \otimes C_s = \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\} \otimes \{E, \sigma_h\}$$

$C_{2h}$  分子较常见, 如反式平面构

型的  $H_2O_2$  和  $C_2H_2F_2$  分子。  $H_3BO_3$  分子(见图 6-4)属于  $C_{3h}$  群。

4)  $S_n$  群: 分子只有一个像转轴  $S_n$  时, 属于  $S_n$  群, 它也是循环群。

当  $n$  为偶数时, 有  $n$  个元素, 分为  $n$  类, 即  $\{E, S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}\}$ 。当  $n$  为奇数时,  $S_n$  群也就是  $C_{nh}$  群。因为  $n$

为奇数时,  $S_n^n = C_n^n \sigma_h^n = \sigma_h, S_n^{n+1} = S_n^n S_n = \sigma_h S_n = \sigma_h \sigma_h C_n = C_n$ , 即分子中必有  $C_n$  和  $\sigma_h$  面, 于是  $S_n$  群 =  $C_{nh}$  群。由于  $S_2 = C_i$ , 故  $S_n$  群主要指  $S_4, S_6$  等群。

图 6-5 示出 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯的构型(a), 它属于  $S_4$  群。椅式环己烷分子(b)属于  $S_6$  群。

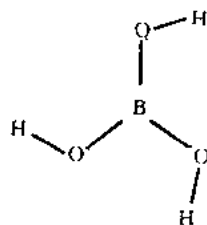
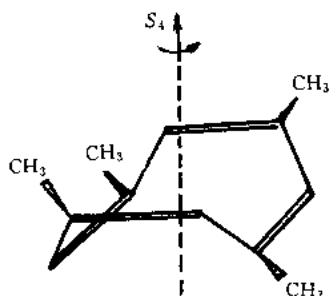
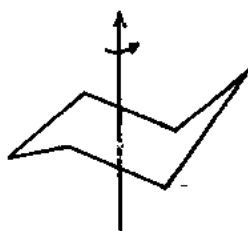


图 6-4  $H_3BO_3$  分子的构型



(a) 1,3,5,7-四甲基环辛四烯



(b) 椅式环己烷

图 6-5

### 6.3.3 双面群

1)  $D_n$  群: 若分子具有一个  $C_n$  轴和垂直于该轴的  $C_2$  轴, 就属于  $D_n$  双面群。由于  $C_n$  轴产生  $n$  个旋转操作, 加上  $n$  个  $C_2$  旋转操作, 共  $2n$  个对称操作, 故  $D_n: \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}\}$ 。当  $n$  为奇数时,  $n$  个  $C_2^{(k)}$  属于一类,  $n$  个  $C_n^k$  构成  $(n+1)/2$  类, 共  $(n+3)/2$  类; 当  $n$  为偶数时,  $C_2^{(1)}, C_2^{(3)}, \dots, C_2^{(n-1)}$  属于一类,  $C_2^{(2)}, C_2^{(4)}, \dots, C_2^{(n)}$  属于一类, 加上  $n$  个  $C_n^k$  属于  $n/2+1$  类, 共  $n/2+3$  类。

2)  $D_{nh}$  群: 若分子具有一个  $C_n$  轴、 $n$  个垂直于该轴的  $C_2$  轴和一个  $\sigma_h$  面, 该分子就属于  $D_{nh}$  群。 $\sigma_h$  与  $C_n^k$  乘积产生  $\sigma_h C_n = S_n, \sigma_h C_n^2, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}$ 。这与讨论  $C_{nh}$  群的情况相同。 $\sigma_h$  与  $C_2^{(k)}$  相乘产生  $n$  个  $\sigma_v^{(k)}$ 。这是因为  $\sigma_h \sigma_v^{(k)} = C_2^{(k)}$ , 两边左乘  $\sigma_h$ , 即  $\sigma_v^{(k)} = \sigma_h C_2^{(k)}$ 。于是  $D_{nh}$  的群元素为:  $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}, \sigma_h, \sigma_h C_n, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\}$ , 有  $4n$  个群元素。 $D_{nh}$  是  $D_n$  和  $C_{1h}(C_s)$  的直积, 即  $D_{nh} = D_n \otimes C_{1h} = \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}\} \otimes \{E, \sigma_h\}$ 。当  $n$  为奇数时,  $n$  个  $C_n^k$  构成  $(n+1)/2$  类,  $n$  个  $C_n^k \sigma_h$  也构成  $(n+1)/2$  类,  $n$  个  $C_2^{(k)}$  为一类,  $n$  个  $\sigma_v^{(k)}$  也为一类, 共  $n+3$  类。当  $n$  为偶数时,  $n$  个  $C_n^k$  分为  $n/2+1$  类,  $n$  个  $C_n^k \sigma_h$

也分成  $n/2+1$  类,  $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n-1)}$  为一类,  $C_2^{(2)}, C_2^{(4)}, \dots, C_2^{(n)}$  为一类,  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(3)}, \dots, \sigma_v^{(n-1)}$  为一类,  $\sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(4)}, \dots, \sigma_v^{(n)}$  为一类, 共有  $n+6$  类。

分子属  $D_{nh}$  的较多, 如平面型乙烯分子属  $D_{2h}$ , 平面三角形的  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$  属于  $D_{3h}$ , 平面正方形的  $\text{PtCl}_4^{2-}$  和  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$ , 平面正五边形的  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  属于  $D_{5h}$ , 和前述的苯分子属于  $D_{6h}$  等。

3)  $D_{nd}$  群: 若分子具有一个  $C_n$  轴、垂直于  $C_n$  轴的  $n$  个  $C_2$  轴, 并有  $n$  个通过  $C_n$  轴且平分相邻  $C_2$  轴之间夹角的  $\sigma_d$  面, 故分子属于  $D_{nd}$  群。有  $4n$  个群元素:  $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}, \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \dots, \sigma_d^{(n)}, S_{2n}, S_{2n}^3, \dots, S_{2n}^{2n-1}\}$ 。这里  $n$  个像转轴操作的产生可以这样来理解: 由于有  $C_2$  轴存在, 它可以看成是两个相互垂直面的连续反映的结果, 即  $C_2 = \sigma_h \sigma_v$ 。于是,  $C_2^{(1)}$  与  $\sigma_d^{(1)}$  作用产生:  $C_2^{(1)} \sigma_d^{(1)} = \sigma_h \sigma_v^{(1)} \sigma_d^{(1)} = \sigma_h C_{2n} = S_{2n}$ 。同样,  $C_2^{(1)} \sigma_d^{(2)} = \sigma_h \sigma_v^{(1)} \sigma_d^{(2)} = \sigma_h C_{2n}^3 = S_{2n}^3, \dots, C_2^{(1)} \sigma_d^{(n)} = \sigma_h \sigma_v^{(1)} \sigma_d^{(n)} = \sigma_h C_{2n}^{2n-1} = S_{2n}^{2n-1}$ 。当  $n$  为奇数时,  $\{E\}$  为一类,  $C_n$  是双向轴,  $\{C_n^k, C_n^{n-k}\}$  分为一类, 有  $\frac{n-1}{2}$  类,  $\{C_2^{(k)}\}$  为一类,  $\{\sigma_d^{(k)}\}$  为一类,  $\{S_{2n}^k, S_{2n}^{2n-k}\}$ ,

$k=1, 3, \dots, n-2$ , 有  $\frac{n-1}{2}$  类,

$S_{2n}^n = C_{2n}^n \sigma_h = C_2 \sigma_h = i$ , 故  $i$  为一类, 这样共有  $n+3$  类。当  $n$  为偶数时, 群元素也分为  $n+3$  类。正

交错的乙烷分子属于  $D_{3d}$ ,  $\text{S}_8$  分子(图 6-6)属于  $D_{4d}$  群等。

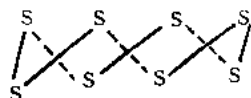


图 6-6  $\text{S}_8$  分子构型

### 6.3.4 有多个高次轴的群

由于正多面体(有时称为 platonic solids)具有垂直于这种高次轴的表面, 所以一些等价相交高次轴的群可以借多面体表示。正多面体有 5 种: ① 具有 4 个正三角形的四面体; ② 具有 6 个正方形面的立方体; ③ 具有 8 个正三角形面的八面体; ④ 具有 12 个正五边形面的十二面体; ⑤ 具有 20 个正三角形面的二十面体。因

为八面体与立方体具有相同的对称性,二十面体和十二面体具有相同的对称性。所以上述5种只需研究3种platonic体,即可找到 $T_d$ ,  $O_h$ 和 $I_h$ 三个点群,进而推知 $T$ ,  $T_h$ ,  $O$ 和 $I$ 群。

1)  $T_d$ 群:由正四面体的对称操作所构成的群称为 $T_d$ 群,又

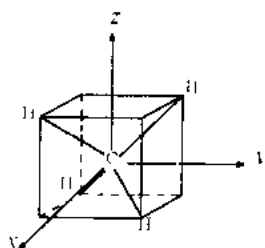


图 6-7  $\text{CH}_4$  分子构型

称为正四面体群。 $\text{CH}_4$ 分子就属于此群(图 6-7)。与 $x, y, z$ 轴重合有三个 $S_4$ 轴,其中每个都生成操作 $S_4, S_4^2=C_2$ 和 $S_4^3$ ;与 $x, y, z$ 轴重合有3个 $C_2$ 轴,每个产生一个 $C_2$ 操作,但这些已由 $S_4$ 所生成;通过一个H原子和C原子有一个 $C_3$ 轴,有 $C_3, C_3^2$ 操作,这样有4个 $C_3$ 轴,8个对称操作;有6

个平分 $C_2$ 轴的对称面 $\sigma_d$ 。所以 $T_d$ 群有24个群元素,分为5类,即 $\{E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d\}$ 。

$T$ 群是 $T_d$ 群的子群。由于 $T$ 群中,不存在 $\sigma_d$ ,使 $C_3$ 和 $C_3^2$ 不属于同一类,分为两类。这样 $T$ 群的12个群元素分为4类,即 $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\}$ 。

$T_h$ 群:在 $T$ 群上增加垂直于二次轴的 $\sigma_h$ 面。若3个 $C_2$ 轴选作 $x, y, z$ 轴,则 $\sigma_h^{(1)}, \sigma_h^{(2)}$ 和 $\sigma_h^{(3)}$ 就是 $yz, zx$ 和 $xy$ 平面。垂直于 $C_2$ 轴有 $\sigma_h$ 面,相当于增加了对称中心,因此

$$T_h = T \otimes C_i = \{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\} \otimes \{E, i\}$$

由于 $Ei=i, C_3i=C_3C_2\sigma_h=C_6^5\sigma_h=S_6^5, C_3^2i=C_3^2C_2\sigma_h=C_6\sigma_h=S_6$ ,  $C_2i=\sigma_h$ 。 $T_h$ 有24个群元素,分为8类,即 $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h\}$ 。在分子结构的研究中,很少用到 $T$ 和 $T_h$ 群。

2)  $O_h$ 群:由正八面体(或立方体)的对称操作组成 $O_h$ 群,故该群又称做正八面体(或立方体)群。通过一对相对的顶点,有1个 $S_4$ 轴,可生成 $S_4, C_2, S_4^3$ 操作。共有3个 $S_4$ 轴,可生成9个操作;有3个与 $S_4$ 轴共线的 $C_2$ 轴,已在 $S_4$ 操作中计算;3个与 $S_4$ 和 $C_2$

共线的  $C_4$  轴, 每个有  $C_4$  和  $C_4^3$  两个新操作, 共 6 个; 6 个平分相对棱边的  $C_2'$  轴, 每个产生一个操作; 通过一对相对的三角形表面的中心有一个  $S_6$  轴, 有  $S_6, C_3, i, C_3^2, S_6^5$  操作, 对称中心自成一类,  $C_3$  轴与  $S_6$  轴共线, 4 个  $S_6$  轴有 16 个操作; 有 3 个  $\sigma_h$  面, 生成 3 个反映操作; 通过两个顶点并平分相对的棱边有一个  $\sigma_d$ , 6 个

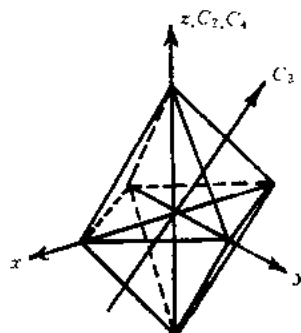


图 6-8 正八面体

$\sigma_d$  生成 6 个操作。这样  $O_h$  有 48 个群元素, 分为 10 类。即  $\{E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2' (=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d\}$ 。凡是具有正八面体构型的分子, 如  $SF_6, VF_6, [Fe(CN)_6]^{3-}, [PtCl_6]^{2-}$  等均属  $O_h$  群。

$O$  群: 若从  $O_h$  群中除去反映, 以及反映与转动的所有乘积, 则得到一个只包含转动操作的  $O$  群。 $O$  群有 24 个群元素, 分为 5 类:  $\{E, 6C_4, 3C_2' (=C_4^2), 8C_3, 6C_2\}$ 。属  $O$  群的分子很少见到。

3)  $I_h$  群: 正十二面体(或正二十面体)的对称操作, 构成  $I_h$  群, 又称为十二面体(或二十面体)群。它有 120 个群元素, 分为 10 类, 即  $\{E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma\}$ 。

$[B_{12}H_{12}]^{2-}$  离子属于  $I_h$  群。1985 年, Kroto 等人发现了纯碳组成笼状结构的  $C_{60}$  分子。 $C_{60}$  是由 12 个五元环和 20 个六元环所围成, 具有很高的对称性, 属于  $I_h$  群, 见图 6-9。最近, 唐敖庆等指出  $B_{32}$  具有  $I_h$  对称性, 当 2 个碳原子对位取代为  $C_2B_{30}$  分子时, 计算表明, 对称性由  $I_h$  降低到  $D_{2d}$ ,

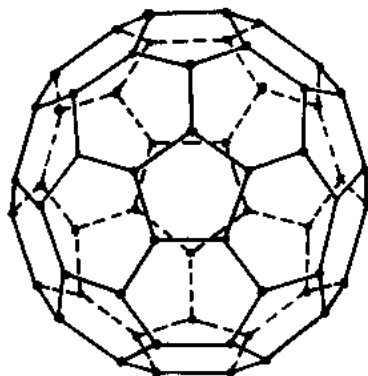


图 6-9  $C_{60}$  的结构

但  $C_{2v}$  比  $B_{3v}$  的热稳定性高。

### 6.3.5 分子对称群判别和 $O_h$ 群及其子群

由上述讨论, 判别分子对称群可归纳为下列系统:

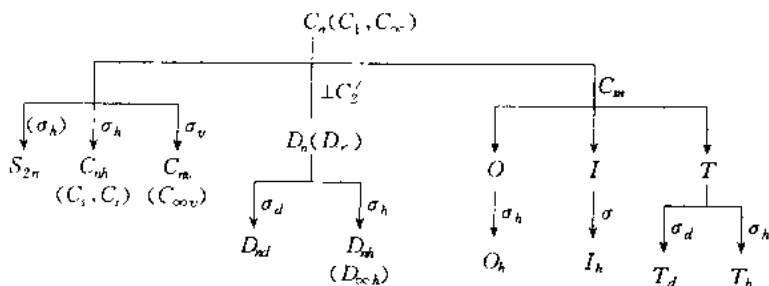


图 6-10 给出了  $O_h$  群及其子群, 其阶数标记在图左边。

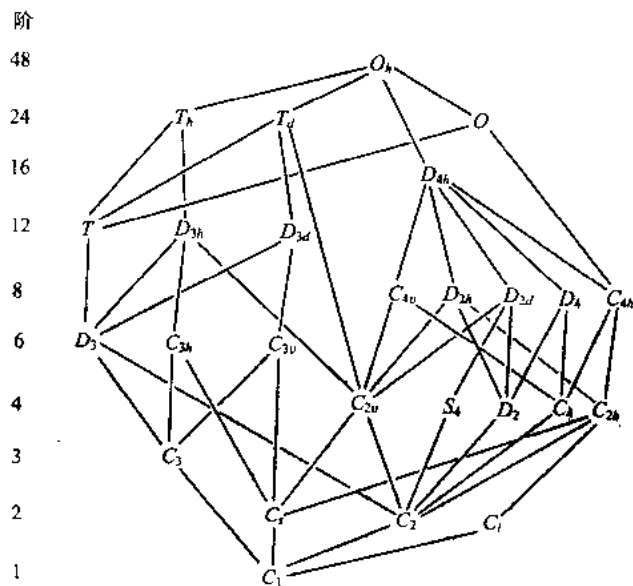


图 6-10  $O_h$  群及其子群

## 6.4 几个点群的表示

当应用群论来解决化学问题时,群的表示是一个桥梁。这里先介绍群的同态与同构,然后构造几个点群的表示。

### 6.4.1 群的同构与同态

如果  $G: \{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$  与群  $G': \{E, B_1, B_2, \dots, B_n\}$  的元素存在下列对应关系:  $A_1 \leftrightarrow B_1, A_2 \leftrightarrow B_2, \dots, A_n \leftrightarrow B_n$ , 则称  $G$  和  $G'$  同构。

如果  $G: \{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$  与群  $G': \{E, B_1, B_2, \dots, B_m\}$ , 当  $n > m$ ,  $G'$  中的一个元素对应  $G$  中几个元素, 它们的运算也是对应的, 称  $G$  与  $G'$  同态。

例如  $G$  为  $C_{3v}: \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$  与  $G'$  为  $C_i: \{E, i\}$ , 若将  $C_{3v}$  群的  $E, C_3, C_3^2$  与  $C_i$  群中的  $E$  对应, 将  $C_{3v}$  群的  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  与  $C_i$  群中的  $i$  对应, 可验证乘积运算对应的关系也满足。即指

1)  $E, C_3, C_3^2$  中任何两个相乘, 还是  $E, C_3, C_3^2$  中的一个, 与  $EE=E$  相对应;

2)  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  中任何两个相乘, 是  $E, C_3, C_3^2$  中的一个, 与  $ii=E$  相对应;

3)  $E, C_3, C_3^2$  中任何一个和  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  中任何一个相乘 (且不管次序), 是  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  中的一个, 与  $Ei=iE=i$  对应。

所以  $C_{3v}$  群与  $C_i$  群同态。

当两群的阶数相同时, 同态群就变成了同构群。同构群的群元素和组合规律可能不同, 但必定具有相同结构的群表。如  $C_{3v}$  和  $D_3$  是同构群。

### 6.4.2 群表示的定义

如果群  $G: \{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$  与矩阵群  $G': \{E, B_1, B_2, \dots, B_n\}$

同态, 则矩阵群是群  $G$  的一个表示。

例 1 群  $G: \{E\}$  的表示是单位矩阵, 一维群的单位矩阵是 1, 二维矩阵是  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 。

例 2  $G: \{E, i\}$  的表示

群  $\{E, i\}$  是 Able 群, 有两类, 不可约表示应有两个。因为  $E=1, i^2=E=1$ , 所以  $i=\pm 1$ , 因此两个不可约表示列在  $C_i$  群表中, 用  $A$  表示, 下标用  $g, u$ , 后文统一解释。

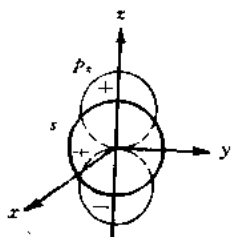


图 6-11  $s, p_z$  函数的角度分布图

设在坐标原点有中心原子的  $s, p_z$  函数(图 6-11)。并设它们都与  $\{E, i\}$  群有相同的变换性质, 那么这两个函数到底属于群的哪一种表示? 或者说这两个函数是属于哪一个表示的基函数呢? 只要把群元素作用到函数上看看它们的变化就知道了。

$$s = R(r), \quad Es = s, \quad is = s$$

所以  $s$  函数应是  $A_g$  表示的基函数, 或者说属于  $A_g$  不可约表示。

$$p_z = R(r) \cos \theta = R(r) \frac{z}{r} \sim R(r) z$$

$$Ep_z = p_z, \quad ip_z = R(r)(-z) = -p_z$$

所以  $p_z$  函数属于  $A_u$  不可约表示。同理, 中心原子的  $p_x, p_y$  函数也应属于  $A_u$ 。即

$C_i$	$E$	$i$	中心原子
$A_g$	1	1	$s$
$A_u$	1	-1	$p_x, p_y, p_z$

这样把群表示和函数性质联系起来, 群表示的意义也就清楚了。

### 例3 $C_{3v}$ 的表示

$$C_{3v}: \{E, C_3, C_3^2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}\}$$

如果我们选用  $z$  为基, 由于在  $C_{3v}$  所有群元素作用下,  $z$  都不变, 这样立刻就得到  $C_{3v}$  的一个不可约表示  $A_1$ :

$$\begin{array}{ccccccc} C_{3v}: & E & C_3 & C_3^2 & \sigma_v^{(1)} & \sigma_v^{(2)} & \sigma_v^{(3)} & \text{基} \\ A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & z \end{array}$$

$A_1: \{1, 1, 1, 1, 1, 1\}$  确实满足群的 4 个条件, 而且和  $C_{3v}$  同态 (从它们的乘积可得到证明)。

由于基不同, 同一个操作的表示可以不同。现选  $R_z$ , 它表示绕  $z$  轴逆时针方向转动。在  $E, C_3, C_3^2$  操作下, 转动方向不变, 所以对应的是 1, 1, 1; 而在镜面的作用下, 原来的逆时针方向变成了顺时针方向, 所以  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  对应的是 -1, -1, -1。即

$$\begin{array}{ccccccc} C_{3v}: & E & C_3 & C_3^2 & \sigma_v^{(1)} & \sigma_v^{(2)} & \sigma_v^{(3)} & \text{基} \\ A_2 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & R_z \end{array}$$

$A_2$  也满足群的 4 个条件, 且和  $C_{3v}$  同态。

$A_1$  和  $A_2$  也可以利用  $C_{3v}$  和  $C_3$  同态的关系:

$$E, C_3, C_3^2 \leftrightarrow 1; \quad \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)} \leftrightarrow -1$$

很快地写出它们的特征标。

如果现在以  $(x, y)$  为基, 用 6.1 节的讨论, 当  $z$  不变时, 由式 (6-7),

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

所以

$$C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

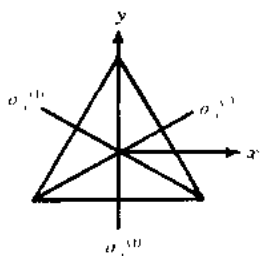


图 6-12  $C_{3v}$  群的对称面

$$\text{同理, } C_3^2 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

由图 6-12 所示, 设  $\sigma_v^{(1)}$  是  $\sigma_{yz}$ , 则

$$\sigma_v^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

根据  $C_{3v}$  群的乘法表和  $C_3, \sigma_v^{(1)}$  的矩阵表示, 有

$$\begin{aligned} \sigma_v^{(2)} &= \sigma_v^{(1)} C_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ \sigma_v^{(3)} &= C_3 \sigma_v^{(1)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

当然, 恒等操作  $E$  是一个二维的单位矩阵。因此,

$$\begin{array}{ccccc} C_{3v}: & E & C_3 & C_3^2 & \\ E & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & \\ \sigma_v^{(1)} & & \sigma_v^{(2)} & \sigma_v^{(3)} & \text{基} \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} (x, y)$$

矩阵主对角元素之和称为迹, 所以二维表示的特征标依次写为

2, -1, -1, 0, 0, 0。由于  $C_3, C_3^2$  是一类, 它们的迹是 -1;  $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$  是一类, 它们的迹为 0, 说明同类元素具有相同的迹, 即相同的特征标。综上所述, 我们可以将  $C_{3v}$  的特征标列于下表:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	基
$A_1$	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y)$

左上角是群的 Schoenflies 符号。表中看出  $C_{3v}$  的群元素是 3 类, 有 3 个不可约表示。

在这里我们采用 Mulliken 符号; 即用  $A$  或  $B$  代表一维表示, 用  $E$  代表二维表示, 用  $T$  代表三维表示 (点群中不可表示最高维数是 3 维); 对旋转轴  $C_n$  对称的一维表示 (即  $\chi(C_n) = 1$ ) 用  $A$  标记, 反对称的 (即  $\chi(C_n) = -1$ ) 一维表示用  $B$  标记,  $A$  的下标 1 和 2 分别表示对于垂直于  $C_n$  的  $C_2$  或  $\sigma_v$  是对称的还是反对称的 (这里  $A_1$  表示对于垂直  $C_3$  轴的  $\sigma_v$  是对称的,  $A_2$  是反对称的), 对于  $B_1, B_2$  也是同样的含义; 如果分子有对称中心  $i$ , 当反演操作的特征标是 +1 时使用下脚标  $g$  (德文 gerade, 偶数), 是 -1 时使用下标  $u$  (ungerade, 非偶数); 当分子有  $\sigma_h$  时, “一撇” 表示对  $\sigma_h$  是对称的, “二撇” 表示对  $\sigma_h$  是反对称的。

#### 例 4 循环群的表示

循环群是 Abel 群, 它的  $n$  个元素, 每个都自成一类。因此, 必有  $n$  个一维不可约表示。如  $C_n$  群:  $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$  是一个循环群。设  $C_n$  对应  $e^{i\varphi}$ , 因  $e^{i2\pi} = 1$ , 而  $E = C_n^n = e^{in\varphi} = 1$ , 所以

$$\varphi = \frac{2p\pi}{n} \quad (p=0, 1, 2, \dots, n-1)$$

现以  $C_3$  为例加以讨论。  $n=3, p=0, 1, 2$ , 有

	$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$p=0$	$D_1$	1	1	1
$p=1$	$D_2$	1	$e^{i2\pi/3} = \epsilon$	$(e^{i2\pi/3})^2 = \epsilon^*$
$p=2$	$D_3$	1	$e^{i4\pi/3} = \epsilon^*$	$(e^{i4\pi/3})^2 = \epsilon$

$C_3$  群的特征标表

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	
$A$	1	1	1	$z$
$E$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{matrix} (x, y) & x+iy \\ & x-iy \end{matrix}$

左表中如令  $\epsilon = e^{i2\pi/3}$ , 则  $e^{i4\pi/3} = e^{i2\pi} e^{-i2\pi/3} = e^{-i2\pi/3} = \epsilon^*$ 。这样,  $C_3$  群的特征标可写成上面表的形式。其中  $E$  由两个一维表示按群元素相加得到, 即  $E: 1+1=2, C_3: \epsilon+\epsilon^*=-1, C_3^2: \epsilon^*+\epsilon=-1$ 。它正好是以  $(x, y)$  为基的二维表示。

按此方法可以推广到  $C_n$  群。

化学上重要对称群的特征标表列于附录 2 中。

## 6.5 群表示的一般理论

群表示理论是群论的核心部分。下面列出 9 条定理, 以使大家有个全面的了解, 其证明留待读者思考。

**定理 1** 任意一个具有非零行列式的矩阵表示  $D$  能够通过相似变换变成酉矩阵的表示  $\Gamma$ , 即

$$S^{-1}DS = \Gamma$$

此定理告诉我们, 群的表示可以用酉矩阵表示。

**定理 2** 如果同一群的两个任意表示:  $A_1, A_2, \dots, A_h$  和  $B_1,$

$B_2, \dots, B_h$  是酉矩阵并且是等价的:

$$N^{-1}A_iN=B_i, \quad i=1,2,\dots,h$$

那么,  $A_i$  表示也可以通过酉变换变成  $B_i$  表示, 即

$$U^{-1}A_iU=B_i$$

此定理告诉我们, 两个酉矩阵的表示若是等价的, 可以用酉变换使其中一个表示变成另一个表示。

**定理 3** 与一个不可约表示的所有矩阵相对易的矩阵是一个常数矩阵。即

$$A\Gamma(R)=\Gamma(R)A'$$

对所有操作  $R$ ,  $\Gamma(R)$  是不可对易的, 那么,  $A=\lambda E$ , 其中  $\lambda$  是一个常数, 即

$$A=\begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

**定理 4** 如果对某一个群, 有两个不同的不可约表示  $\Gamma^{(1)}$  和  $\Gamma^{(2)}$ , 分别以维数  $l_1$  和  $l_2$  的矩阵

$$\Gamma^{(1)}(A_1), \Gamma^{(1)}(A_2), \dots, \Gamma^{(1)}(A_h)$$

和

$$\Gamma^{(2)}(A_1), \Gamma^{(2)}(A_2), \dots, \Gamma^{(2)}(A_h)$$

表示。同时, 如果存在一个具有  $l_2$  行  $l_1$  列矩阵  $N$ , 有

$$N\Gamma^{(1)}(A_k)=\Gamma^{(2)}(A_k)N, \quad k=1,2,\dots,h$$

- 1) 对于  $l_1=l_2$  的矩阵  $N$  不是零矩阵就是非零行列式的矩阵。
- 2) 对于  $l_1 \neq l_2$ , 这个矩阵是零矩阵。

应用定理 3、定理 4 可以证明广义正交定理。

**定理 5** 广义正交定理表述如下:

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\mu\alpha}^* \Gamma^{(j')}(R)_{\mu'\alpha'} = \frac{h}{\sqrt{l_j l_{j'}}} \delta_{j j'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (6-13)$$

其中  $h$  表示群的阶,  $l_j$  和  $l_{j'}$  分别表示第  $j$  和第  $j'$  个不可约表示的维数, 它是该表示中每个矩阵的阶。群中各种操作由  $R$  表示。在第  $j$  个不可约表示中, 与操作  $R$  对应的矩阵第  $\mu$  行、第  $\nu$  列的元素为  $\Gamma^{(j)}(R)_{\mu\nu}$ 。若含复数, 等式左端的一个因子必须取复共轭。

广义正交定理的表达式意味着在一组不可约表示矩阵中, 任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元, 它的行为和  $h$  维空间中矢量分量相同, 所有这些矢量都相互正交, 并且都归一化为它们的长度平方, 即等于  $h/l_j$ 。假若把上式分成三个更简单的等式, 其含义将会更加明确。即

$$\begin{aligned} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\mu\nu}^* \Gamma^{(j')}(R)_{\mu'\nu'} &= 0, \quad \text{当 } j \neq j' \\ \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\mu\nu}^* \Gamma^{(j)}(R)_{\mu'\nu'} &= 0, \quad \text{当 } \mu \neq \mu' \text{ 或 } \nu \neq \nu', \\ &\text{或同时 } \mu \neq \mu', \nu \neq \nu' \\ \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\mu\nu}^* \Gamma^{(j)}(R)_{\mu\nu} &= \frac{h}{l_j} \end{aligned}$$

因此, 选自不同表示矩阵的不同矢量, 它们是正交的。若矢量选自同一表示, 但来源不同组的矩阵元, 则它们是正交的。最后, 在同一不可约表示中, 行、列也相同的矩阵元所表示的任一这种矢量的长度平方等于  $h/l_j$ 。

**定理 6** 群的不等价不可约表示维数的平方和等于群中元素的数目。即一个  $h$  个元素的群的第  $i$  个不可约表示  $D_i$  的维数是  $l_i$ , 则

$$\sum_i l_i^2 = h \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

例如:  $C_{3v}$  群有  $A_1, A_2, E$  三个不可约表示, 维数分别为 1, 1, 2, 其平方和为:  $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ , 即等于  $C_{3v}$  群的群元素的数目。

**定理 7** 设群  $G$  包含  $h$  个元素, 第  $j$  个不可约表示中  $R$  元素的特征标用  $\chi^{(j)}(R)$  标记, 则这些不可约表示特征标之间满足下列正交归一化关系式:

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi^{(j)}(R)^* \chi^{(j')}(R) = \delta_{jj'}$$

例如:若  $j$  和  $j'$  分别是  $C_{3v}$  中的  $A_1, A_2$  不可约表示, 则

$$\frac{1}{6} \{1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 1 \times (-1)\} = 0$$

说明其正交; 若  $j$  和  $j'$  都是  $C_{3v}$  群的  $A_1$  不可约表示, 则

$$\frac{1}{6} \{1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1\} = 1$$

说明其归一。

**定理 8** 群的不等价不可约表示的个数等于群元素类的数目。

例如:  $C_{3v}$  中群元素分为 3 类, 不可约表示有 3 个, 其数目是相等的。

**定理 9** 表示的约化

由于群的任意可约表示和不可约表示之间的关系对于分子问题的实际应用十分重要, 为此需导出它们之间的关系。我们知道, 对于任意可约表示, 可能找到某个相似变换, 把每个矩阵都约化成由沿对角线的一些方块所组成的矩阵, 每个方块都属于群的不可约表示。我们还知道, 对于任何相似变换, 矩阵的特征标是不变的。因此可以写成

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi^{(j)}(R)$$

其中  $\chi(R)$  是与操作  $R$  相对应的可约表示矩阵的特征标,  $a_j$  代表当可约表示完全被必要的相似变换约化时, 组成第  $j$  个不可约表示的方块沿对角线出现的次数。若用  $\chi^{(i)}(R)$  去乘上式的两端, 然后对两端所有操作求和, 即

$$\begin{aligned} \sum_R \chi(R) \chi^{(i)}(R) &= \sum_R \sum_j a_j \chi^{(j)}(R) \chi^{(i)}(R) \\ &= \sum_j \sum_R a_j \chi^{(j)}(R) \chi^{(i)}(R) \end{aligned}$$

将定理 7 中式子的两端乘以  $h$ , 并代入上式, 得

$$\sum_R \chi(R) \chi^{(i)}(R) = \sum_j a_j h \delta_{ij} = a_i h$$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(i)}(R) \quad (6-14)$$

因此只要我们知道每个表示的特征标,就易于决定第  $i$  个不可约表示在可约表示中出现的次数。

## 6.6 群表示理论代数

**定理 1**  $\Gamma^{(j)}(R)$  是群  $G \equiv \{E, A_2, \dots, A_h\}$  的一个不可约酉表示,

$$\begin{aligned} & R(f_1^{(j)}, \dots, f_{l_j}^{(j)}) \\ &= (f_1^{(j)}, \dots, f_{l_j}^{(j)}) \begin{bmatrix} \Gamma^{(j)}(R)_{11} & \dots & \Gamma^{(j)}(R)_{1l_j} \\ \vdots & & \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{l_j 1} & \dots & \Gamma^{(j)}(R)_{l_j l_j} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

于是

$$f_\lambda^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}^* R f_\mu^{(j)}, \quad \lambda = 1, 2, \dots, l_j$$

若令  $\hat{P}_\mu^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}^* R$ , 则上式可写为

$$f_\lambda^{(j)} = \hat{P}_{\lambda\mu}^{(j)} f_\mu^{(j)}$$

$$\text{证} \quad \hat{R} f_\mu^{(j)} = \sum_{\lambda=1}^{l_j} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)}, \quad \mu = 1, 2, \dots, l_j$$

将上式两端同乘以  $\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu'}^*$ , 并对所有操作  $R$  求和:

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu'}^* R f_\mu^{(j)} = \sum_R \sum_{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu'}^* \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)}$$

这里  $f_\lambda^{(j)}$  是与  $R$  无关的函数, 因此上式右端可写成

$$\sum_{\lambda} f_\lambda^{(j)} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu'}^* \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}$$

的形式, 再应用广义正交定理, 上式可简化为

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu'}^* R f_\mu^{(j)} = \frac{h}{l_j} f_{\lambda'}^{(j)} \delta_{j j'} \delta_{\mu \mu'}$$

利用  $\delta_{jj'}$  和  $\delta_{\mu\mu'}$ , 去掉  $\lambda'$  上的一撇,

$$f_{\lambda}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}^* R f_{\mu}^{(j)}$$

令

$$\hat{P}_{\lambda\mu}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}^* R \quad (6-15)$$

有

$$f_{\lambda}^{(j)} = \hat{P}_{\lambda\mu}^{(j)} f_{\mu}^{(j)} \quad (6-16)$$

其中,  $\hat{P}_{\lambda\mu}^{(j)}$  为投影算符, 它意味着把函数  $f_{\lambda}^{(j)}$  从函数  $f_{\mu}^{(j)}$  中投影出来。

**定理 2** 如果我们取一个任意函数  $f$ , 且

$$f_{\mu} = \hat{P}_{\mu\mu}^{(j)} f, \quad \mu = 1, 2, \dots, l_j$$

于是

$$R f_{\mu} = \sum_{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_{\lambda} \quad (6-17)$$

**定理 3**

$$(i) \text{ 对角元投影算符 } \hat{P}_{\mu\mu}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R [\Gamma^{(j)}(R)]_{\mu\mu}^* R \quad (6-18)$$

$$(ii) \text{ 幂等性 } \hat{P}_{\mu\mu}^{(j)} \hat{P}_{\mu\mu}^{(j)} = \hat{P}_{\mu\mu}^{(j)} \quad (6-19)$$

$$(iii) \text{ 特征标投影算符 } \hat{P}^{(j)} = \frac{l_j}{h} \sum_R [\chi^{(j)}(R)]^* R \quad (6-20)$$

**定理 4** 两个不等价的不可约表示的基是正交的; 对同一不可约表示, 不同行的基也是正交的; 相同不可约表示, 其相同行的基是归一的。即

$$(f_k^{(j)}, f_{k'}^{(j')}) = \frac{1}{l_j} \delta_{jj'} \delta_{kk'} \sum_a (f_a^{(j)}, f_a^{(j')}) \quad (6-21)$$

**定理 5** 如果一个算符与群  $G$  的所有群元素对易, 即

$$R\hat{S} = \hat{S}R, \quad R \in G$$

则

$$(f_k^{(j)}, S g_{k'}^{(j')}) = \delta_{jj'} \delta_{kk'} \frac{1}{l_j} \sum_a (f_a^{(j)}, \hat{S} g_a^{(j')}) \quad (6-22)$$

## 6.7 表示与本征函数

### 6.7.1 波函数可作为不可约表示的基

对于任意物理体系的定态 Schrödinger 方程是

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

这个体系中的粒子是电子和原子核,若对于体系完成一个对称操作,使两个或更多粒子交换,Hamilton 量不变。一个对称操作把体系变到等价构型中,按定义,它在物理上不能和原始的构型相区别。因而,在完成对称操作前后,体系的能量显然必须相同。于是,我们说任意对称操作和 Hamilton 算符可交换,可写成

$$R\hat{H} = \hat{H}R$$

在上式两端右乘  $R^{-1}$  得到

$$R\hat{H}R^{-1} = \hat{H}$$

即体系 Hamilton 算符在  $R$  作用下保持不变。

若群  $G\{R\}$  中  $R$  作用在  $\hat{H}$  上满足

$$R\hat{H}R^{-1} = \hat{H}, \quad R\hat{H} = \hat{H}R$$

则称群  $G$  为 Schrödinger 群。因为  $R\hat{H} = \hat{H}R$ , 所以

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

这就是说,若  $\psi$  是  $\hat{H}$  的一个本征函数,则  $R\psi$  也是  $\hat{H}$  的一个本征函数。

下面我们分两种情况加以讨论。

#### 1) 非简并态

若波函数  $\psi_i$  是属于本征值  $E_i$ , 且非简并的, 则

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$$

由上面讨论知道,  $R\psi_i$  也是  $E_i$  的本征函数, 而  $\psi_i$  本身是归一化的, 为了使  $R\psi_i$  也归一化, 必须要求

$$R\psi_i = \pm \psi_i$$

可见  $R$  的一个表示  $\Gamma_i(R)$  满足

$$\Gamma_i(R) = \pm 1 \quad (6-23)$$

因此,把群中的每一个对称操作  $R$ ,作用到属于非简并本征值的本征函数  $\psi_i$ ,可生成一个群表示,其中每个矩阵  $\Gamma_i(R)$  都等于  $\pm 1$ ,因为表示是一维的,它显然是不可约的,而  $\psi_i$  就是 Schrödinger 群的一维不可约表示的基向量。

## 2) 简并态

若有  $k$  个本征函数给出一个本征值  $E_i$ ,则有

$$\hat{H}\psi_{i1} = E_i\psi_{i1}, \hat{H}\psi_{i2} = E_i\psi_{i2}, \cdots, \hat{H}\psi_{ij} = E_i\psi_{ij}, \cdots, \hat{H}\psi_{ik} = E_i\psi_{ik}$$

这是  $k$  重简并的波情况。我们知道,不仅原来的一组本征函数是波动方程的正确解,而且它们的任意线性组合也是一组属于同一本征值的解。即

$$\hat{H} \sum_{j=1}^k a_{ij} \psi_{ij} = E_i \sum_{j=1}^k a_{ij} \psi_{ij}$$

若用群元素  $R$  作用到  $R\psi_{il}$  上,有

$$\hat{H}R\psi_{il} = E_i R\psi_{il}$$

$R\psi_{il}$  也是  $E_i$  的一个本征函数,且一般是  $\psi_{ij}$  的线性组合,即

$$R\psi_{il} = \sum_{j=1}^k r_{jl} \psi_{ij}$$

对于另一操作  $S$ ,类似地有

$$S\psi_{ij} = \sum_{m=1}^k s_{mj} \psi_{im}$$

因为  $S, R \in G$ ,则定有一个元素  $T = SR$ ,它们相应的算符作用于  $\psi_{il}$ ,有

$$T\psi_{il} = \sum_{m=1}^k t_{ml} \psi_{im}$$

$$T\psi_{il} = SR\psi_{il} = \sum_{j=1}^k S r_{jl} \psi_{ij} = \sum_{j,m=1}^k s_{mj} r_{jl} \psi_{im}$$

比较上述两式,得

$$t_{ml} = \sum_{j=1}^k s_{mj} r_{jl} \quad (6-21)$$

这恰好给出矩阵  $T$  作为矩阵  $S$  和  $R$  乘积的矩阵元表达式。因此，描述与  $k$  重简并本征值相对应的一组  $k$  个本征函数的变换矩阵，是群的一个  $k$  维表示，而且，这个表示是不可约的。这  $k$  个简并的波函数，就相当于这个  $k$  维不可约表示的基矢量。

为了清楚地说明这一点，我们来考虑属于  $C_{3v}$  群  $\text{NH}_3$  中  $\text{N}$  原子的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道。它们的波函数为

$$p_x = R \sin \theta \cos \varphi$$

$$p_y = R \sin \theta \sin \varphi$$

在  $E$  的作用下， $p_x, p_y$  不变，故  $E$  的表示矩阵为二维单位矩阵，特征标为 2。

选  $C_3$  轴与  $z$  轴同向，由于  $p_x, p_y$  分别与  $x, y$  的角函数相同，所以  $C_3$  作用于  $p_x, p_y$  与  $C_3$  作用于  $x, y$  的结果相同，即

$$C_3 \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix}$$

于是， $\chi(C_3) = -1$ 。

当  $\sigma_v$  作用于  $p_x, p_y$  时，分别有

$$\sigma_v p_x = R \sin \theta \cos(-\varphi) = p_x$$

$$\sigma_v p_y = R \sin \theta \sin(-\varphi) = -p_y$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix}$$

所以， $\chi(\sigma_v) = 0$ 。

与前述的  $C_{3v}$  的特征标表对照，可看出  $\text{NH}_3$  分子中  $\text{N}$  原子的  $p_x, p_y$  是属于  $C_{3v}$  的二维不可约表示  $E$  的，也就是说  $p_x, p_y$  是不可约表示  $E$  的基向量。

### 6.7.2 直积表示和分子积分

多电子体系的状态函数,常常可写成单电子波函数的乘积:

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_i \psi_j \cdots$$

这时不仅要知道  $\psi_i$  属于分子点群的哪个不可约表示,而且还要知道  $\psi_i \psi_j$  (甚至多个单电子波函数的乘积)属于哪个不可约表示。

另外,在处理量子化学问题时,涉及一些积分。如

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau, \quad H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau, \quad \Omega_{ij} = \int \psi_i^* \hat{\Omega} \psi_j d\tau$$

这些积分统称为分子积分。分子积分在什么条件下为零,在什么条件下不为零,这个问题很重要,但是它们的计算往往相当困难。然而,利用群论的方法,考虑  $\psi_i \psi_j, \psi_i^* \hat{H} \psi_j, \cdots$  的对称性,就可以知道它们是否为零,这将给我们的计算带来很大的方便。

设  $X_1, X_2, \cdots, X_m$  和  $Y_1, Y_2, \cdots, Y_n$  两组函数(也可看成本征函数)是群表示的基,当操作  $R$  作用其上时,有

$$RX_i = \sum_{j=1}^m x_{ji} X_j, \quad RY_k = \sum_{l=1}^n y_{lk} Y_l$$

且下式也成立

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n x_{ji} y_{lk} X_j Y_l = \sum_j \sum_l z_{ji, lk} X_j Y_l \quad (6-25)$$

我们称  $X_i Y_k$  这组函数为  $X_i$  和  $Y_k$  的直积,它也组成群表示的基。 $z_{ji, lk}$  是  $mn \times mn$  阶矩阵  $Z$  的元素。矩阵  $Z$  就是  $R$  的直积表示。

**定理 1** 直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。即

$$\chi_Z(R) = \chi_X(R) \chi_Y(R) \quad (6-26)$$

$$\begin{aligned} \text{证} \quad \chi_Z(R) &= \sum_{j,l} z_{ji, lk} = \sum_j \sum_l x_{ji} y_{lj} = \sum_j x_{ji} \sum_l y_{lj} \\ &= \chi_X(R) \chi_Y(R) \end{aligned}$$

证毕。

因此,要想知道一个表示的特征标  $\chi(R)$ , 首先将其表示分解

成两个特征标  $\chi_1(R)$  和  $\chi_2(R)$  的表示的直积, 那么对于群的每个操作  $R$ , 特征标由下式给出:

$$\chi(R) = \chi_1(R)\chi_2(R) \quad (6-27)$$

显然, 此结果可推广到任意个表示的直积。

**例 1** 若  $\phi_1$  属于  $C_{3v}$  群的  $A_2$  表示, 而  $\phi_2$  属于  $C_{3v}$  的  $E$  表示, 此时  $\phi_1, \phi_2$  的直积属于什么表示呢? 如下表:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	
$A_2$	1	1	-1	$\phi_1$
$E$	2	-1	0	$\phi_2$
$A_2 \times E$	2	-1	0	$\phi_1 \times \phi_2$

可见

$$\chi_{\phi_1\phi_2}(E) = \chi_{\phi_1}(E)\chi_{\phi_2}(E) = 2$$

$$\chi_{\phi_1\phi_2}(C_3) = \chi_{\phi_1}(C_3)\chi_{\phi_2}(C_3) = -1$$

$$\chi_{\phi_1\phi_2}(\sigma_v) = \chi_{\phi_1}(\sigma_v)\chi_{\phi_2}(\sigma_v) = 0$$

同理, 对  $\chi_{\phi_1\phi_2}(C_3^2) = -1$ , 另外两个对称面  $\sigma_v$  的乘积特征标也为 0。由此看出两个波函数的直积属于  $E$  不可约表示。

若  $\phi_1, \phi_2$  都属于  $E$  不可约表示, 它们的直积特征标  $E \times E$  为 4, 1, 0, 即  $E \times E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ 。所以,  $\phi_1 \times \phi_2 \in A_1 \oplus A_2 \oplus E$ 。

直积表示在处理分子物理问题中有重要作用。若函数  $f(x) = -f(-x)$ , 称  $f(x)$  为奇函数或反对称函数, 对它积分有

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 0。推广到多个函数的乘积, 可知$$

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau \neq 0$$

的条件是,  $\phi_i \phi_j$  属于全对称的。也就是说, 任何元素作用其上都不改变它的符号。

如前面的讨论,当  $\psi_1, \psi_2 \in E$ , 而  $E$  表示不是全对称的, 则

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = 0$$

但是, 当  $\psi_1 \times \psi_2 \in A_1 \oplus A_2 \oplus E$ , 而其中的  $A_1$  是全对称的, 则

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau \neq 0$$

至于这个积分具体等于什么, 还得进行必要的计算。

从上面的讨论还可看出, 当  $\psi_1, \psi_2$  属于同一个不可约表示时, 积分

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau \neq 0$$

**定理 2** 如果  $\psi_A, \psi_B$  属于同一种不可约表示  $\Gamma^{(i)}$ , 则它的分子积分可能有

$$\int \psi_A^* \psi_B d\tau \neq 0$$

**证** 这个问题的关键是, 要看  $\psi_A, \psi_B$  所属的直积表示  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(i)}$ , 是否包含全对称表示  $A_1$ 。而由约化公式

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(i)}(R)$$

有

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(AB)}(R) \chi^{(A_1)}(R)$$

其中  $\chi^{(A)}(R)$  是  $A_1$  不可约表示的特征标, 显然,  $\chi^{(A_1)}(R) = 1$ , 从而

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(AB)}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(A)}(R) \chi^{(B)}(R) \\ &= \frac{1}{h} h \delta_{AB} = \begin{cases} 1, & \text{当 } A=B \\ 0, & \text{当 } A \neq B \end{cases} \end{aligned}$$

因此, 只有当  $\psi_A, \psi_B$  属于同一种不可约表示时, 积分才可能不等于零。而  $\int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau \neq 0$  的条件, 是上面结果的推广。因为  $\hat{H}$  是全对称的, 所以, 我们不必考虑  $\hat{H}$ , 而只需根据上面定理对  $\psi_A$  和

$\psi_B$  进行同样的讨论就可以了。若  $\psi_A, \psi_B$  属于同一种表示  $\Gamma^{(\mu)}$ , 则积分  $\int \psi_A^* \hat{H} \psi_B dv \neq 0$ 。

### 6.7.3 对称性匹配函数

以  $\text{NH}_3$  分子中氢原子的  $1s$  轨道为例, 来说明如何用投影算符来构造对称性匹配函数。 $\text{NH}_3$  属  $C_{3v}$ , 3 个 H 原子的  $1s$  轨道分别用  $a, b, c$  标记。 $Ra$  表示操作作用于所选用的氢原子  $1s$  轨道 ( $a$ ) 上。 $\Gamma^{(k)}(R)_{\mu\nu}$  表示  $C_{3v}$  群  $E$  不可约表示相应  $R$  的第  $\mu$  行、第  $\nu$  列的矩阵元。 $C_{3v}$  群的表示如表 a。

由于表 a 中表示的矩阵元都是实的, 所以积分中  $*$  可以省略。另外, 所得函数要归一化, 因此投影算符中  $1/h$  在构造函数时可不考虑。 $A_1$  是一维表示, 投影时有

$$\begin{aligned}\sum_R \Gamma^{(A_1)}(R)Ra &= 1 \times a + 1 \times b + 1 \times c + 1 \times a + 1 \times c + 1 \times b \\ &= 2(a+b+c)\end{aligned}$$

归一化后为

$$\psi_1(A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c) \quad (6-28)$$

用  $\hat{P}^{A_1}$  投影算符投影在  $a$  上, 得到函数为 0。而用  $\hat{P}_{11}^E$  和  $\hat{P}_{12}^E$  进行投影分别有

$$\begin{aligned}\hat{P}_{11}^E a &\approx \sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{11}Ra \\ &= 1 \times a - \frac{1}{2} \times b - \frac{1}{2} \times c - 1 \times a + \frac{1}{2} \times c + \frac{1}{2} \times b = 0 \\ \hat{P}_{12}^E a &\approx \sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{12}Ra \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2}b + \frac{\sqrt{3}}{2}c + \frac{\sqrt{3}}{2}c - \frac{\sqrt{3}}{2}b \\ &= -\sqrt{3}(b-c)\end{aligned}$$

第二式归一化后, 编号令为 3, 有

表 a

$C_{4v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(a)}$	$\sigma_v^{(b)}$	$\sigma_v^{(c)}$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$Ra$	$a$	$b$	$c$	$a$	$c$	$b$
$\Gamma^{(E)}(R)_{11}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\Gamma^{(E)}(R)_{12}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\Gamma^{(E)}(R)_{22}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

$$\psi_3(E) = \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c) \quad (6-29)$$

$P_{22}^E$  投影的结果为零。而  $P_{22}^E$  投影为

$$\hat{P}_{22}^E a \approx \sum_R \Gamma^{(b)}(R)_{22} R a = 2a - b - c$$

归一化后, 编号令为 2, 有

$$\psi_2(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2a - b - c) \quad (6-30)$$

如果选  $b$  或  $c$  或  $c_1 a + c_2 b + c_3 c$  来做, 得到同样的结果。

下面用特征标投影算符来做, 对  $A_1, A_2$  表示, 显然与上面的结论相同。对  $E$  表示,

$$\sum_R \chi^{(E)}(R) R a \approx 2 \times a - 1 \times b - 1 \times c + 0 + 0 + 0 = 2a - b - c$$

归一化后

$$\psi_2(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2a - b - c)$$

由于  $E$  表示应该有两个基, 故再选  $\varphi = b, Rb$  的结果如下表:

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v^{(a)}$	$\sigma_v^{(b)}$	$\sigma_v^{(c)}$
$\chi^{(E)}$	2	-1	-1	0	0	0
$R_b$	$b$	$c$	$a$	$c$	$b$	$a$

$$\sum_R \chi^{(E)}(R) R b = 2b - c - a$$

归一化后

$$\psi'_3(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2b - c - a)$$

$\psi_2(E)$  和  $\psi'_3(E)$  不正交, 即

$$\int \psi_2(E) \psi'_3(E) d\tau = \frac{1}{6} \int (2a - b - c)(2b - c - a) d\tau = -\frac{1}{2} \neq 0$$

然而量子力学中要求获得正交基。为此, 我们可采用组合的方法构

造新函数  $\psi_2$  及  $\psi'_3 + C\psi_2$ , 以使  $\psi_2$  和  $\psi'_3 + C\psi_2$  正交, 即

$$\begin{aligned}\psi'_3 + C\psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{6}}(2b-c-a) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{6}}(2a-b-c) \\ &= \sqrt{\frac{1}{6}}\frac{3}{2}(b-c)\end{aligned}$$

归一化后为  $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c)$ 。这与前述的  $\psi_2, \psi_3$  是一样的。

## 6.8 对称性与物性

### 6.8.1 对称性与偶极矩

分子偶极矩的大小是由正负电荷重心间的距离和电荷量所决定, 其方向规定为从正到负。偶极矩矢量在对称操作后其方向必须保持不变。这样, 分子如果有一个  $C_\infty$  轴, 偶极矩必定位于此轴上。如由 F, Cl, Br 取代的甲烷, 属  $C_1$  群, 具有偶极矩。如果分子有两个或更多个不重合的对称轴, 分子不具有偶极矩, 因为偶极矩不能位于两个不同的轴上。如属  $T_d, O_h$  群的分子偶极矩为零。如果有两个对称元素交于一点, 如属于  $C_{nh}$  群的分子不具有偶极矩。有对称中心的分子没有偶极矩, 如  $\text{CO}_2$  分子。如果有一个对称面的分子, 偶极矩必位于此平面内, 如  $C_s$  群分子。如果有几个对称面的分子, 偶极矩必位于几个对称面的交线上, 如  $C_{nv}$  群分子。

### 6.8.2 对称性与光学活性

能够使平面偏振光的偏振面发生旋转的物质, 常称为具有旋光性的物质, 或者说具有光学活性的物质。实验和量子力学处理表明, 如果一个分子不能与其镜像重合, 它可能是具有光学活性的。如何从分子的对称性来考虑光学活性呢? 可以通过像转  $S_n = C_n\sigma$  来考察。具有  $S_n$  的分子, 则  $C_n$  旋转必能使分子与其镜像重合, 因

此可以断定有  $S_n$  轴的分子不具有旋光性, 没有  $S_n$  的分子可能具有旋光性。由于  $S_1 = \sigma, S_2 = i$ , 所以有光学活性的分子没有对称面和对称中心。也就是说, 完全不具有对称性的分子或者只具有  $C_n$  轴的分子才可能具有光学活性。分子的对称性和光学活性关系如下:

	非对称的		有对称性	
分子对称性	不对称的			
分子所属点群	$C_1$		$C_n, D_n, S_n, C_{nh}, D_{nh}, D_{nd}, T_d, O_h$	
分子光学活性	可具旋光性(手型)		无旋光性(非手型)	

### 6.8.3 光谱跃迁的判据

若两状态之间的能量差为  $E_m - E_n$ , 则允许跃迁(吸收或发射)的频率  $\nu$  满足  $h\nu = E_m - E_n$ 。一般说来, 从  $\psi_m$  状态到  $\psi_n$  状态的跃迁强度为

$$I \propto \left| \int \psi_m \hat{\mu} \psi_n d\tau \right|^2 \quad (6-31)$$

其中  $\hat{\mu}$  是跃迁矩算符, 它有几种类型, 即对应于电或磁的偶极矩, 多极子, 或极化率张量的变化。

最普通的跃迁类型是电偶极矩允许的跃迁。偶极矩算符为

$$\hat{\mu} = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \quad (6-32)$$

式中  $e_i$  表示第  $i$  个粒子上的电荷,  $x_i, y_i, z_i$  是它们的坐标。将式(6-32)代入式(6-31), 由于  $x, y, z$  的正交性, 可表示为三个单独的方程

$$I_x \propto \left| \int \psi_m x \psi_n d\tau \right|^2, \quad I_y \propto \left| \int \psi_m y \psi_n d\tau \right|^2, \quad I_z \propto \left| \int \psi_m z \psi_n d\tau \right|^2 \quad (6-33)$$

在上述方程中像标量  $e_i$  被略去, 并假设对所有粒子求和。若  $\int \psi_m x \psi_n d\tau \neq 0$ , 则说跃迁在  $x$  方向偏振。在足够高的分子对称性情况下,  $x$  和  $y$  共同组成不可约表示的基, 包含  $x$  和  $y$  的积分是彼此

相关的。若都是非零的话,跃迁被称为  $xy$  偏振。在更高的对称性(点群  $T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$ )情况下,  $x, y, z$  为某一个三维不可约表示的基,因而不存在偏振效应。

如何判断某个电偶极矩的跃迁能否发生,及偏振的方向呢?可用如下规则:

假若所研究的两个状态的直积表示和  $x, y$  或  $z$  中的一个所属的不可约表示相同,则电偶极矩跃迁是允许的,且具有  $x, y$  或  $z$  偏振。

以  $D_3$  群为例,讨论状态之间的各种可能跃迁。

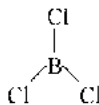
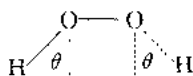
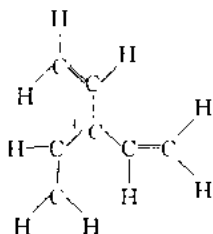
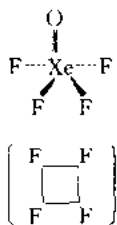
$D_3$		$E$	$2C_3$	$3C_2$		直积表示及分解
$A_1$		1	1	1		
$A_2$		1	1	-1	$z$	
$E$		2	1	0	$(x, y)$	
$\psi_m, \psi_n \in A_1$	$A_1 \otimes A_1$	1	1	1		$A_1$
$\psi_m \in A_1, \psi_n \in A_2$	$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1		$A_2$
$\psi_m \in A_1, \psi_n \in E$	$A_1 \otimes E$	2	-1	0		$E$
$\psi_m, \psi_n \in A_2$	$A_2 \otimes A_2$	1	1	1		$A_1$
$\psi_m \in A_2, \psi_n \in E$	$A_2 \otimes E$	2	-1	0		$E$
$\psi_m, \psi_n \in E$	$E \otimes E$	4	1	0		$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

根据上述选择规则,由上表可看出,  $A_1 \leftrightarrow A_2, A_1 \leftrightarrow E, A_2 \leftrightarrow E, E \leftrightarrow E$  状态之间的跃迁是允许的,而  $A_1 \leftrightarrow A_1, A_2 \leftrightarrow A_2$  状态之间的跃迁是禁止的。 $E \otimes E$  的直积特征标分解为  $A_1 \oplus A_2 \oplus E$ ,其中对称积包括  $A_1 \oplus E$ ,反对称积为  $A_2$ 。前者不包含  $A_2$ ,可知只有  $(x, y)$  分量的矩阵元可能不为零,  $z$  分量的矩阵元必为零。

群论在分子轨道理论、杂化轨道和配位场理论中有着广泛的应用,后面有关部分将给予进一步介绍。

## 习 题

1. (1) 集合  $F = \{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n, \dots\}$  对于乘法而言, 是否构成一个群? 为什么?
- (2) 一切非 0 的实数集合  $F$  对于加法而言, 是否构成一个群? 为什么?
- (3) 集合  $F = \{1, -1, i, -i\}$  关于加法是否成群? 为什么?
2. 给出  $C_{4v}$  群的乘法表。
3. 指出下列分子属于哪个点群:



4. 试判断重叠式二茂铁 ( $C_5H_5FeC_5H_5$ ) 和参差式二茂铁各是什么点群?
5. 证明  $C_1, C_2, C_3$  群同构。
6. 证明  $C_{2h}, C_{2v}, D_2$  群同构。
7. 求出下列群的直积结果:  
(1)  $C_3 \times C_2$ ; (2)  $D_3 \times C_2$ ; (3)  $T \times C_2$ 。
8. 造出  $C_4$  的特征标表。
9. 证明:  $x + iy$  是  $C_3$  群一维表示的基。
10. 求证:  $P'_{\mu} P'_{\mu} = P'_{\mu}$ 。
11. 利用  $D_3$  和  $C_3$  群的特征标表造出  $D_{3d}$  群的特征标表。
12. (1) 将下列  $C_{3v}$  的可约表示  $\Gamma$  分解为不可约表示:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	3	0	1

(2) 将下列  $C_{2v}$  的可约表示  $\Gamma$  分解为不可约表示:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma$	5	-1	-3	-1

13. 在  $C_{4v}$  群中, 不可约表示为  $A_1, A_2, E$ , 求  $P_{A_1}^E = ?$  如果  $f = xz^2 + yz + z^2$ , 求证:  $P_{A_1}^E f = f_1^E$ 。

14. 造出  $D_3$  群的正规表示, 通过直接地计算, 验证正规表示含有  $D_3$  的所有不可约表示, 各种不可约表示出现的次数等于它的维数。

15. 将  $O_h$  群的不可约表示向其子群  $T_d$  的不可约表示分解。

16. 若以  $CH_4$  分子中 4 个氢的  $1s$  轨道为基, 求该可约表示的特征标, 并将它分解为不可约表示。

17. 分别给出  $C_2H_4$  的一个  $CH_2$  基因相对于另一基团的扭转角为  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  时的点解。

18. 给出下列构型的点群:

(i) 参差式  $C_2H_2$ ;

(ii) 重叠式  $C_2H_2$ ;

(iii)  $C_2H_4$  的一个既非重叠也非参差的构象。

## 第 7 章 Hellmann-Feynman 定理 和维里定理

### 7.1 Hellmann-Feynman 定理

在采用 Born-Oppenheimer 近似及原子单位时, 电子运动方程为

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(R, r) \right\} \psi_e = E(R) \psi_e \quad (7-1)$$

式中  $\{ \}$  内是电子运动的 Hamilton 算符  $\hat{H}$ 。设  $\psi_e$  已归一化, 即

$$\langle \psi_e | \psi_e \rangle = 1$$

在式(7-1)两端同乘  $\psi_e^*$ , 并积分得

$$E(R) = \int \psi_e^* \hat{H} \psi_e d\tau = \langle \psi_e | \hat{H} | \psi_e \rangle \quad (7-2)$$

将上式对  $x_p$  微分:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(R)}{\partial x_p} &= \langle \psi_e | \hat{H} | \frac{\partial \psi_e}{\partial x_p} \rangle + \langle \frac{\partial \psi_e}{\partial x_p} | \hat{H} | \psi_e \rangle + \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_p} | \psi_e \rangle \\ &= E \frac{\partial}{\partial x_p} \langle \psi_e | \psi_e \rangle + \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_p} | \psi_e \rangle = \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_p} | \psi_e \rangle \end{aligned}$$

所以

$$\frac{\partial E(R)}{\partial x_p} = \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_p} | \psi_e \rangle \quad (7-3)$$

同理

$$\frac{\partial E(R)}{\partial y_p} = \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial y_p} | \psi_e \rangle, \quad \frac{\partial E(R)}{\partial z_p} = \langle \psi_e | \frac{\partial \hat{H}}{\partial z_p} | \psi_e \rangle \quad (7-4)$$

概括写成

$$\nabla_p E(R) = \langle \nabla_p V \rangle \quad (7.5)$$

作用在第  $p$  个核上的力

$$\langle F_p \rangle = - \langle \nabla_p V \rangle = - \nabla_p E(R) \quad (7.6)$$

这就是 Hellmann-Feynman 定理。这条定理告诉我们：在分子体系中，作用在第  $p$  个核上的力等于  $E(R)$  对这个核的梯度的负值。只要知道  $E(R)$ ，求其梯度就可以确定这个作用力，而不必用求平均值的办法。这与经典力学的情况类似。

下面以同核双原子分子为例来看 Hellmann-Feynman 定理的应用。

对于双原子分子，设键轴沿  $x$  轴方向，作用在两个原子核上的力的  $y, z$  方向的两个分量为零。作用于  $a$  核上力的  $x$  方向的分量为

$$F_{a,x} = - \frac{\partial E(R)}{\partial x_a} = - \frac{dE(R)}{dR} \frac{dR}{dx_a}$$

由图 7-1 看出，两个核之间的距离  $R$  为

$$R = x_b - x_a$$

所以

$$F_{a,x} = \frac{dE(R)}{dR} \quad (7.7)$$

作用于  $b$  核上的力应与  $F_{a,x}$  大小相等、方向相反，即

$$F_{b,x} = - \frac{dE(R)}{dR}$$

而由式(7-6)有

$$\begin{aligned} F_{b,x} &= - \frac{dE}{dR} = - \int \psi_e^* \frac{\partial V}{\partial x_b} \psi_e d\tau \\ &= - \int \frac{\partial}{\partial x_a} \left\{ \frac{z_a z_b}{R} - \sum_i \frac{z_a}{R_{ai}} - \sum_i \frac{z_b}{R_{bi}} \right\} \psi_e^* \psi_e d\tau \end{aligned} \quad (7.8)$$

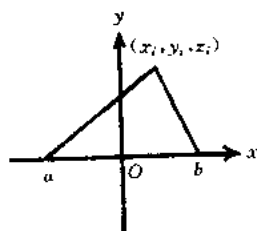


图 7-1 同核双原子分子的坐标

若核  $a, b$  的坐标分别为  $(-\frac{R}{2}, 0, 0), (\frac{R}{2}, 0, 0)$ , 如图 7-1, 电子  $i$  距  $a, b$  核的距离为

$$R_a = [(x_i + \frac{R}{2})^2 + y_i^2 + z_i^2]^{1/2}$$

$$R_b = [(x_i - \frac{R}{2})^2 + y_i^2 + z_i^2]^{1/2} \quad (7-9)$$

将式(7-9)代入式(7-8), 得

$$F_{b,i} = \frac{z_a z_b}{R^2} - \sum_{i=1}^N \int \frac{z_b}{R_b^3} \frac{x_i - x_b}{R_b} \psi_i^* \psi_i d\tau \quad (7-10)$$

$d\tau = dV_1 dV_2 \cdots dV_N$ , 上式积分是对所有 ( $N$  个) 电子坐标进行的。由于在空间某点  $(x_i, y_i, z_i)$  附近的微体积内, 第 1 个电子出现的几率与第 2 个电子出现的几率相等, 第  $i$  个电子在这里出现的几率也相等, 故上式  $N$  项求和可写成:

$$F_{b,i} = \frac{z_a z_b}{R^2} - N \int \frac{z_b}{R_b^3} \frac{x_i - x_b}{R_b} \psi_i^* \psi_i dV \quad (7-11)$$

若第 1 个电子的几率密度分布为

$$\rho_1(1) = \int \psi_i^* \psi_i dV_2 \cdots dV_N$$

则总的电子几率密度分布为

$$\rho = N \int \psi_i^* \psi_i dV_2 \cdots dV_N$$

略去下标 1, 式(7-11)为

$$F_{b,i} = \frac{z_a z_b}{R^2} - \int \frac{z_b}{R_b^3} \rho \cos \theta_b dV \quad (7-12)$$

这里  $\cos \theta_b = (x - x_b)/R_b$ 。同理可得

$$F_{a,i} = -\frac{z_a z_b}{R^2} + \int \frac{z_a}{R_a^3} \rho \cos \theta_a dV \quad (7-13)$$

合并式(7-12)、(7-13), 并由  $F_{a,i} = -F_{b,i}$ , 得

$$F_{b,i} = \frac{z_a z_b}{R^2} - \frac{1}{2} \int \rho \left( \frac{z_a \cos \theta_a}{R_a^3} + \frac{z_b \cos \theta_b}{R_b^3} \right) dV$$

令  $f = \frac{z_a \cos \theta_a}{R_a^2} + \frac{z_b \cos \theta_b}{R_b^2}$ , 则  $F_{b,x}$  可写成

$$\begin{aligned} F_{b,x} &= \frac{z_a z_b}{R^2} - \frac{1}{2} \int \rho f dV \\ &= \frac{z_a z_b}{R^2} - \frac{1}{2} \int_{f>0} \rho f dV - \frac{1}{2} \int_{f<0} \rho f dV \end{aligned} \quad (7-14)$$

上式右端第 1 项代表  $a$  核对  $b$  核的静电排斥力; 由于  $\rho$  总为正值, 第 2 项代表在  $f>0$  的区域电子与核的作用是使两个核拉在一起, 即  $F_{b,x}$  力的方向指向  $a$  核; 第 3 项代表  $f<0$  的区域电子对核的作用是使两核分开, 即  $F_{b,x}$  力的方向远离  $a$  核。因此, 对同核双原子分子 ( $z_a = z_b$ ), 当  $\theta_a, \theta_b < 90^\circ$  时,  $f>0$ , 此时电子所处的区域是成键区域; 当  $\theta_a < 90^\circ, \theta_b > 90^\circ$ , 且  $|\cos \theta_b| > \cos \theta_a$  时,  $f<0$ , 此时电子所处的区域是反键区; 当  $\cos \theta_a$  与  $|\cos \theta_b|$  值很接近时,  $f=0$ , 得两条曲线, 如图 7-2 所示。

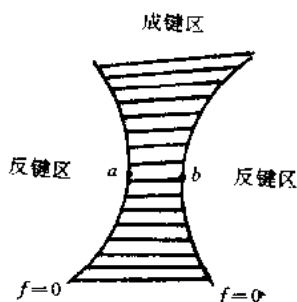


图 7-2 同核双原子分子的成键区域

## 7.2 维里定理

设体系是定态, Hamilton 算符  $\hat{H}$  不含时间, 有

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7-15)$$

若有一个不含时间的线性算符  $A$ , 它与  $\hat{H}$  的泊松方括的平均值用下式表示:

$$\int \psi^* [\hat{H}, A] \psi d\tau = \frac{1}{i\hbar} \int \psi^* \hat{H} A \psi d\tau - \frac{E}{i\hbar} \int \psi^* A \psi d\tau \quad (7-16)$$

由于  $\hat{H}$  是 Hermite 算符, 有

$$\langle \psi | \hat{H} | A \psi \rangle = \langle A \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (7-17)$$

将式(7-17)代入式(7-16), 利用本征方程, 可得

$$\int \psi^* [\hat{H}, A] \psi d\tau = 0 \quad (7-18)$$

上式称为超维里定理。

对于  $N$  个粒子(包括电子和核)体系, 将第 1 个粒子的位置  $x_1, y_1, z_1$  分别用  $x_1, x_2, x_3$  表示, 第 2 个粒子用  $x_4, x_5, x_6$  表示……第  $N$  个粒子用  $x_{3N-2}, x_{3N-1}, x_{3N}$  表示, 相应的动量分量算符用  $\hat{p}_{x_1}, \hat{p}_{x_2}, \hat{p}_{x_3}, \dots$  表示。现令

$$A = \sum_{i=1}^{3N} x_i \hat{p}_i$$

$$[\hat{H}, A] = \sum_i [\hat{H}, x_i] \hat{p}_i + \sum_i x_i [\hat{H}, \hat{p}_i] \quad (7-19)$$

可以证明

$$[\hat{H}, \hat{p}_i] = \frac{\partial V}{\partial x_i}, \quad [\hat{H}, x_i] = -\frac{\hat{p}_i}{m} \quad (7-20)$$

将式(7-20)代入式(7-19)中, 得

$$[\hat{H}, A] = \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} - \sum_i \frac{1}{m} \hat{p}_i^2 = \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} - 2\hat{T}$$

式中  $\hat{T}$  是体系的动能算符。再将上式代入式(7-18), 得

$$\langle \psi | \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} - 2\hat{T} | \psi \rangle = 0$$

所以

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi | \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \rangle \quad (7-21)$$

这就是维里定理, 其中  $V = V(x_1, x_2, \dots, x_{3N})$ 。

位能  $V$  用直角坐标表示时一般是  $l$  次齐次函数, 即满足

$$V(sx_1, sx_2, \dots, sx_{3N}) = s^l V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \quad (7-22)$$

而

$$\begin{aligned}\frac{\partial V(sx_1, \dots, sx_{3N})}{\partial s} &= \frac{\partial V}{\partial(sx_1)} \frac{\partial(sx_1)}{\partial s} + \frac{\partial V}{\partial(sx_2)} \frac{\partial(sx_2)}{\partial s} + \dots \\ &\quad + \frac{\partial V}{\partial(sx_{3N})} \frac{\partial(sx_{3N})}{\partial s} \\ &= \sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial(sx_i)}\end{aligned}\quad (7-23)$$

$$\frac{\partial [s^t V(x_1, x_2, \dots, x_{3N})]}{\partial s} = t s^{t-1} V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \quad (7-24)$$

据式(7-22),

$$\sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial(sx_i)} = t s^{t-1} V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \quad (7-25)$$

若  $s=1$ , 则有

$$\sum_{i=1}^{3N} x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} = t V(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \quad (7-26)$$

这实际上是数学上的 Euler 定理。将式(7-26)代入式(7-21), 得

$$\langle T \rangle = \frac{t}{2} \langle V \rangle \quad (7-27)$$

这是维里定理式(7-21)的简化形式。下面举例说明其应用。

**例 1** 对于谐振子运动, 其位能表达式为

$$V = \frac{1}{2} \sum_i k_i x_i^2$$

它是二次齐次函数,  $t=2$ , 所以

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle$$

即平均动能等于平均位能。

**例 2** 对于氢原子, 势能可表示为

$$V(r) = -\frac{ze^2}{r}$$

可看出  $t=-1$ , 所以有  $\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$ , 即

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

而  $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$ , 所以

$$\langle T \rangle = -E, \quad \langle V \rangle = 2E \quad (7-28)$$

在多电子体系, 往往用近似方法求得体系的波函数后, 可计算  $\langle V \rangle$ 、 $\langle T \rangle$  和  $E$ , 看它是否符合式(7-28), 常常用此方法来衡量这种近似计算的可靠性, 这是维里定理的重要应用。

### 7.3 变分法与维里定理

对多电子原子或分子体系, 采用 Born-Oppenheimer 近似, 电子运动的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V = \hat{T} + V \quad (7-29)$$

如果采用球坐标系, 上式  $\nabla_i^2$  算符中含有  $r^{-1}$ , 在  $V$  中含有  $r^{-1}$ , 若用  $r/\alpha$  代换  $r$ , 那么有

$$\hat{H} = -\alpha^2 \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \alpha V = \alpha^2 \hat{T} + \alpha V \quad (7-30)$$

于是, 体系能量  $E$  变成  $E(\alpha)$ ,  $\varphi$  为变分函数, 由变分法有

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\langle \varphi | \alpha^2 \hat{T} + \alpha V | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \\ &= \alpha^2 \langle T \rangle + \alpha \langle V \rangle \end{aligned} \quad (7-31)$$

$$\frac{\partial E(\alpha)}{\partial \alpha} = 2\alpha \langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

令  $\alpha=1$ , 则

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

这就是维里定理。一般来说, 从变分法求的能量  $E$  和函数  $\varphi$  是满足维里定理的。

下面以氢原子为例加以讨论。氢原子的波函数采用原子单位时为

$$\varphi = \psi_{1,0,0}^0 = \psi_{1,0}^0(1) \psi_{0,0}^0(2) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} e^{-zr_1} \cdot \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} e^{-zr_2} \quad (7-32)$$

氢原子的动能为

$$\begin{aligned}\langle \varphi | \hat{T} | \varphi \rangle &= -\frac{1}{2} \langle \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) | \nabla_1^2 | \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) | \nabla_2^2 | \phi_{1s}^0(1) \phi_{1s}^0(2) \rangle\end{aligned}$$

右端两项相等, 合并且去掉下标, 有

$$\begin{aligned}\langle T \rangle &= \langle \phi_{1s}^0 | -\nabla^2 | \phi_{1s}^0 \rangle \\ &= \langle a | -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) | a \rangle \\ &= -z^2 + 2z \langle a | \frac{1}{r} | a \rangle \\ &= -z^2 + 2z^2 = z^2\end{aligned}$$

氢原子的  $E$  在式(5-45)中给出, 采用原子单位后为  $z^2 - (27/8)z$ , 于是位能为

$$\langle V \rangle = E - \langle T \rangle = z^2 - \frac{27}{8}z - z^2 = -\frac{27}{8}z$$

将能量  $E$  对  $z$  偏微商,  $\frac{\partial E}{\partial z} = 0$ , 即

$$\frac{\partial(z^2 - \frac{27}{8}z)}{\partial z} = 2z - \frac{27}{8} = 0$$

求得  $z = \frac{27}{16}$ , 从而

$$\langle T \rangle = \left( \frac{27}{16} \right)^2, \quad \langle V \rangle = -\frac{27}{8} \left( \frac{27}{16} \right)$$

所以

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

满足维里定理。

## 习 题

1. 试证明:  $[\hat{p}_x, \hat{H}] = -\frac{\partial V}{\partial x}$ .
2. 用 Hellmann-Feynman 定理求一维谐振子的  $\langle x^2 \rangle$ .

3. 用 Hellmann-Feynman 定理计算类氢原子的  $\langle \frac{1}{r} \rangle$ 。
4. 用维里定理给出多电子原子的  $\langle T \rangle$  和  $\langle V \rangle$ 。
5. 一粒子服从势能  $V = ax^4 + by^4 + cz^4$ , 如果基态能为 10 eV, 试计算基态的  $\langle T \rangle$  和  $\langle V \rangle$ 。

## 第8章 价键理论

1927年, Heitler 和 London 用刚刚诞生的量子力学成功地处理了氢分子的成键问题。之后, Slater, Pauling 又加以发展, 形成了化学键的重要理论之一——价键(VB)理论。其主要思想是电子两两配对形成定域的化学键, 因而价键理论又称为电子配对理论。

### 8.1 氢分子

氢分子是由两个原子核、两个电子组成的体系。设  $a, b$  为两个氢原子核, 1, 2 代表两个电子,  $r_{a_1}, r_{b_1}$  为电子 1 与两个核之间的距离,  $r_{a_2}, r_{b_2}$  为电子 2 与两个核之间的距离, 两个电子之间的距离用  $r_{12}$  表示, 两个核之间的距离用  $R$  表示。采用原子单位, 并且在 Born-Oppenheimer 近似基础上, 体系的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (8-1)$$

等式右边的第 1、2 两项是两个电子的动能算符; 第 3~6 项为核与电子之间的吸引能; 第 7 项是两电子之间的排斥能; 第 8 项为两核之间的排斥能。

体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (8-2)$$

当  $R$  很大时, 我们考虑的将是两个氢原子。若第 1 个电子在  $a$  核周围运动, 它的空间波函数就是氢原子的  $1s$  态的波函数;

$$\varphi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}}$$

若第 2 个电子在  $b$  核周围运动, 它的波函数为

$$\varphi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}}$$

这时体系的波函数是

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \quad (8-3)$$

另一种可能是电子 1 绕  $b$  核运动, 电子 2 绕  $a$  核运动, 此时波函数为

$$\psi_2 = \varphi_b(1)\varphi_a(2) \quad (8-4)$$

实际上, 在氢分子里电子 1, 2 都不能说一定在  $a$  (或  $b$ ) 核周围运动, 它们可以在  $a$  核周围运动, 也可以在  $b$  核周围运动, 是以一定的几率出现的。现在把  $\psi_1, \psi_2$  进行线性组合, 有

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (8-5)$$

若以  $\psi$  为变分函数, 用变分法有

$$\epsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | \hat{H} | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle}{\langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle} \quad (8-6)$$

先对分母进行计算, 并用  $\varphi_a(1), \varphi_b(2)$  都是正交归一化的函数,

$$\begin{aligned} & \langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle \\ &= c_1^2 \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \langle c_2\psi_2 | c_1\psi_1 \rangle + \langle c_1\psi_1 | c_2\psi_2 \rangle \\ & \quad + c_2^2 \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \\ &= c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2 \end{aligned} \quad (8-7)$$

其中,  $S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ 。对于式(8-6)的分子,

$$\begin{aligned} & \langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | \hat{H} | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle \\ &= c_1^2 H_{11} + c_1c_2 H_{21} + c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \end{aligned} \quad (8-8)$$

其中,  $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle, i, j = 1, 2$ 。由  $\hat{H}$  是 Hermite 算符,  $\psi_1, \psi_2$  是实函数, 知  $H_{12} = H_{21}$ 。

将式(8-7)和(8-8)代入式(8-6), 得

$$\varepsilon = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2} \quad (8-9)$$

对  $c_1, c_2$  偏导, 利用极值条件, 按式(5-55), 可得久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (8-10)$$

因为氢分子的两个氢原子是等同的, 所以  $H_{11} = H_{22}$ 。由此解出 2 个根为

$$E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (8-11)$$

相应能量  $E_S, E_A$  的归一化近似波函数为

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}}(\psi_1 + \psi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}(\psi_1 - \psi_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \end{aligned} \quad (8-12)$$

要得到能量  $E_S, E_A$  和波函数  $\psi_S, \psi_A$  的具体值, 必须计算积分  $S_{12}, H_{11}$  和  $H_{12}$ 。而计算这些积分牵涉到两个核——两中心坐标问题, 为此引进椭球坐标。

设核  $a$  与核  $b$  的连线在  $z$  轴方向, 取  $\overline{ab}$  的中点为原点,  $\overline{ab} = R$  (核间距)。那么  $a$  核的坐标为  $(0, 0, -\frac{R}{2})$ ,  $b$  核的坐标为  $(0, 0, \frac{R}{2})$ , 如图 8-1。

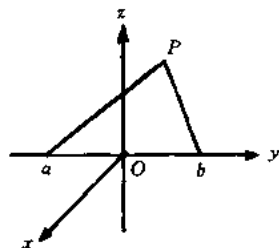


图 8-1 椭球坐标

设空间中任意一点  $P(x, y, z)$  到  $a$  点的距离为  $r_a$ , 到  $b$  点的距

离为  $r_b$ , 则

$$r_a = \sqrt{x^2 + y^2 + \left(z + \frac{R}{2}\right)^2} = \sqrt{r^2 + \left(z + \frac{R}{2}\right)^2} \quad (8-13)$$

$$r_b = \sqrt{r^2 + \left(z - \frac{R}{2}\right)^2}$$

其中  $r^2 = x^2 + y^2$ 。令

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi = \varphi \quad (8-14)$$

这样空间  $P$  点的位置可用  $(\lambda, \mu, \varphi)$  来描述。

当  $\lambda$  为定值时, 由式(8-14)的第1式定义的轨迹, 是以两个核为焦点的椭圆曲线; 当  $\mu$  为定值时, 由第2式定义的轨迹, 是以两个核为焦点的双曲线。如令  $\varphi$  为  $xOz$  平面与  $abP$  平面的夹角, 我们可以把直角坐标  $(x, y, z)$  换作椭球坐标  $(\lambda, \mu, \varphi)$ , 下面将给出它们之间的变换关系。将(8-13)中两式平方后相加或相减, 可得

$$r^2 + z^2 + \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{r_a^2 + r_b^2}{2} \quad (8-15)$$

$$Rz = \frac{r_a^2 - r_b^2}{2} \quad (8-16)$$

由  $\lambda, \mu$  的定义,

$$r_a = \frac{R(\lambda + \mu)}{2}, \quad r_b = \frac{R(\lambda - \mu)}{2} \quad (8-17)$$

将  $r_a, r_b$  的值代入式(8-15)和(8-16), 得

$$r^2 + z^2 + \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{(\lambda^2 + \mu^2)R^2}{4} \quad (8-18)$$

$$z = \frac{R}{2} \lambda \mu$$

于是

$$r^2 = \frac{R^2}{4} (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \quad (8-19)$$

这样

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi = \frac{R}{2} \cos \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \\ y = r \sin \varphi = \frac{R}{2} \sin \varphi \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \\ z = \frac{R}{2} \lambda \mu \end{cases} \quad (8-20)$$

$$d\tau = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi \quad (8-21)$$

$$1 \leq \lambda < \infty, -1 \leq \mu \leq 1, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

在椭圆坐标系下,  $S_{12}$  为

$$S_{12} = \left( \frac{1}{\pi} \int e^{-r_1} e^{-r_2} d\tau_1 \right) \left( \frac{1}{\pi} \int e^{-r_1} e^{-r_2} d\tau_2 \right)$$

第 1 个括号内的被积函数只与第 1 个电子坐标有关, 而第 2 个括号内的被积函数只与第 2 个电子坐标有关, 可分别积分, 且其值相等, 用  $S$  表示, 则

$$S_{12} = S^2 \quad (8-22)$$

略去  $S$  积分中  $r_{a_1}, r_{a_2}$  等的下标 1, 2, 将式(8-17)和(8-21)代入, 得

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\pi} \int e^{-r_1} e^{-r_2} d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int e^{-\frac{R}{2}(\lambda+\mu)} e^{-\frac{R}{2}(\lambda-\mu)} \frac{R^3}{8} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi \\ &= \frac{R^3}{2} \int_1^\infty e^{-R\lambda} \lambda^2 d\lambda - \frac{R^3}{6} \int_1^\infty e^{-R\lambda} d\lambda \end{aligned} \quad (8-23)$$

右端第 1 项通过两次分部积分, 得

$$\frac{R^3}{2} \int_1^\infty e^{-R\lambda} \lambda^2 d\lambda = e^{-R} + R e^{-R} + \frac{R^2 e^{-R}}{2} \quad (8-24)$$

式(8-23)右端第 2 项的积分是

$$\frac{R^3}{6} \int_1^\infty e^{-R\lambda} d\lambda = \frac{R^2 e^{-R}}{6} \quad (8-25)$$

将(8-24)、(8-25)代入(8-23),  $S$  为

$$S = e^{-R} \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \quad (8-26)$$

下面计算能量。若令

$$\hat{H}_1^0 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a_1}}, \quad \hat{H}_2^0 = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b_2}}$$

把它们代入  $\hat{H}$  中,  $H_{11}$  为

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle \\ &= \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle \\ &= \langle \varphi_a(1) | \hat{H}_1^0 | \varphi_a(1) \rangle + \langle \varphi_b(2) | \hat{H}_2^0 | \varphi_b(2) \rangle \\ &\quad + \langle \varphi_a(1) | -\frac{1}{r_{b_1}} | \varphi_a(1) \rangle + \langle \varphi_b(2) | -\frac{1}{r_{a_2}} | \varphi_b(2) \rangle \\ &\quad + \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle + \frac{1}{R} \\ &= 2E_H^0 + 2J + J' + \frac{1}{R} \\ &= 2E_H^0 + Q \end{aligned} \quad (8-27)$$

$E_H^0$  是解氢原子的基态能量 ( $-13.6 \text{ eV}$ ), 采用原子单位时  $2E_H^0 = -1 \text{ Hartree}$ ;  $Q$  称为 Coulomb 积分, 其值常为负值。上式中去掉括号中电子编号后  $J, J'$  分别为

$$\begin{aligned} J &= \langle \varphi_a | \frac{-1}{r_b} | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \frac{-1}{r_a} | \varphi_b \rangle \\ J' &= \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_a \varphi_b \rangle \end{aligned}$$

同理

$$H_{12} = 2S^2 E_H^0 + 2KS + K' + S^2 \frac{1}{R} = 2S^2 E_H^0 + A \quad (8-28)$$

$$A = 2KS + K' + S^2 \frac{1}{R}$$

$A$  称为交换积分, 计算值常为负值。  $KS, K'$  为

$$\begin{aligned} KS &= S \langle a | \frac{-1}{r_b} | b \rangle = S \langle b | -\frac{1}{r_a} | a \rangle \\ K' &= \langle ab | \frac{1}{r_{12}} | ba \rangle \end{aligned}$$

对于  $J, J', KS$  和  $K'$  的值可查积分表得到。将  $S_{12}, H_{11}, H_{12}$  代入式

(8-11)中,得

$$E_S = 2E_H^0 + \frac{Q+A}{1+S^2}, \quad E_A = 2E_H^0 + \frac{Q-A}{1-S^2} \quad (8-29)$$

采用原子单位时,

$$E_S = -1 + \frac{Q+A}{1+S^2}, \quad E_A = -1 + \frac{Q-A}{1-S^2} \quad (8-30)$$

在平衡核间距附近,  $Q, A$  均为负值, 因此  $E_S$  比  $2E_H^0$  的能量要低, 且计算表明  $A$  的绝对值大于  $Q$ , 所以  $A$  起决定作用。这时表明两个氢原子可以形成稳定的氢分子, 是结合态(吸引态)。而  $E_A$  总是高于  $2E_H^0$ , 说明两个氢原子在这种状态不能形成稳定的氢分子, 称为排斥态。

Heitler-London 研究处理的结果是: 平衡核间距  $R_e = 0.089$  nm, 离解能  $D_e = 3.14$  eV, 与实验值  $R_e = 0.074$  nm,  $D_e = 4.75$  eV 仅仅比较符合。后来王守竞(得到 3.78 eV)、Rosen(得到 4.01 eV)、James-Coolidge(得到 4.72 eV)得到改进, 逐渐接近实验值。也有人计算了 100 项, 并考虑 Born-Oppenheimer 近似和相对论校正, 得到的能量和实验值几无差别。

作为氢分子的完全波函数还应考虑自旋部分。在忽略电子自旋角动量之间的相互作用情况下, 氢分子的自旋状态有下列几种:

$$\chi_1 = \alpha(1)\beta(2), \quad \chi_2 = \beta(1)\alpha(2)$$

$$\chi_3 = \alpha(1)\alpha(2), \quad \chi_4 = \beta(1)\beta(2)$$

根据相同性原理, 粒子的波函数要么是对称的, 要么是反对称的, 不能是非对称的, 所以将  $\chi_1, \chi_2$  进行组合, 得

$$\chi_5 = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$\chi_6 = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

这样  $\chi_3, \chi_4, \chi_5$  是对称的,  $\chi_6$  是反对称的。将这 4 个自旋波函数与两个空间波函数相乘(忽略轨-旋相互作用), 得到满足电子反对称化的波函数有下列 4 个:

$$\left. \begin{aligned}
 \Psi_1 &= \phi_5 \chi_6 = \phi_5 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], & M_s &= 0, & S &= 0 \\
 \Psi_1 &= \phi_A \chi_3 = \phi_A \alpha(1)\alpha(2), & M_s &= 1 \\
 \Psi_1 &= \phi_A \chi_1 = \phi_A \beta(1)\beta(2), & M_s &= -1 \\
 \Psi_N &= \phi_A \chi_5 = \phi_A [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], & M_s &= 0
 \end{aligned} \right\} S=1$$

可以证明,  $\Psi_1$  是  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  算符的本征函数, 本征值分别为  $0\hbar^2, 0\hbar$ 。 $\Psi_1$  是氢分子的基态, 光谱上标记为  $^1\Sigma$ , 为单重态。 $\Psi_1, \Psi_1$  和  $\Psi_N$  也是  $\hat{S}^2$  和  $\hat{S}_z$  的本征函数,  $\hat{S}^2$  的本征值均为  $1\hbar^2$ ,  $\hat{S}_z$  的本征值分别为  $1\hbar, -1\hbar$  和  $0\hbar$ 。此时氢分子的两个电子自旋平行, 是排斥态, 在光谱上用  $^3\Sigma$  标记, 为三重态。

## 8.2 电子配对法的要点

电子配对法的要点如下:

(1) 假定原子 A 和原子 B 各有一个未成对电子, 且自旋相反, 则可以互相配对构成共价单键。如果 A 和 B 各有两个或三个未成对电子, 则能两两配对构成共价双键或叁键。例如 Li—Li (锂蒸气) 分子, Li 原子含有三个电子, 但未成对的只有一个, 所以只能构成单键。再如  $N \equiv N$  分子, N 原子有 7 个电子,  $1s, 2s$  轨道各有 2 个, 在  $p_x, p_y$  和  $p_z$  轨道上各有一个未成对电子, 所以可构成叁键。

(2) 如果 A 有两个未成对电子, B 只有一个, 那么 A 就能和两个 B 化合成  $AB_2$  分子。如  $H_2O$ 。

(3) 一个电子与另一个电子配对以后, 就不能再与第三个电子配对。这个性质叫做共价键的饱和性。

(4) 共价键的形成使体系的能量降低。

(5) 电子云最大重叠原理。电子云重叠愈多, 所形成的共价键就愈稳固。由此共价键就有方向性。

## 8.3 杂化轨道理论

### 8.3.1 杂化轨道的提出

在处理多原子分子,如  $AB_4$  型分子的构型问题时,价键理论遇到不少困难。例如,  $CH_4$  的结构用 C 原子基态的电子组态  $1s^2 2s^2 2p^2$  就不能解释。为了阐明 4 个等价的 C—H 键和四面体构型这一实验事实,提出了如下观点:成键的轨道不是纯粹的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , 而可能是由它们“混合”起来重新组成的一组新轨道,其中每一新轨道含有  $(1/4)s$  和  $(3/4)p$  的成分。这样的新轨道叫做“杂化原子轨道”,简称杂化轨道(HAO)。若干不同类型的原子轨道“混合”起来重新组成一组新的原子轨道的过程叫做原子轨道的“杂化”。有了轨道杂化的概念,价键理论的应用范围就大大地扩大了,不但可以解释双原子分子,而且可以解释许多多原子分子包括配合物的结构和性能问题。

### 8.3.2 杂化轨道理论

杂化轨道理论主要讨论分子的几何构型问题,而决定几何构型的主要是分子  $\sigma$  键所组成的骨架。当然  $\sigma$  键的组成与成键两原子的原子轨道的角度部分最大重叠有关。杂化轨道理论的要点如下:

(1) 杂化原子轨道是未杂化的原子轨道的线性组合,由几个独立的原子轨道( $\varphi_i$ )的线性组合,必得到几个独立的新的原子轨道(HAO,用  $\Phi_j$  表示),则

$$\Phi_j = \sum_i c_{ji} \varphi_i \quad (8-31)$$

由于杂化时最关心的是原子轨道中的角度部分( $Y(\theta, \varphi)$ ),所以  $\Phi_j$  又可写成角度部分的组合,即

$$\Phi_j = \sum_i c_{ji} Y_i(\theta, \varphi) \quad (8-32)$$

$Y_i(\theta, \varphi)$  是一组正交归一化的波函数, 构造出的杂化轨道  $\Phi_j$  也是一组正交归一化的波函数, 即

$$\int \Phi_j \Phi_k d\tau = \begin{cases} 1, & \text{当 } j=k \\ 0, & \text{当 } j \neq k \end{cases} \quad (8-33)$$

当  $j=k$  时, 利用式(8-32), 有

$$\int \Phi_j^2 d\tau = \sum_i c_{ji}^2 \int Y_i^2(\theta, \varphi) d\tau = c_{j1}^2 + c_{j2}^2 + \cdots + c_{jn}^2 = 1$$

假设有  $n$  个原子轨道的角度部分叠加。若对于  $s, p$  杂化, 即有 1 个  $s$  轨道, 3 个  $p$  轨道, 则有

$$\int \Phi_j^2 d\tau = c_{j1}^2 + c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + c_{j4}^2 = 1$$

若  $c_{j1}^2 = \alpha_j$ ,  $c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + c_{j4}^2 = \beta_j$ , 那么

$$\alpha_j + \beta_j = 1 \quad (8-34)$$

我们可以把  $c_{j1}^2, c_{j2}^2, c_{j3}^2$  和  $c_{j4}^2$  分别理解为  $\varphi_s, \varphi_{p_x}, \varphi_{p_y}$  和  $\varphi_{p_z}$  对杂化轨道  $\Phi_j$  贡献的百分数。而  $\alpha_j$  和  $\beta_j$  则可理解为  $s$  轨道和  $p$  轨道对杂化轨道贡献的百分数。

若各杂化轨道  $\Phi_j (j=1, 2, \cdots, n)$  是  $\alpha_j$  和  $\beta_j$  的数值相同的等性杂化轨道, 如  $s, p$  杂化

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha, \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta \quad (8-35)$$

于是有  $\alpha = c_{j1}^2$ , 即  $c_{j1} = \sqrt{\alpha}$ , 这就求出了第 1 个系数。

关于  $\Phi_j$  的正交性。若设两个杂化轨道:

$$\Phi_j = \sum_i c_{ji} \varphi_i, \quad \Phi_l = \sum_k c_{lk} \varphi_k$$

则有

$$\int \Phi_j \Phi_l d\tau = \sum_i \sum_k c_{ji} c_{lk} \int \varphi_i \varphi_k d\tau = \sum_i c_{ji} c_{li} = 0 \quad (8-36)$$

对于  $s, p$  杂化, 有

$$c_{j1}c_{l1} + c_{j2}c_{l2} + c_{j3}c_{l3} + c_{j4}c_{l4} = 0 \quad (8-37)$$

(2)  $\Phi_j$  应满足最大重叠原理。原子轨道之所以要进行杂化, 是

为了在保持一定的核间距离时有利于沿键轴方向与其他原子的原子轨道发生较大程度的重叠,或在核间距离可变时,与更远原子的原子轨道发生重叠以便形成较多的键。因此,杂化轨道应在某个方向上伸展得较远(即有极大值),才能使这个杂化轨道有较大的这种能力。在经典的杂化理论中,把某个杂化轨道在它极大方向上的这个极大值,定义为此杂化轨道的成键能力 $f$ 。杂化轨道实际上是由原子轨道的角度部分组合而成的,那么这些 $s, p, d$ 的成键能力有多大呢?对于不同原子轨道,它们在不同方向上伸展的远近距离是不同的,如 $p_x, p_y, p_z$ 在 $x, y, z$ 方向上有极大值。由Unsold定理<sup>①</sup>

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (8-38)$$

看出,当 $l$ 值一定时,各 $m$ 值相应的 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 的模平方和等于 $(2l+1)/4\pi$ ,它反映了对于 $l$ 一定的状态、球形电子云的球的大小。或者说,若把 $(2l+1)/4\pi$ 看作球半径的平方,则它开方的绝对值,可以比作 $l$ 值一定时各简并轨道( $m$ 值不同)所组成的球形电子云的球半径,或看作形成此球的轨道半径、轨道长度。于是, $s, p, d$ 等轨道的角度部分的平均长度分别是 $\sqrt{1/4\pi}, \sqrt{3/4\pi}, \sqrt{5/4\pi}$ 等。既可对它们伸展的程度进行比较,也可以用它们来定义 $s, p, d$ 原子轨道的成键能力。当取 $\sqrt{1/4\pi}$ 为单位时,定义 $s, p, d$ 等轨道的成键能力分别为

$$f_s=1, f_p=\sqrt{3}, f_d=\sqrt{5}, \dots$$

### 8.3.3 $s-p$ 等性杂化

由式(8-32)知,杂化轨道的一般式为

$$\begin{cases} \Phi_I = c_{11}s + c_{12}p_x + c_{13}p_y + c_{14}p_z = c_{11}s + g_I p_I \\ p_I = \frac{1}{g_I} (c_{12}p_x + c_{13}p_y + c_{14}p_z) \end{cases} \quad (8-39)$$

① 刘范, 原子结构与简单共价分子, 武汉: 华中师范大学出版社, 1988

若  $c_{j1}^2 = g_j^2 = 1/2$ , 就是  $sp$  等性杂化; 若  $c_{j1}^2 = 1/3, g_j^2 = 2/3$ , 就是  $sp^2$  等性杂化; 若  $c_{j1}^2 = 1/4, g_j^2 = 3/4$ , 就是  $sp^3$  等性杂化。对于  $sp$  等性杂化, 有

$$\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{2}}s \pm \frac{1}{\sqrt{2}}p_j$$

$p_j$  应满足归一化条件:

$$\int p_j^2 d\tau = \frac{1}{g_j^2} (c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + c_{j4}^2) = 1$$

即

$$g_j^2 = c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + c_{j4}^2$$

对于  $sp$  杂化,  $g_j^2 = 1/2$ , 则

$$c_{j2}^2 + c_{j3}^2 + c_{j4}^2 = \frac{1}{2}$$

由于是等性杂化, 可令  $c_{j2}^2 = c_{j3}^2 = c_{j4}^2$  或  $3c_{j2}^2 = 3c_{j3}^2 = 3c_{j4}^2$ , 从而

$$c_{j2} = \pm \sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_{j3} = \pm \sqrt{\frac{1}{6}}, \quad c_{j4} = \pm \sqrt{\frac{1}{6}}$$

于是得到两个正交归一化的  $sp$  等性杂化轨道为

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{6}}p_y + \frac{1}{\sqrt{6}}p_z \quad (8-40)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y - \frac{1}{\sqrt{6}}p_z$$

由此可见, 总的  $p$  成分是  $3 \times (1/\sqrt{6})^2 = 1/2$ , 与  $s$  成分相同, 所以是  $sp$  等性杂化。另外再也找不到第 3 个与  $\Phi_1, \Phi_2$  都正交, 且含有  $s$  和  $p$  成分的杂化轨道, 只有  $p_x, p_y, p_z$  组成的 2 个纯的  $p$  轨道。可见参加杂化的是 4 个原子轨道, 得到的杂化轨道是 2 个, 及另外 2 个新的  $p$  原子轨道, 故杂化前后的独立轨道数是守恒的, 但参加杂化的原子轨道数与得到的杂化轨道数并不守恒。因此, 平常讲  $sp$  等性杂化, 不要误认为只准 1 个  $s$  和 1 个  $p$  轨道杂化, 不准 3 个  $p$  轨道都参加杂化。当然, 要得到 2 个等性  $sp$  杂化轨道, 至少要有

1 个  $s$  和 1 个  $p$  参加,这是通常所讨论的情况。

关于  $sp$  杂化轨道的成键能力,由式(8-34)和(8-39),且令  $g_j^2 = \beta_j$ , 有

$$\alpha_j + \beta_j = 1$$

$$\Phi_j = \sqrt{\alpha_j} s + \sqrt{\beta_j} p_j \quad (8-41)$$

代入纯  $s$  和  $p$  轨道的成键能力,  $f_s = 1, f_p = \sqrt{3}$  得

$$f_j = (\Phi_j)_{\max} = \sqrt{\alpha_j} + \sqrt{3\beta_j} \quad (8-42)$$

这样有

$$sp: \alpha_j = 1/2, \quad \beta_j = 1/2$$

$$f_{sp} = \sqrt{1/2} + \sqrt{3/2} = 1.932 \quad (j=1,2)$$

$$sp^2: \alpha_j = 1/3, \quad \beta_j = 2/3$$

$$f_{sp^2} = \sqrt{1/3} + \sqrt{2} = 1.991 \quad (j=1,2,3)$$

$$sp^3: \alpha_j = 1/4, \quad \beta_j = 3/4$$

$$f_{sp^3} = \sqrt{1/4} + \sqrt{9/4} = 2.000 \quad (j=1,2,3,4)$$

上式表明,  $sp^3$  大头伸展得最远,因此成键能力最大,所有杂化轨道的  $f$  都比纯  $s$  和纯  $p$  的要大。设

$$\Phi_j = \sqrt{\alpha_j} s + \sqrt{\beta_j} p_j, \quad \Phi_l = \sqrt{\alpha_l} s + \sqrt{\beta_l} p_l$$

由于两个不同的杂化轨道正交,有

$$\begin{aligned} \int \Phi_j \Phi_l d\tau &= \sqrt{\alpha_j \alpha_l} + \sqrt{\beta_j \beta_l} \int p_j p_l d\tau = 0 \\ \int p_j p_l d\tau &= -\sqrt{\frac{\alpha_l}{\beta_j}} \sqrt{\frac{\alpha_j}{\beta_l}} = -\frac{1}{\lambda_j} \cdot \frac{1}{\lambda_l} \end{aligned} \quad (8-43)$$

于是

$$\lambda_j^2 = \frac{\beta_l}{\alpha_j} = \frac{g_l^2}{c_{jl}^2} \quad (8-44)$$

表示在杂化轨道中,  $p$  成分是  $s$  成分的  $\lambda_j^2$  倍,所以这个杂化轨道为  $sp^{\lambda_j^2}$ ,  $\lambda_j^2$  称为第  $j$  个杂化轨道的杂化指数。

应该说明的是,  $p_j, p_l$  是  $p_x, p_y, p_z$  的两种不同的线性组合, 故  $\int p_j p_l d\tau \neq 0$ , 即一般不正交。利用式(8-39), 积分有

$$\begin{aligned} \int p_j p_l d\tau &= \frac{1}{g_j g_l} \int (c_{j2} p_x + c_{j3} p_y + c_{j4} p_z) (c_{l2} p_x + c_{l3} p_y + c_{l4} p_z) d\tau \\ &= \left( \frac{c_{j2}}{g_j} \right) \left( \frac{c_{l2}}{g_l} \right) + \left( \frac{c_{j3}}{g_j} \right) \left( \frac{c_{l3}}{g_l} \right) + \left( \frac{c_{j4}}{g_j} \right) \left( \frac{c_{l4}}{g_l} \right) \end{aligned}$$

与两个矢量的点乘积

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} &= a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \\ &= AB \cos \theta \end{aligned}$$

比较, 因  $p_j, p_l$  是自身归一化的, 所以有

$$\int p_j p_l d\tau = \cos \theta_{jl} \quad (8-15)$$

于是式(8-43)可改写为

$$\lambda_j \lambda_l \cos \theta_{jl} = -1 \quad (8-16)$$

式中  $\theta_{jl}$  是  $p_j$  和  $p_l$  间的夹角, 实际上  $\theta_{jl}$  就是  $\Phi_j$  和  $\Phi_l$  间的夹角。式(8-46)也适用于不等性  $sp$  杂化的情况, 因为  $\Phi_j$  或  $\Phi_l$  的表达式并未限定  $s$  (或  $p$ ) 的成分应该相等。对于等性  $sp$  杂化, 只需令  $\lambda_j = \lambda_l = \lambda$ , 则式(8-46)为

$$\begin{cases} \lambda^2 \cos \theta = -1 \\ \alpha + \beta \cos \theta = 0 \end{cases} \quad (8-47)$$

于是有

$$sp: \alpha=1/2, \beta=1/2, \lambda^2=1, \cos \theta=-1, \theta=180^\circ$$

$$sp^2: \alpha=1/3, \beta=2/3, \lambda^2=2, \cos \theta=-1/2, \theta=120^\circ$$

$$sp^3: \alpha=1/4, \beta=3/4, \lambda^2=3, \cos \theta=-1/3, \theta=109^\circ 28'$$

由上所述, 杂化轨道中  $p$  成分愈多,  $\beta$  值愈大,  $\lambda^2$  也愈大,  $\theta$  角就愈小且接近  $90^\circ$  (接近纯  $p$  情况)。因此, 由  $\theta$  角的大小可以算出杂化指数  $\lambda^2$  值和杂化原子轨道中  $p$  成分的多少, 从而了解  $\sigma$  键的构成情况。

另外, 还有  $sp$  不等性杂化,  $dsp, spf$  等杂化。值得指出的是,

唐敖庆、戴树珊<sup>①</sup>提出了包括  $f$  轨道在内的两个等性杂化和不等性杂化轨道之间的最大夹角  $\theta$  的计算公式,它们是

$$\begin{aligned} \alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \delta \left( \frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) = 0 \\ \sqrt{\alpha_k} \sqrt{\alpha_l} + \sqrt{\beta_k} \sqrt{\beta_l} \cos \theta_{kl} + \sqrt{\gamma_k} \sqrt{\gamma_l} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta_{kl} - \frac{1}{2} \right) \\ + \sqrt{\delta_k} \sqrt{\delta_l} \left( \frac{5}{2} \cos^3 \theta_{kl} - \frac{3}{2} \cos \theta_{kl} \right) = 0 \end{aligned}$$

刘范、湛昌国等<sup>②</sup>研究了最大重叠原理决定的杂化轨道组成与键角的关系。

通常杂化轨道的极大值方向和键轴方向一致,形成圆柱型的通称的  $\sigma$  键。但有时极大值方向却与分子中成键两原子间的连接方向不同,使  $\sigma$  键弯曲,不存在绕键轴的圆柱型的对称性,这种弯曲的  $\sigma$  键称为弯键。有人曾测定 2,5-三环乙胺-1,4-苯醌  $C_6H_2O_2(NC_2H_4)_2$  在 110 K 下的晶体结构,并计算通过  $-NC_2H_4-$  三元环平面的差值电子密度图,指出轨道叠加最大区域在三角外侧。应用弯键理论可以说明键长、键角、旋转能障等现象。

## 8.4 群论在杂化轨道中的应用

1940 年后,有人从分子的对称性入手,运用群论全面总结了各种可能的杂化轨道。当然,群论只能给出由原子轨道所能组合的杂化轨道的各种可能性,至于具体分子到底形成何种杂化轨道,则要根据能量相近原理进行分析。

### 8.4.1 $\sigma$ -杂化轨道

在分子中如果形成的  $\sigma$  键是各原子按杂化轨道构成的,就是

① 唐敖庆、戴树珊. 东北人民大学自然科学学报, 1956, 2: 215

② Frank Liu, Chang-gao Zhan. Maximum Overlap Method and the Bond strength. Inter J. Quantum Chem., 1987., XXXI, 1

$\sigma$ -杂化轨道。在实际处理中,用分子点群来对原子轨道分类,而杂化轨道是原子轨道的线性组合。用分子点群对原子轨道分类,就是用群元素作用于原子轨道,其径向部分不会发生变化,起变化的只是角度部分。表 8-1 列出了  $s, p$  和  $d$  轨道的角波函数。

表 8-1  $s, p, d$  轨道的角波函数  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

轨 道			$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	
字母类型	完整多项式	简化多项式	归一化因子	角波函数
$s$			$\frac{1/\sqrt{\pi}}{2}$	
$p$	$z$		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\cos \theta$
	$x$		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \varphi$
	$y$		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin \theta \sin \varphi$
$d$	$2z^2 - x^2 - y^2$	$z^2$	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	$3\cos^2\theta - 1$
	$xz$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
	$yz$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
	$x^2 - y^2$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \cos 2\varphi$
	$xy$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \sin 2\varphi$

关于  $p_x, p_y, p_z$  轨道的角度部分已经介绍,这里将讨论  $d$  轨道的记号。例如

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \sin^2\theta \sin 2\varphi &= 2\sin^2\theta \sin \varphi \cos \varphi = 2(x/r)(y/r) \\
 &= (2/r^2)xy = \text{常数} \cdot xy
 \end{aligned}$$

$$(2) \quad 3\cos^2\theta - 1 = 3\cos^2\theta - \cos^2\theta - \sin^2\theta = 2\cos^2\theta - \sin^2\theta$$

由于

$$(x/r)^2 = \sin^2\theta \cos^2\varphi, \quad (y/r)^2 = \sin^2\theta \sin^2\varphi$$

则

$$(1/r^2)(x^2 + y^2) = \sin^2\theta$$

所以

$$\begin{aligned} 3\cos^2\theta - 1 &= 2(z^2/r^2) - (1/r^2)(x^2 + y^2) \\ &= \text{常数} \cdot (2z^2 - x^2 - y^2) \end{aligned}$$

因此,角波函数为常数乘  $3\cos^2\theta - 1$  的  $d$  轨道可以写为  $d_{2z^2-x^2-y^2}$ 。由于在大多数群中  $z^2$  和  $x^2 + y^2$  按同样的方式变换,即  $2z^2 - x^2 - y^2$  将按和  $z^2$  相同的方式变换,因而用较简洁的记号  $d_{z^2}$  表之。

用同样的方法,可推得  $f$  轨道的记号。

由轨道符号的下标部分的多项式,可以立刻确定处在坐标系中心一个原子上任何轨道的变换性质(如果它是一个  $p$  轨道或  $d$  轨道)。

下面讨论几种类型的分子的几何构型和杂化轨道。

### 1) $AB_3$ 型分子

这类分子和离子,如  $BF_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_3$ , 是平面三角形的,其中心原子 A 是以三个等性的杂化轨道与 B 原子形成  $\sigma$  键,所以是  $\sigma$ -杂化轨道。

$AB_3$  分子有一个  $C_3$  轴,还有垂直于  $C_3$  轴的  $C_2$  轴和对称面  $\sigma_h$ ,所以这类分子属于  $D_{3h}$  群,其元素为  $\{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\}$ , 共有 12 个元素,分为 6 个共轭类,所以有 6 个不可约表示,其特征标表见表 8-2。

若以 A 原子的 3 个杂化轨道为基矢量,将群元素作用到这些基向量上,得到矩阵表示,其对角元之和,就是表示矩阵(一般是可约的)的特征标。我们也可以运用“特征标等于不被操作移位的矢量数目”这一简单规则,很快写出相应操作的表示矩阵的特征标。如图 8-2,  $E$  作用于  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  上,三个矢量不移位,故  $E$  的特征标

为3;  $C_3$  作用这3个矢量上, 它们都移位, 故  $C_3$  的特征标为0; 依次可以构造出其他操作对应的特征标, 它们都列于  $D_{3h}$  群特征标表的最下面一行。

表 8-2  $D_{3h}$  群的特征标表

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$s$ $d_{z^2}$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$p_x, p_y$ $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$p_z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$d_{xz}, d_{yz}$
$\Gamma_g$	3	0	1	3	0	1	$\sigma$ -杂化轨道

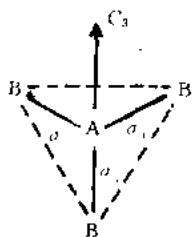


图 8-2  $AB_3$  型分子

根据可约表示与不可约表示的关系, 可以看出:

$$\Gamma_g = A_1' \oplus E' \quad (8-48)$$

即中心原子 A 的杂化轨道所属的可约表示包含一个一维的不可约表示  $A_1'$  和一个二维的不可约表示  $E'$ 。

而由特征标表可以看出有哪些原子轨道属于不可约表示  $A_1'$  和  $E'$ , 见表 8-3。

表 8-3  $AB_3(D_{3h})$  分子杂化轨道的可能类型

$A_1'$		$E'$	可能类型
$s$		$p_z, p_y$	$sp^2, d^2s$
$d_{z^2}$		$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$dp^2, d^3$

可见中心原子 A 的杂化轨道可有  $sp^2, d^2s, dp^2, d^3$  四种杂化的可能性, 由这些原子轨道线性组合而得到的适合  $D_{3h}$  这个点群的杂化轨道都具有平面三角形的几何构型。

由群论的结果可以得到形成平面三角形分子的中心原子 A 所用的杂化轨道的各种可能性, 但对于每个具体分子, 其中 A 原子到底采用哪些原子轨道组合成杂化轨道, 则要根据各原子轨道的能量高低, 以及组成的杂化轨道与 B 原子轨道的能量高低来分析, 只有那些能量相近的轨道形成的化学键才是稳定的。如对甲基来说, 则是由  $2s$  和  $2p$  轨道组成  $sp^2$  杂化轨道, 而对某些过渡元素, 则可能是  $(n-1)d$  与  $ns$  轨道组成  $d^2s$  杂化轨道。

## 2) $AB_4$ 型分子

$AB_4$  型分子的几何构型有两种, 一种是正四面体, 如  $MnO_4^-$ ,  $MnO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $CH_4$  等, 另一种是平面四边形, 如  $AuCl_4^-$  等。

先讨论正四面体型分子, 如图 6-7 所示, 其中心是 A 原子, 4 个 B 原子在 4 个顶点上。这种分子有 3 个  $C_2$  轴, 它们也是  $S_4$  轴, 因绕它们中的任意一个轴转  $2\pi/2$ , 分子可以复原, 同时, 绕此轴转  $2\pi/4$ , 再反映, 分子也复原, 所以是  $C_2$  和  $S_4$  轴; 通过 1 个 B 原子和中心 A 原子并垂直于另 3 个 B 原子所构成的平面的轴是 1 个  $C_3$  轴; 还有斜线所表明的  $\sigma_d$  对称面, 所以这种分子属于  $T_d$  群, 共有 24 个元素:

$$\{E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d\}$$

分成 5 个共轭类, 所以有 5 个不可约表示, 其特征标列于表 8-4 中。

表 8-4 中  $T$  是表示三维的不可约表示, 所以基向量有三个。与上面讨论一样, 将  $T_d$  点群的各元素作用于分子, 可以得到可约矩阵表示, 其特征标为  $\chi(E)=4$ ; 经  $C_3$  作用, 通过  $C_3$  轴的 B 原子不动, 其他 3 个 B 原子都移动, 所以  $\chi(C_3)=1$ ; 绕  $C_2$  轴转  $180^\circ$ , 4 个 B 原子都移动, 所以  $\chi(C_2)=0$ ; 绕  $S_4$  轴转  $90^\circ$ , 再反映都移动,  $\chi(S_4)=0$ ; 在对称面  $\sigma_d$  上的两个 B 原子不动, 其他两个移动, 所以  $\chi(\sigma_d)=2$ , 所得结果列于表 8-4 的最后一行。将可约表示向不可约

表示分解,可以得到

$$\Gamma_a = A_1 \oplus T_2 \quad (8-49)$$

表 8-4  $T_d$  群的特征标表

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$s$ $r^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	
$T_1$	3	0	-1	1	-1	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$p_x, p_y, p_z$ $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$
$T'_2$	4	1	0	0	2	$\sigma$ -杂化轨道

$A_1$  和  $T_2$  所对应的基向量或原子轨道见表 8-5。所以  $AB_4$  型正四面体构型分子的中心原子 A, 可以用  $ns$  和  $np$  组成 4 个  $sp^3$  等性杂化轨道, 与 B 形成 4 个  $\sigma$  键, 其方向指向正四面体的 4 个顶点, 如  $CH_4$ 。也可以用  $(n-1)d$  和  $ns$  原子轨道组成  $d^3s$  杂化轨道, 如  $MnO_4^-$  离子中的 Mn。

表 8-5  $AB_4(T_d)$  群分子中心原子的杂化类型

$A_1$	$T_2$	杂化类型
$s$	$p_x, p_y, p_z$	$sp^3$
	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$d^3s$

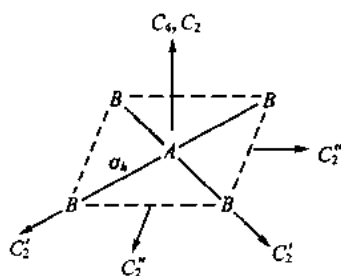


图 8-3  $AB_4$  平面四边形分子

$AB_4$  型分子的另一种几何构型是平面四边形(如图 8-3), 这种分子有 1 个通过中心原子 A 并垂直于分子平面的  $C_4$  轴, 有若干个垂直于  $C_4$  轴的  $C_2, C_2', C_2''$  轴, 有  $\sigma_h$ , 此平面垂直于  $C_4$  轴, 所以这种分子属于  $D_{4h}$  点群:

$$\{E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$$

共有 16 个群元素, 10 个共轭类。这种点群由于有对称中心元素  $i$ , 所以群元素多一倍, 部分特征标见表 8-6。

表 8-6  $D_{4h}$  群的部分特征标表

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$s$ $d_{z^2}$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$d_{x^2-y^2}$
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$p_x, p_y$
$\Gamma_g$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	

$$\Gamma_g = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_u \quad (8-50)$$

这些不可约表示所对应的原子轨道见表 8-7。

表 8-7  $AB_4(D_{4h})$  分子的可能杂化类型

$A_{1g}$	$B_{1g}$	$E_u$	杂化类型
$s$		$p_x, p_y$	$dsp^2$
$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$		$d^2p^2$

所以  $AB_4$  型平面四边形分子的中心原子  $A$ , 可以用  $(n-1)d$ ,  $ns$  和  $np$  原子轨道组合成  $dsp^2$  杂化轨道, 或者是  $(n-1)d$  和  $np$  组合成  $d^2p^2$  杂化轨道。

关于  $AB_3$  型(如  $PCl_3$ )双三角锥型分子、 $AB_6$  型(如  $SF_6$ )正八面体型分子的中心原子的杂化类型在这里就不介绍了。

#### 8.4.2 $\pi$ -杂化轨道

我们知道, 分子中各原子除了一些原子轨道组合成杂化轨道形成  $\sigma$  键之外, 还有一些原子轨道(不同原子的), 在对称性匹配的情况下, 还可能形成  $\pi$  键, 这些  $\pi$  键的生成, 有利于增强分子的稳

定性。如  $AB_3$  型分子,除  $sp^2$  或  $d^2s$  杂化轨道外,还有一些原子轨道或者与分子平面垂直,或者与分子平面平行。另外,B 原子的  $p$  轨道,除了与 A 形成  $\sigma$  键外,也还有与 A—B 键垂直或平行的两个  $p$  轨道,我们用 B 原子上的向上的箭头表明与 A—B 的  $\sigma$  键垂直的  $p$  轨道,另外 3 个箭头表明与 A—B 的  $\sigma$  键平行的  $p$  轨道(见图 8-4)。这样 A 和 B 原子之间,除了  $\sigma$  键外,还有可能形成  $\pi$  键,这

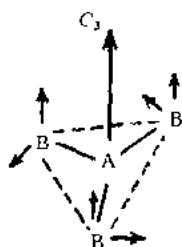


图 8-4  $AB_3$  分子的  $\pi$ -杂化

种  $\pi$  键可能是垂直于分子平面的,记为  $\pi(\perp)$ ,或者是平行于分子平面的,记为  $\pi(\parallel)$ 。对于具体分子,A 和 B 之间到底形成那种  $\pi$  键,要根据 B 原子对 A 原子的要求。那么 A 原子的哪些原子轨道可以组合成  $\pi(\perp)$  或者  $\pi(\parallel)$  的杂化方案呢? 我们可以用群论的方法来讨论。

我们取 3 个 B 原子的 6 个  $p$  原子轨道的集合作为群的基矢量,这个分子属于  $D_{3h}$  点群。用群元素作用于这个矢量集合所构成的基,再次应用简单规则,任何被对称操作移位的矢量对特征标的贡献为零,不变的则贡献为 +1。这里还将发现,一个矢量可能不移动到新的位置而是方向反号,因此变到它自身的负值,所以对特征标的贡献为 -1。按这种方法很容易得到  $\Gamma_\pi$ ,列表如下:

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\pi$	6	0	-2	0	0	0
$\Gamma_\pi(\perp)$	3	0	-1	-3	0	1
$\Gamma_\pi(\parallel)$	3	0	-1	3	0	-1

于是有

$$\Gamma_\pi = \Gamma_\pi(\perp) \oplus \Gamma_\pi(\parallel)$$

由  $D_{3h}$  群的特征标表, $\Gamma_\pi(\perp)$ ,  $\Gamma_\pi(\parallel)$  向不可约表示分解分别是

$$\Gamma_{\pi}(\perp) = A_2'' \oplus E'', \quad \Gamma_{\pi}(\parallel) = A_2' \oplus E' \quad (8-51)$$

这些不可约表示所对应的基向量见下表。表中也列出了  $AB_3$  型分子  $\pi$ -杂化轨道的类型。

$A_2'$	$A_2''$	$E'$	$E''$	$\Gamma_{\pi}(\perp)$	$\Gamma_{\pi}(\parallel)$
	$p_z$	$p_x, p_y$		$d^2p$	$p^2, d^2$
		$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}, d_{yz}$		

因此,为了使 A 原子与每个 B 原子形成 1 个垂直于分子平面的  $\pi$  键,它必须用由一个按  $A_2''$  变换的原子轨道( $p_z$ )和按  $E''$  变换的一对简并轨道( $d_{xz}, d_{yz}$ )所组成的 3 个等性的  $d^2p$  型  $\pi$ -杂化轨道。

对于  $\pi(\parallel)$ -杂化轨道,由于没有  $A_2'$  所对应的原子轨道,所以不可能组合成 3 个等性的  $\pi(\parallel)$ -杂化轨道,因而不能形成 3 个平行于分子平面的 A-B  $\pi$  键,它表示只能有两个  $\pi(\parallel)$  键平均分配在 3 个 B 原子间。

这些  $\pi$  键的形成对形成络离子是很重要的。

### 8.4.3 杂化轨道的造出

下面以  $AB_3$  型分子为例,造出  $\sigma$ -杂化轨道的具体形式。由上所述,中心原子 A 必须用属于不可约表示  $A_1'$  和  $E'$  的原子轨道组成杂化轨道,设杂化轨道为  $sp^2$ ,则属于  $A_1'$  的基矢量是  $s$ ,属于  $E'$  的是  $p_x$  和  $p_y$ ,3 个杂化轨道波函数可写为

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= c_{11}s + c_{12}p_x + c_{13}p_y \\ \sigma_2 &= c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y \\ \sigma_3 &= c_{31}s + c_{32}p_x + c_{33}p_y \end{aligned} \quad (8-52)$$

如果能求出式(8-52)中的各系数  $c_{ij}$ ,则各原子轨道在杂化轨道中的比例就知道了。上式可改写为

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} \quad (8-53)$$

求出  $c_{ij}$  也就是要找一个矩阵  $C$ 。

显然,中心原子 A 的  $s, p_x, p_y$  三个原子轨道也可以由  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  线性组合表示,即矢量的逆变换,它也可以写成矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (8-54)$$

这个变换矩阵记为  $D$ , 其中  $D$  矩阵是  $C$  矩阵的逆矩阵。因此, 决定  $C$  矩阵元的一种方法是有了  $D$  矩阵再取它的逆矩阵。取逆矩阵的方法本身是很简单的过程, 因为  $C, D$  是正交矩阵, 因此逆矩阵就是其转置矩阵。

现在的关键是找  $D$  矩阵。 $D$  矩阵描述了将 3 个为一组的等价基函数转换成一组具有原子轨道对称性的线性组合的变换关系, 后者又具有对应于分子对称群的某些不可约表示的对称性。已经知道, 投影算符可以作出这种符合对称性的线性组合。它的系数就是所求矩阵的矩阵元。因此, 如果我们应用投影算符将一组等价  $\sigma$  轨道——或者是中心原子上的杂化轨道或者是在相邻原子上的  $\sigma$  轨道——变换成对称性匹配的函数(SALC)或叫群轨道, 我们就得到一组构成  $D$  矩阵的系数, 现在作以系统地推导。

我们知道, 为了形成稳定的化学键, B 原子的原子轨道的对称性也必须与 A 原子的原子轨道对称性相同, 即 B 的原子轨道也必须是属于  $A'_1$  和  $E'$  的不可约表示。那么对 B 的原子轨道也要进行线性组合, 以便得到新的属于不可约表示  $A'_1$  和  $E'$  的对称性匹配的函数。

设 3 个 B 原子(见图 8-2)的原子轨道分别为  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ 。根据式 (8-48) 可约表示分解为  $A'_1$  和  $E'$  两个不可约表示的直和, 故可用  $\hat{P}^{A'_1}$  和  $\hat{P}^{E'}$  两个投影算符造出对称性匹配的函数  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ 。

首先将  $\hat{P}^{A'_1}$  投影算符作用于  $\varphi_1$  上, 得

$$\psi_1 \approx \hat{P}^{A'_1} \varphi_1 \approx \sum_R \chi(R) A'_1 R \varphi_1$$

$$\begin{aligned}
&= 1 \cdot E\varphi_1 + 1 \cdot C_3\varphi_1 + 1 \cdot C_3^2\varphi_1 \\
&\quad + 1 \cdot C_2^{(1)}\varphi_1 + 1 \cdot C_2^{(2)}\varphi_1 + 1 \cdot C_2^{(3)}\varphi_1 \\
&\quad + 1 \cdot \sigma_3\varphi_1 + 1 \cdot S_3\varphi_1 + 1 \cdot S_3^5\varphi_1 \\
&\quad + 1 \cdot \sigma_v^{(1)}\varphi_1 + 1 \cdot \sigma_v^{(2)}\varphi_1 + 1 \cdot \sigma_v^{(3)}\varphi_1 \\
&\approx \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3
\end{aligned}$$

经归一化,得

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

若用  $\hat{P}^E$  作用到  $\varphi_1$ , 得

$$\psi_2 \approx \hat{P}^E \varphi_1 \approx 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3$$

归一化后为

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)$$

这是  $E'$  不可约表示的投影算符造出的一个函数。另一函数造法, 见第 6 章, 具体结果为

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3)$$

$\psi_1$  是属于  $A_1'$  不可约表示的,  $\psi_2, \psi_3$  是属于  $E'$  不可约表示的, 所以它们的对称性与 A 原子的原子轨道是相同的。将它们写成矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{pmatrix} \quad (8-55)$$

显然这个变换矩阵就是我们要找的  $D$  矩阵。由于  $D$  是正交矩阵, 所以其转置就是  $D$  的逆矩阵  $D^{-1}=C$ ,

$$C = D^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (8-56)$$

将  $C$  矩阵代入式(8-53), 有

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} \quad (8-57)$$

所以杂化轨道波函数为

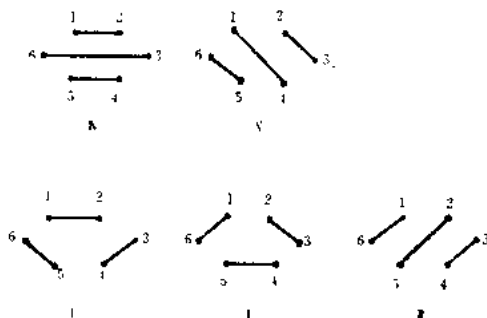
$$\begin{cases} \sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_x \\ \sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ \sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \end{cases} \quad (8-58)$$

显然这 3 个杂化轨道是等性的, 因为其中的  $s$  成分都是  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 。这 3 个波函数是正交归一化的。

## 8.5 苯的 $\pi$ 电子基态

按照电子配对理论, 苯分子的 6 个  $p$  电子可以两两配对, 形成 3 个  $\pi$  键。这种配对有多少种方式呢? 由 Rumer 规则: 将成键轨道 (一般就是原子) 1, 2, 3, ... 排成环状, 然后用直线使轨道配对, 没有交叉线的结构都是独立的, 称为正则结构, 组成一个集合, 其数目

为  $(2n)!/[n!(n+1)!]$ , 其中  $2n$  为参与成键的轨道数。这样苯分子没有交叉线的结构只有 5 个, 如下:



I, II 称为 Kekulé 结构, III, IV, V 称为 Dewar 结构。

苯的试探波函数可表示为

$$\Phi = c_1(\psi_1 + \psi_1) + c_2(\psi_{II} + \psi_{IV} + \psi_V) \quad (8-59)$$

由对称性可知, 2 个 Kekulé 结构的系数相等, 3 个 Dewar 结构的系数相等。计算表明 Dewar 结构的能量比较高, 从而它的系数比较小, 即  $c_2 < c_1$ 。

设体系的变分函数为

$$\Phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_k\psi_k + \cdots + c_m\psi_m \quad (8-60)$$

由变分法, 将  $\Phi$  (实函数) 代入下式

$$E = \frac{\int \Phi \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi \Phi d\tau} \quad (8-61)$$

按照第 5 章的处理过程, 通过  $E$  对各系数偏导求其极小值, 使系数  $c_k$  不完全为零解的条件是

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1m} - ES_{1m} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2m} - ES_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{m1} - ES_{m1} & H_{m2} - ES_{m2} & \cdots & H_{mm} - ES_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (8-62)$$

解此久期行列式可得  $E$ , 由  $E$  可求出系数, 一组系数就定出体系的近似波函数。这里要计算 3 种积分:

$$H_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha} \hat{H} \psi_{\alpha} d\tau, \quad H_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha} \hat{H} \psi_{\beta} d\tau, \quad S_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha} \psi_{\beta} d\tau$$

若只考虑  $\pi$  电子, 则  $\hat{H}$  只是  $\pi$  电子体系的 Hamilton 算符。而  $\psi_{\alpha}$  是按某种配对方式写出的波函数, 若有  $N$  个  $\pi$  电子, 它应该是  $2^{N/2}$  个  $N \times N$  的行列式的组合。如苯的 Kekule 结构 I (1-2 配对, 3-4 配对, 5-6 配对) 的  $\psi_1$  为

$$\begin{aligned} \psi_1 = & \{ | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | - | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | \\ & - | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | - | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | \\ & + | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | + | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | \\ & + | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | - | \bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{z3} \bar{p}_{z4} \bar{p}_{z5} \bar{p}_{z6} | \} \end{aligned}$$

其中  $\bar{p}_z, \underline{p}_z$  分别表示电子自旋为  $\alpha$  和  $\beta$ 。显然  $\pi$  电子多时积分很麻烦。这里介绍一种近似计算方法。 $H_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha} \hat{H} \psi_{\alpha} d\tau$  是  $\psi_{\alpha}$  所描写的结构的能量, 它可以用一种“完全配对”的近似方法来计算。由氢分子的

$$E_i = E_s = 2E_H + \frac{Q+J}{1+S^2}$$

$$E_i = E_A = 2E_H + \frac{Q-J}{1-S^2}$$

出发, 引入  $E_+ = E_s, E_- = E_A, E_{\text{原子}} = 2E_H = E_A + E_B$  (没有组成化学键的能量), 并略去重叠积分  $S^2$ , 则上式合并为

$$E_{\pm} = E_{\text{原子}} + Q \pm J \quad (8-63)$$

由上式可见, 如果原子 A 的一个电子和原子 B 的一个电子自旋相反, 则  $\psi_A$  和  $\psi_B$  相互作用的结果为  $+J$ , 因为  $J$  为负值, 从而使能量降低。反之, 如果这两个电子自旋平行, 则贡献为  $-J$ , 使能量升高。自旋相反的是单重态, 自旋平行的是三重态。

对于苯分子, 我们只考虑  $\pi$  电子, 略去  $E_{\text{原子}}$ , 同时忽略非相邻原子间的相互作用, 则 Kekule 结构式 I 的能量为

$$E_K = Q + J_{12} + J_{34} + J_{56} - \frac{1}{2}(J_{23} + J_{45} + J_{61})$$

$J_{12}, J_{34}, J_{56}$  分别表示 1 与 2、3 与 4、5 与 6 号 C 原子的电子配对, 自旋相反, 及对能量的贡献 (交换积分, 其值为负使体系能量降低)。而  $-(1/2)J_{23}$  表示 2 与 3 号 C 原子相邻, 但按 Kekule 结构式 1, 两电子不相互配对, 不知道 2 号 C 原子的电子与 3 号 C 原子的电子自旋是平行或反平行, 这时可以认为 4 种可能的状态具有相同的权重, 其中有 3 个对应三重态, 自旋平行, 贡献为  $-J_{23}$ , 有 1 个对应单重态, 自旋相反, 贡献为  $+J_{23}$ , 4 种可能状态的贡献  $(1/4)J_{23} + (3/4)(-J_{23}) = -(1/2)J_{23}$ 。同理有  $-(1/2)J_{45}$  和  $-(1/2)J_{61}$ 。

而 Dewar 结构式 IV 的能量应为

$$E_D = Q + J_{12} + J_{45} - \frac{1}{2}(J_{23} + J_{34} + J_{56} + J_{61})$$

因为 3 号原子与 5 号原子不是相邻原子, 故没有交换积分的贡献。

如果键的长度全相等, 则这些  $J_{12}, J_{34}$  等数值上都是相等的, 因此 2 个 Kekule 结构的能量相同, 3 个 Dewar 结构的能量相同, 即

$$E_K = Q + \frac{3}{2}J, \quad E_D = Q$$

可见 Kekule 结构的能量要比 Dewar 结构的能量低  $1.5|J|$ , 通过下面的讨论可知, 对苯由实验数据可定出

$$|J| = 140.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以凯库勒结构的能量要比杜瓦结构的低  $209.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右。

下面介绍计算  $H_{\kappa\lambda} - ES_{\kappa\lambda}$  的方法。

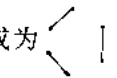
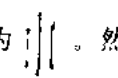


首先假定凡不是紧邻的原子轨道间的重叠积分和交换积分, 一概可以忽略不计。然后为了求  $H_{\kappa\lambda} - ES_{\kappa\lambda}$ , 先分别画出相应于  $\psi_{\kappa}$  和  $\psi_{\lambda}$  的结构式, 用  $(\kappa)$  和  $(\lambda)$  表示。例如  $(\kappa)$  表示苯的一个 Kekule 结构,  $(\lambda)$  表示苯的一个 Dewar 结构:



(κ)



(λ)

若略去  $\sigma$  键骨架, 于是  $(\kappa)$  成为 ,  $(\lambda)$  成为 。然后将这两个简化图彼此重叠, 得 。通常将封闭线部分称为“岛”, 规定  也算一个“岛”。 $(\kappa)$  与  $(\lambda)$  叠加后岛的数目  $n=2$ 。可以证明

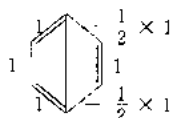
$$H_{\kappa\lambda} - ES_{\kappa\lambda} = \frac{1}{2^{m-n}} (Q - E + rJ) \quad (8-64)$$

式中  $2m$  为  $\pi$  电子总数。若设叠加图的岛中相邻轨道对的数目为  $f$ , 分离的岛之间相邻轨道对的数目为  $g$ ,

则定义  $r$  为

$$r = f - g \quad (8-65)$$

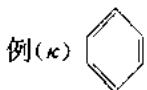
在  $(\kappa)$  与  $(\lambda)$  叠加图中分离的岛之间相邻轨道对用虚线连起来(右图), 其数目为

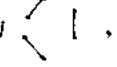
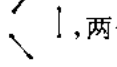


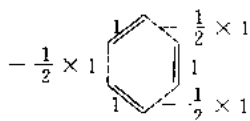
2; 岛中相邻轨道对的数目是  $3+1=4$ 。由图看到, 垂直长线所连的 2 个原子并不是紧邻, 故没有贡献。这样在上述中

$$\begin{aligned} H_{\kappa\lambda} - ES_{\kappa\lambda} &= \frac{1}{2^{3-2}} \left( Q - E + \left( 4 - \frac{1}{2} \times 2 \right) J \right) \\ &= \frac{1}{2} (Q - E + 3J) \end{aligned}$$

式(8-64)对矩阵元  $H_{\kappa\kappa} - ES_{\kappa\kappa}$  也完全适用, 以苯的 Kekule 结构为



例  $(\kappa)$  , 略去  $\sigma$  键后为 , 两个叠加后为下图所示:



看出的岛数为 3,  $r = 3 - \frac{1}{2} \times 3$ , 所以

$$H_{ee} - ES_{ee} = \frac{1}{2^{s-3}}(Q - E + \frac{3}{2}J) = Q - E + \frac{3}{2}J$$

$\phi_e$  是归一化的,  $S_{ee}=1$ , 所以

$$H_{ee} = Q + \frac{3}{2}J$$

这里实际上介绍了单组态价键理论处理共轭分子的方法。

## 习 题

1. 证明: 若  $\hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{S}_i$ , 则  $M_S = \sum_{i=1}^N (m_{S_i})$ , 式中  $M_S$  为总自旋量子数,  $m_{S_i}$  为单个电子的自旋量子数。

2. 证明:  $\hat{S}^2 \chi_S = 1(1+1)\hbar^2 \chi_S$ ,  $S=1$ , 其中

$$\chi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\frac{1}{2}}(S_{z_1}) \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z_2}) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_{z_1}) \chi_{\frac{1}{2}}(S_{z_2})].$$

3. 对几何构型为正八面体的  $AB_6$  型分子(如  $SF_6$  等分子), 用群论方法决定其中心离子可能采取的杂化轨道类型。

4. 证明式(8-12)的函数是归一化的。

5. 证明由  $\begin{array}{cc} 4 & 5 \\ \square & \\ 3 & 6 \end{array}$  的积分贡献为 2。

6. 对四方锥体  $AB_5$  型分子, 用群论方法决定其中心离子可能采取的杂化轨道类型。

## 第 9 章 分子轨道理论

自 50 年代以来,分子轨道理论是化学键理论中发展最快的一种理论。它的基本思想是一个分子中的所有轨道都扩展到整个分子上,这就意味着,占据这些轨道的电子可以非定域于整个分子中。这一理论最初由 Mulliken, Hund, Slater 提出来, Hückel 用它成功地处理了有机共轭分子, Roothaan 在 50 年代初通过将分子轨道向基函数展开的方法,建立了适用于闭壳层分子计算的 HFR (Hartree-Fock-Roothaan) 方程。10 年后他又提出了用于开壳层分子计算的 HFR 方程,使分子轨道理论日趋完善。

本章主要介绍简单分子轨道理论及其对无机、有机分子的处理,分子轨道图形理论,分子轨道对称守恒原理, Roothaan 方程,量子化学计算方法,原子簇化合物的结构规则和共价的新定义等。

### 9.1 轨道近似

在 Born-Oppenheimer 近似和采用原子单位下,计算分子的电子波函数  $\psi$  归结为求解下面的方程:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\mu, \nu} \frac{Z_\nu}{r_{\mu\nu}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \psi = E\psi \quad (9-1)$$

现已有多种求解这个方程的方法。这些方法的区别首先是构成  $\psi$  的方式及其相应的近似。

### 9.1.1 Hartree 近似

由于式(9-1)方括中第3项计算困难,若忽略此项, Schrödinger 方程变为

$$\left( \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) \right) \psi = E \psi \quad (9-2)$$

这时,体系的 Hamilton 算符可以写成单电子算符  $\hat{H}(i)$  的加和,即

$$\hat{H}' = \sum_i \hat{H}(i) = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} \right) \quad (9-3)$$

$n$  个电子体系的波函数可以写成单电子波函数的乘积,即

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n \quad (9-4)$$

能量写成单电子能量的加和,即  $E = \sum_i E_i$ 。这样单电子 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}(i) \psi_i = E_i \psi_i \quad (9-5)$$

于是把原来  $3n$  个变量的方程约简成一组等价的  $n$  个三个变量的方程。但是,略去第3项却带来了很大的误差。如苯分子中电子间总排斥能约为  $8.368 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然,完全忽略这项是不合理的。如何恰当地处理这个问题呢? Hartree 提出一个考虑电子间相互作用的近似方法。

Hartree 指出,如果这种电子排斥作用是对2个电子之一的所有位置进行平均,其结果将只是另一电子坐标的函数。若对  $j$  平均,则

$$\left( \frac{1}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} = \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (9-6)$$

上式表示电子  $j$  对电子  $i$  的平均排斥能。由于积分后与  $j$  电子坐标无关而只与  $i$  电子坐标有关,于是第  $i$  个电子的 Schrödinger 方程为

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right) \psi_i(i) = E_i \psi_i(i) \quad (9-7)$$

令

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{i\mu}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \quad (9-8)$$

则

$$\hat{F}_i \psi_i(i) = E_i \psi_i(i) \quad (9-9)$$

式中,下标为电子所处轨道的编号,而括号内的数字为电子坐标。这时体系的 Hamilton 算符  $\hat{F}$  为单电子算符之和,体系波函数为单电子波函数之积,即

$$\hat{F} = \sum_i \hat{F}_i \quad (9-10)$$

$$\psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)$$

相应能量  $E = \sum_i E_i$ 。要求解式(9-9),先假设一套波函数  $\{\psi_i(i), i=1,2,\cdots,n\}$ , 将这套波函数代入式(9-6)求出对电子  $i$  的平均排斥能,再代入式(9-8)及(9-10)求出  $\hat{F}_i$  和  $\hat{F}$ ,再作用到  $\psi$  上,得到一套新的波函数。再将所得的新波函数代入求平均排斥能,再由排斥能求  $\hat{F}_i$  和  $\hat{F}$ ,一直循环做下去,到最后两次计算结果基本上达到相等为止。这种方法称为自给场(SCF)方法。

### 9.1.2 轨道近似

若体系波函数写成单电子波函数的乘积,则相应的几率  $P$  为

$$\begin{aligned} P &= \psi^2 d\tau = \psi_1^2(1) d\tau_1 \psi_2^2(2) d\tau_2 \cdots \psi_n^2(n) d\tau_n \\ &= P_1 P_2 \cdots P_n \end{aligned} \quad (9-11)$$

式中  $P_i$  是由波函数  $\psi_i(i)$  所表示的电子在  $d\tau_i$  体积元中出现的几率。由于相互独立事件同时发生的几率是各个独立事件几率的乘积,式(9-11)表明,电子  $i$  处于  $d\tau_i$  中的几率应与其他电子运动无关。就是说,电子在各自的轨道上运动,从而我们可以用单电子波函数  $\psi_i(i)$  来描述  $i$  电子的运动。对于原子,这些单电子波函数称为原子轨道(AO);对于分子,则称为分子轨道(MO),这一方法常称为轨道近似。

实际上,由于电子之间的排斥作用,使它们彼此尽量远离,这确属电子相关。后来,Fock 和 Slater 克服了 Hartree 近似中简单的乘积波函数不满足反对称化的要求,独立地用反对称化的单粒子态乘积函数(Slater 行列式)作为变分函数,导出单粒子态函数应满足的微分方程组,通常称为 Hartree-Fock 方程。使用反对称化波函数是交换相关的一种校正。然而轨道近似中还有一种库仑相关还未考虑,因此即使是从头计算最后也还要作电子相关(库仑相关)和相对论二种校正。

## 9.2 Hückel 分子轨道法(HMO)

HMO 法认为分子体系的  $n$  个电子是彼此独立的运动,每个电子的运动状态可以用一个单电子波函数  $\psi_i(i)$ (分子轨道)来描述。相应的 Hamilton 算符写成单电子算符的加和。若采用由原子轨道线性组合(LCAO)成分子轨道,即

$$\psi = \sum_j c_j \varphi_j \quad (9-12)$$

$\varphi_j$  是原子轨道,这时 Schrödinger 方程为  $\hat{H}\psi = E\psi$ 。将式(9-12)代入此方程,用变分法,一组系数  $c_j$  不为零的久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (9-13)$$

其中,  $H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\tau$ ,  $S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau$ 。

Hückel 近似法对上述分子积分进一步假定:

$$H_{ii} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i d\tau = \alpha \quad (\text{Coulomb 积分})$$

$$H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\tau = \begin{cases} \beta, & i \text{ 与 } j \text{ 相邻(交换积分)} \\ 0, & i \text{ 与 } j \text{ 不相邻,也不相同} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (\text{重叠积分})$$

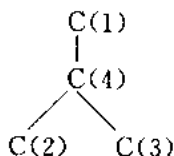
采用上述近似法后,对于直链共轭分子,式(9-13)变成

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha-E & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-14)$$

若上述行列式除以  $\beta$ , 并设  $x = (\alpha-E)/\beta$ , 则

$$\begin{vmatrix} x & 1 & \cdots & 0 \\ 1 & x & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & x \end{vmatrix} = 0 \quad (9-15)$$

例如:三次甲基甲烷,若骨架原子为



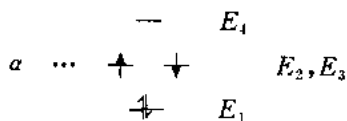
则久期行列式为

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (9-16)$$

求得  $x$  值为:  $x_1 = -\sqrt{3}$ ,  $x_2 = x_3 = 0$ ,  $x_4 = \sqrt{3}$ 。于是轨道能级为

$$E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta, \quad E_2 = E_3 = \alpha, \quad E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

4 个  $\pi$  电子填充情况如下:



将轨道能量代入久期方程,且利用归一化条件,可以求出相应

的分子轨道如下:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \sqrt{3} \varphi_4)$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} (\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{6}} (\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3)$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{1}{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \sqrt{3} \varphi_4)$$

由三次甲基甲烷的能级图看出, 4 个  $\pi$  电子有 2 个排在能量为  $E_1$  的轨道(按能量最低原理, Pauli 原理), 另 2 个电子排在能量为  $E_2, E_3$  的轨道(按 Hund 规则), 自旋平行。得到  $\pi$  电子总能量为

$$E_\pi = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 3.464\beta$$

而两个孤立的定域  $\pi$  键( $C=C$ )的能量为

$$E'_\pi = 4\alpha + 4\beta$$

两者差定义为离域能或共轭能为

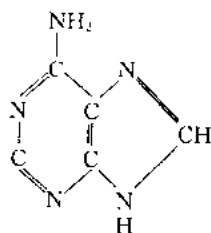
$$DE = E_\pi - E'_\pi = -0.536\beta$$

而  $\beta$  为负值,  $DE$  为正值, 说明这个双自由基不比两个双键稳定。

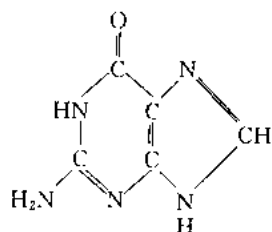
若  $DE$  为负值则表示共轭作用而使体系获得额外稳定化能。一般说来, 如果共轭分子的离域能愈负, 则分子愈稳定。例如: 苯、萘、蒽的离域能由 HMO 法计算分别为  $2\beta(-167.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ,  $3.68\beta(-308.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ ,  $5.31\beta(-444.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

下面举一个在生命起源研究中的例子, 说明离域能使分子能稳定的存在。在谈到地球上生命起源的时候, 人们很自然地要问, 在地球的发展过程中, 是怎样从简单的无机化合物生成了有生命的物质呢? 有一种生命起源学说认为, 从许多科学证据看来, 在蛋白质、核酸这些物质生成之前, 地球上大气的主要成分是  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  和  $N_2$ 。以后  $CH_4$  逐渐被  $CO_2$  所替代, 而  $O_2$  则是后来由于光合作用才出现在大气中。1953 年有人将  $CH_4$ 、 $NH_3$ 、水蒸

气和  $H_2$  的混合物通过放电, 生成了两种氨基酸: 丙氨酸 ( $CH_3-CHNH_2COOH$ ) 和甘氨酸 ( $CH_2NH_2COOH$ )。这个实验表明, 在地球上, 生命开始产生的时代, 很可能氨基酸 (构成蛋白质的材料) 是在简单的自然条件下 (如放电) 从无机物生成的。1963 年又有人利用电离辐射处理类似的混合物, 得到了核酸的主要成分之一——腺嘌呤, 并在用紫外线照射氢氰酸时, 得到了少量的鸟嘌呤。辐射为什么会使简单的分子 (如  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  和  $HCN$  等) 生成核酸的主要成分如腺嘌呤和鸟嘌呤这样的物质?



腺嘌呤



鸟嘌呤

在这个问题上, Pullman 等用量子化学计算证实, 由 C, N, O 和 H 四种原子所组成的各种可能结构的复杂分子中, 嘌呤碱和嘧啶碱属于最稳定构型 (能量低) 的一些化合物, 且稳定顺序为

腺嘌呤 > 鸟嘌呤 > 胞嘧啶 > 胸腺嘧啶

这些分子所以稳定性高, 是由于其中都存在着多原子间的共轭  $\pi$  键的缘故。

## 9.3 $N_2$ 分子

现以  $N_2$  分子为例讨论同核双原子分子。

### 9.3.1 有效组成分子轨道的条件

由原子轨道有效组成分子轨道应满足下面 3 个条件:

(1) 能量相近条件 若 A, B 两个原子的原子轨道分别为  $\varphi_A$ ,

$\varphi_B$ , 它们相应的能量为  $E_A, E_B$ , 当  $E_A \ll E_B$  时, 两个轨道不能有效组成分子轨道; 当  $E_A = E_B$  (如同核双原子分子) 时,  $\varphi_A$  与  $\varphi_B$  能最有效地组成分子轨道。

(2) 对称性匹配条件 若  $\varphi_A$  与  $\varphi_B$  两原子轨道对称性匹配, 则满足  $\int \varphi_A^* \varphi_B d\tau \neq 0$ , 以保证交换积分  $\beta \neq 0$ 。否则,  $\int \varphi_A^* \varphi_B d\tau = 0, \beta = 0$ , 就不能有效组成分子轨道。

(3) 最大重叠条件 两个原子的原子轨道重叠程度越大, 形成键的强度也越大, 分子就越稳定, 这就是轨道重叠条件。要满足这一条件, 除了与两个原子核的距离有关外, 还与接近的方向有关。这就决定了共价键的方向性。

### 9.3.2 $N_2$ 的对称性匹配函数

原子轨道组合成分子轨道, 对原子轨道的数目有两种选法。一种是选用所有占据轨道, 称为极小基集合; 另一种选用价轨道, 称为价基集合。如 Li 原子的占据轨道为  $1s$  与  $2s$ , 极小基集合包括这 2 个轨道, 然而价基集合不考虑  $1s$ , 只考虑  $2s$ 。N 的极小基集合有  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  五个轨道, 而价基集合只有  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  四个轨道。这里选用价基集合讨论  $N_2$ 。

每个原子取 4 个价轨道,  $N_2$  分子取 8 个轨道,  $s_A, p_{x_A}, p_{y_A}, p_{z_A}, s_B, p_{x_B}, p_{y_B}, p_{z_B}$  (省去主量子数 2)。  $N_2$  分子属于  $D_{\infty h}$  群, 其特征标见表 9-1。以这 8 个轨道为基时可约表示的特征标列于表 9-1 的最下面一行, 向不可约表示分解为

$$\Gamma = 2\Sigma_g^+ \oplus 2\Sigma_u^+ \oplus \Pi_g \oplus \Pi_u$$

用特征标投影算符构造出  $N_2$  的对称性匹配函数如下:

$$\Sigma_g^+ : \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(s_A + s_B), \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S')}}(p_{x_A} + p_{x_B})$$

$$\Sigma_u^+ : \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(s_A - s_B), \quad \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S')}}(p_{x_A} - p_{x_B})$$

$$H_7: \psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S'')}}(p_{x_A} + p_{x_B}), \quad \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S'')}}(p_{y_A} + p_{y_B})$$

$$H_8: \psi_7 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S'')}}(p_{x_A} - p_{x_B}), \quad \psi_8 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S'')}}(p_{y_A} - p_{y_B})$$

式中,

$$S = \int s_A s_B d\tau, \quad S' = \int p_{x_A} p_{x_B} d\tau, \quad S'' = \int p_{y_A} p_{y_B} d\tau = \int p_{y_A} p_{y_B} d\tau$$

表 9-1  $D_{\infty h}$  群的部分不可约表示特征标

$D_{\infty h}$	$E$	$\propto 2C_\infty$	$\propto \sigma_v$	$i$	$\propto 2C_2$	$\propto C_2$	函 数
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	$s, s^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$
$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1	
$\Pi_g$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0	$(xz, yz)$
$\Pi_u$	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$-2\cos\varphi$	0	$(x, y)$
$\Gamma$	8	$4+4\cos\varphi$	4	0	0	0	

### 9.3.3 $N_2$ 的能级图

若以上述 8 个对称性匹配的函数为基, 可得一个  $8 \times 8$  的久期行列式。由于不同不可约表示基之间正交, 就可以使这个  $8 \times 8$  的行列式分解成 2 个  $2 \times 2$  和 4 个 1 维的久期行列式, 即

$$\Sigma_g^+: \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-17)$$

式中,  $H_{11} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau$ ,  $H_{12} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 \hat{H} \psi_1 d\tau = H_{21}$ ,  $S_{12} = \int \psi_1 \psi_2 d\tau = S_{21}$ 。

$$\Sigma_u^+: \begin{vmatrix} H_{33} - E & H_{34} - ES_{34} \\ H_{43} - ES_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9-18)$$

式中,  $H_{33} = \int \psi_3 \hat{H} \psi_3 d\tau$ ,  $H_{44} = \int \psi_4 \hat{H} \psi_4 d\tau$ ,  $H_{34} = \int \psi_3 \hat{H} \psi_4 d\tau = \int \psi_4 \hat{H} \psi_3 d\tau = H_{43}$ ,  $S_{34} = \int \psi_3 \psi_4 d\tau = S_{43}$ 。解上述 2 个久期行列式, 得出相应的能级。另外 4 个一维的久期行列式, 两两相等, 即

$$E(\Pi_u^+) = \int \psi_5 \hat{H} \psi_5 d\tau = \int \psi_6 \hat{H} \psi_6 d\tau \quad (9-19)$$

$$E(\Pi_g^+) = \int \psi_7 \hat{H} \psi_7 d\tau = \int \psi_8 \hat{H} \psi_8 d\tau$$

此外, 由于  $N_2$  的核间距 (0.0109 nm) 不大,  $2s$  和  $2p_x$  对称性匹配, 能量相差较小, 约为 10 eV, 故需要将它们组合, 这样求得的能级如图 9-1 所示。图中同时画出了  $1s$  组合的 MO。

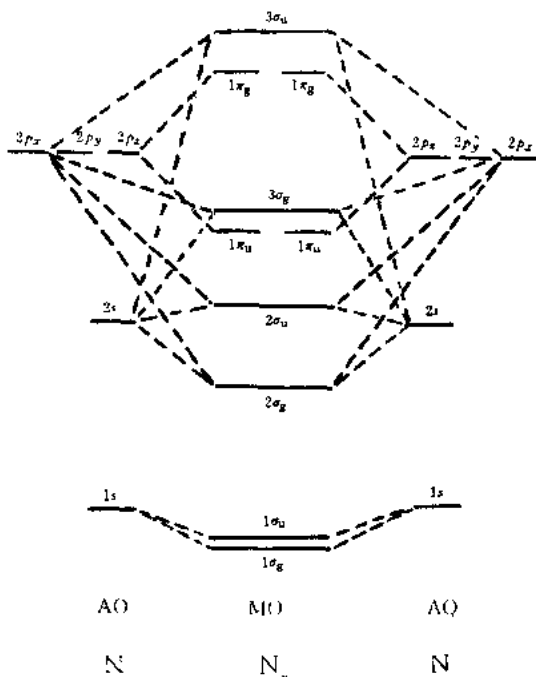
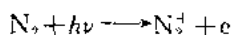


图 9-1  $N_2$  的 MO 能级示意图

### 9.3.4 N<sub>2</sub> 的光电子能谱

N<sub>2</sub> 受光激发电离为



N<sub>2</sub> 的电子组态是

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

而 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 的电子组态可能有下列几种情况:

$$\text{N}_2^+ \quad (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$$

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2$$

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^1(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^1(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

N<sub>2</sub> 的轨道能级与光电子能谱间的关系由图 9-2 示之。

第 1 个谱带相当于移去 3σ<sub>g</sub> 上的 1 个电子, 此带开始于 15.6 eV, 即为绝热电离势(给定谱带中  $v=0 \rightarrow 0$  跃迁的能量差  $E(\text{N}_2^+)$ )

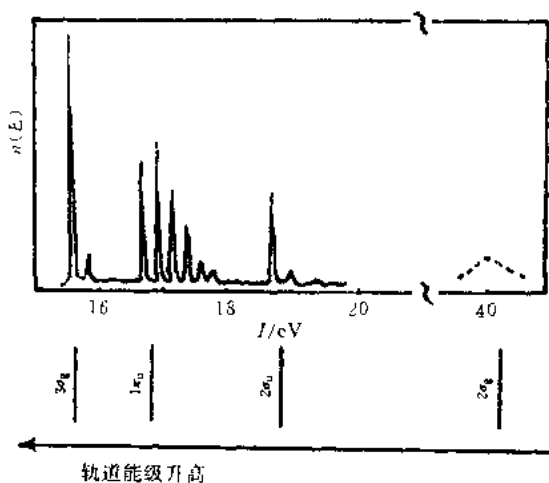


图 9-2 N<sub>2</sub> 的轨道能级与光电子能谱对应图

$-E(N_2))$ 。 $v(N_2^+)=0$  与 1 线间的距离为 0.267 eV, 对于  $N_2^+$ , 0.267 eV 对应于  $\tilde{\nu}_0=2150\text{ cm}^{-1}$ 。这比基态  $N_2$  的振动频率( $2345\text{ cm}^{-1}$ )为小, 表明移去的是 1 个成键电子(振动频率随力常数减少而减少)。 $\tilde{\nu}_0$  减少较小表明  $3\sigma_g$  分子轨道是弱成键的; 这被  $v=0$  的峰很强所肯定, 它还说明当  $3\sigma_g$  轨道中 1 个电子被移去时, 核间距变化不大。

第 2 个谱带相当于从  $1\pi_u$  上激发出 1 个电子, 其  $\tilde{\nu}_0$  为  $1810\text{ cm}^{-1}$ , 与  $\tilde{\nu}_0(N_2)$  相比减少很大, 表明  $1\pi_u$  分子轨道是强成键的。在此  $v=1$  的线最强, 说明键长有显著变化。

第 3 个谱带是从  $2\sigma_u$  轨道上激发出 1 个电子, 其  $\tilde{\nu}_0$  与  $\tilde{\nu}_0(N_2)$  相比有微小增加, 表示是从一弱的反键分子轨道移去 1 个电子。关于光电子能谱的原理请见第 12 章。

### 9.3.5 不相交规则

式(9-17)是由  $\phi_1, \phi_2$  两个对称性同属于  $\Sigma_g^+$  的两个函数构造出的久期行列式。若  $H_{11}$  不为 0, 作用能可通过解这个久期行列式而得到。为简单起见, 令  $S_{12}=0$ , 于是

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

展开后有

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

设其两根为  $E_1$  和  $E_2$ , 则

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

这样, 两个能级的轨道将互相排斥,  $E_1$  和  $E_2$  随  $(H_{11} - H_{22})^2$  呈双曲线变化。当  $H_{11} = H_{22}$  时,  $\Delta E$  最小, 这时  $E_1 = H_{11} + H_{12}$ ,  $E_2 = H_{11} - H_{12}$ ,  $\Delta E = 2H_{12}$ 。由此可见, 具有相同对称性的轨道互相排斥, 其能级不能相交。这称为不相交规则。

## 9.4 分子的电子光谱项

### 9.4.1 双原子分子的电子光谱项

对于分子, 每组简并的分子轨道组成一个分子壳层。例如,  $\pi_u 2p_{+1}$  和  $\pi_u 2p_{-1}$  分子轨道组成  $\pi_u 2p$  壳层, 每个  $\sigma$  壳层由一个  $\sigma$  分子轨道组成。每个  $\pi, \delta, \varphi, \dots$  由两个分子轨道组成;  $\sigma$  壳层可填充两个电子, 而非  $\sigma$  壳层可容纳 4 个电子。我们用给出每一壳层的电子数来定义一个分子的电子组态, 例如:

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^3$$

对  $H_2^+$ , 它的 Hamilton 算符与角动量平方算符不对易, 即  $[\hat{M}^2, \hat{H}] \neq 0$ 。但是对多电子双原子分子的 Hamilton 算符与总轨道角动量轴分量算符是对易的, 即  $[\hat{H}, \hat{M}_z] = 0$ 。双原子分子的电子轨道角动量沿分子轴的分量可能的数值有  $M\hbar$ , 其中  $M=0, \pm 1, +2, \dots$ 。简单地把单个电子的  $m$  代数和作为  $M$ , 定义

$$\Lambda = |M|$$

为分子的电子光谱项符号, 不同  $\Lambda$  相应谱项的符号为

$\Lambda$	0	1	2	3	4
谱项	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$

在  $\Lambda$  的左上角用  $2s+1$  表示多重性, 即  $^{2s+1}\Lambda$ 。s 沿轴的分量可能值有  $M_s\hbar$ , 其中  $M_s=s, s-1, \dots, -s$ 。具有相同  $\Lambda$  和相同  $s$  值的双原子分子的电子状态称为属于相同的电子谱项。下面对原子序数不太大的原子所组成的分子的谱项作以讨论。

#### 1) 充满分子壳层的谱项

一个充满的  $\sigma$  壳层有 2 个  $m=0$  的电子, 所以  $M=0$ , 同一轨道上的 2 个电子自旋必须相反, 即  $s=0$ , 故其谱项为  $^1\Sigma$ 。一个充满的  $\Pi$  壳层有 2 个  $m=1$  和 2 个  $m=-1$  的电子, 所以  $m$  的代数和  $M=0$ 。同样充满的  $\delta, \varphi$  等壳层都是如此。因此一个闭壳层分子组

态的  $\Lambda$  和  $s$  都为 0, 产生唯一的  $^1\Sigma$  谱项。如  $H_2$  的谱项为  $^1\Sigma$ 。

## 2) 未充满分子壳层的谱项

单个  $\sigma$  电子有  $s=1/2$ , 于是得到一个  $^2\Sigma$  谱项。 $H_2^+$  基态电子组态即为一例。单个  $\pi$  电子产生一个  $^2\Pi$  谱项。

在不同壳层中的电子叫做不等价的电子。对于两个不等价的  $\sigma$  电子, 属  $\sigma\sigma$  组态。由于两者的  $m=0$ , 所以有  $M=0$ 。每个电子的  $M_s$  是  $1/2$ , 所以  $s$  可以为 1 或零。于是我们得到谱项  $^1\Sigma$  和  $^3\Sigma$ 。类似地, 一个  $\sigma\pi$  组态产生  $^1\Pi$  和  $^3\Pi$  谱项。

一个  $\pi\delta$  组态有单重态和三重态。 $\pi$  电子能有  $m_1=\pm 1$ ,  $\delta$  电子能有  $m_2=\pm 2$ 。于是  $M$  的可能值是  $+3, -3, +1, -1$ 。这样产生  $\Lambda=3$  或 1, 因而有谱项  $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$ 。

两个不等价电子的  $\pi\pi$  组态, 每个电子有  $m=\pm 1$ ,  $M$  的数值有:  $2, -2, 0, 0$ 。 $\Lambda$  的数值是 2, 0 和 0; 谱项是  $^1\Delta, ^3\Delta, ^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Sigma$  和  $^3\Sigma$ 。数值  $+2$  和  $-2$  对应于同一谱项  $\Delta$  的两个简并的状态。但是  $\Sigma$  谱项是非简并的(除了自旋简并度以外),  $M$  的两个数值是零, 表示有两个不同的  $\Sigma$  谱项(当考虑自旋时, 它将变成 4 个  $\Sigma$  谱项)。

## 9.4.2 多原子分子的电子谱项

对于多原子分子, 总自旋角动量的平方算符  $\hat{S}^2$  与电子 Hamilton 算符可对易。如同双原子分子, 多原子分子电子谱项按  $2s+1$  值可分为单重、双重、三重项等。只要 Hamilton 算符中忽略自旋-轨道相互作用, 则  $[\hat{S}^2, \hat{H}]=0$  成立; 对于含有重原子的分子, 自旋-轨道相互作用是要考虑的, 这时  $s$  不是一个很有用的量子数。

对于线性多原子分子, 总电子轨道角动量的轴分量  $M_z$  与电子 Hamilton 算符可对易, 并用与双原子分子同样的谱项分类; 有这样一些可能, 如  $^1\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^+, ^1\Pi$  等等。对于有一对称中心的线性多原子分子, 还有  $g, u$  类型。

对于非线性多原子分子, 没有与 Hamilton 算符可对易的轨道

角动量算符,所以不能用电子谱项的角动量的分类。与 Hamilton 算符对易的是对称操作。多原子分子的电子态是根据应用这些对称操作时电子波函数的表现分类的。现以  $\text{H}_2\text{O}$  为例来讨论。

水分子属于  $C_{2v}$  群,具有  $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$  四个对称操作,它们彼此对易。波函数可选 4 个操作的本征函数。分子平面处于  $yz$  平面。当操作  $R$  作用于  $\psi$  上时,本征值可能为 1,也可能为 -1,即  $R\psi = \pm 1 \cdot \psi$ 。对应 4 个操作,本征值有 8 种可能组合。我们可以利用对称操作之间乘积关系来检验上述可能的组合,把某些不合理的组合排除掉。例如:若有  $R$  和  $S$  的乘积是操作  $T$ ,即

$$RS = T \quad (9-20)$$

令  $\psi$  是它们的本征函数,分别有

$$T\psi = t\psi, \quad R\psi = r\psi, \quad S\psi = s\psi$$

而

$$T\psi = RS\psi = rs\psi = t\psi \quad (9-21)$$

从而对称操作的乘积  $RS$  得  $T$  操作,相应本征值的乘积  $rs$  应等于  $t$ 。也就是说,本征值相乘必定和对称操作相乘方式相同。据此,只有 4 种组合方式满足上述关系,也就是  $C_{2v}$  群的特征标表。

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$

我们可以把每种对称本征值组合(某不可约表示)称做对称形态,把对称本征值均为 1 的对称形态( $A_1$ )称为全对称形态。 $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 的  $1s, 2s, 2p_z$  轨道均属于  $A_1$  不可约表示,  $2p_x, 2p_y$  分别属于  $B_1, B_2$  不可约表示。2 个 H 的  $1s$  轨道要与 O 的对称性相同的轨道组成分子轨道,就需要用投影算符构造出对称性匹配的函数,经处理构造出 2 个函数为

$$\psi_H(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1) + \varphi_{1s}(2)]$$

$$\psi_H(B_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(1) - \varphi_{1s}(2)]$$

按有效组成分子轨道条件,  $H_2O$  分子的分子轨道能级由图 9-3 所示。

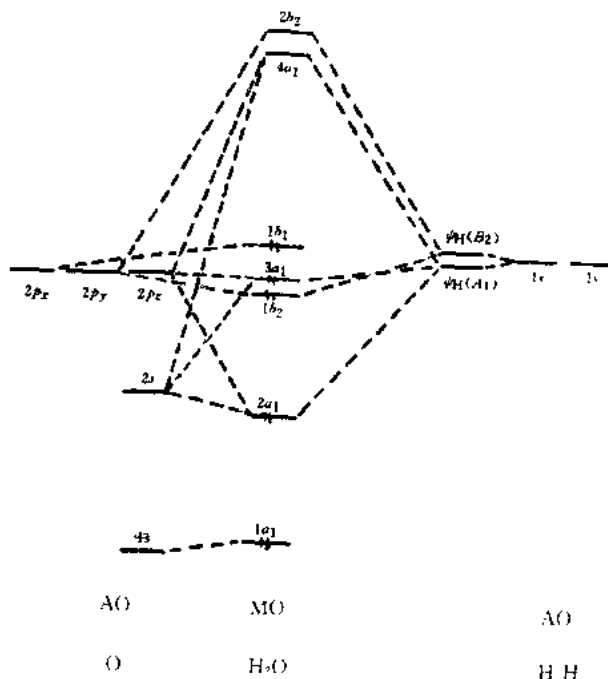


图 9-3  $H_2O$  分子能级示意图

$H_2O$  分子有 10 个电子, 其组态为

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

是闭壳层,  $2s+1=1$ 。每个轨道上占据 2 个电子, 它们的直积都是  $A_1$  对称性, 这些  $A_1$  再相乘, 仍为  $A_1$ , 所以水分子的基态谱项为  $^1A_1$ 。

点群的不可约表示  $A$  (或  $B$ ),  $E$  和  $T$ , 指出了各不可约表示的维数是 1, 2 和 3, 这时相应各分子电子谱项的轨道简并度也为 1, 2 和 3。具有对称中心的分子, 添加下标  $g$  或  $u$ , 取决于全部电子空间坐标反演时波函数是具有 1 或 -1 的本征值。

### 9.4.3 微扰存在时的表示

前已所述, 经过微扰法处理, 原来简并能级全部或部分消除。一个具有高对称性的分子, 当它受到外场的作用, 对称性降低, 这时它的能级和波函数也将发生变化。

若有一个分子属于  $G_0$  群, 包含的群元素为

$$\{E, R_2, \dots, R_N, R_{N+1}, \dots, R_M\}$$

它的 Hamilton 算符  $\hat{H}^0$  与这些操作相对易, 即  $[\hat{H}^0, R] = 0$ 。当这一分子在外场作用下, 对称性降低, 变为  $G$  群, 这时所含有的群元素为

$$\{E, R_2, \dots, R_N\}$$

此时的 Hamilton 算符为  $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ ,  $\hat{H}'$  就是微扰算符。

分子未受微扰时, 若给出一个  $l$  重简并的能级  $E_n^0(l)$ , 必有属于这个本征值的本征函数  $\phi_n^0(1), \phi_n^0(2), \dots, \phi_n^0(l)$ , 以及一定属于点群  $G_0$  的一个  $l$  维的不可约表示  $D_{l_i}^{(0)}$ 。

当微扰发生(那怕是很小的), 分子由  $G_0$  群突变到  $G$  群, 在  $G_0$  群中的能级  $E_n^0(l)$  和相应的本征函数及不可约表示到子群  $G$  后就要发生变化:

$$D_{l_i}^{(0)}(R) \xrightarrow{\text{降解}} D_{l_1}^{(1)}(R), D_{l_2}^{(2)}(R), \dots, D_{l_k}^{(k)}(R) \quad (k \text{ 个不可约表示})$$

$$E_n^{(0)}(l) \xrightarrow{\text{分裂}} E_{n_1}(l_1), E_{n_2}(l_2), \dots, E_{n_k}(l_k) \quad (k \text{ 组简并})$$

这里  $l_1 + l_2 + \dots + l_k = l$ , 下同。相应各组能级的本征函数为

$$E_{n_1}(l_1): \phi_{n_1}(1), \phi_{n_1}(2), \dots, \phi_{n_1}(l_1)$$

$$E_{n_2}(l_2): \phi_{n_2}(1), \phi_{n_2}(2), \dots, \phi_{n_2}(l_2)$$

...

$$E_{n_k}(l_k): \phi_{n_k}(1), \phi_{n_k}(2), \dots, \phi_{n_k}(l_k)$$

特征标为

$$\begin{aligned}\chi^{(0)}(E) &= \chi^{(1)}(E) + \chi^{(2)}(E) + \cdots + \chi^{(k)}(E) \\ \chi^{(0)}(R_2) &= \chi^{(1)}(R_2) + \chi^{(2)}(R_2) + \cdots + \chi^{(k)}(R_2) \\ &\vdots \\ \chi^{(0)}(R_N) &= \chi^{(1)}(R_N) + \chi^{(2)}(R_N) + \cdots + \chi^{(k)}(R_N)\end{aligned}$$

而对  $R_{N+1}, \dots, R_M$  操作来说, 显然不存在这样的等式。由上所述, 大群的不可约表示拿到子群就变成可约表示了。

#### 9.4.4 相关表

寻求群之间的关系, 一般通过 3 个步骤进行: ① 找出给定点群的子群; ② 研究大群及其子群中对称操作之间的关系; ③ 找出大群与其子群的不可约表示之间的关系。

现通过属于  $O_h$  群的  $MX_6$  分子, 在外场作用下分别递降为  $T_d, D_{4h}$  和  $D_{3d}$  为例加以说明。并给出有关群的相关表。

$O_h$  群与  $T_d$  群的相关表在对比这两个点群的特征标后得出如下:

点群  $O_h$  与子群  $T_d$  的相关表

$O_h$ 不可约表示	$T_d$ 中的对称操作					$T_d$ 不可约表示
	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}, A_{2u}$	1	1	1	1	1	$A_1$
$A_{2g}, A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	$A_2$
$E_g, E_u$	2	-1	2	0	0	$E$
$T_{1g}, T_{2u}$	3	0	-1	1	-1	$T_1$
$T_{2g}, T_{1u}$	3	0	-1	-1	1	$T_2$

从表中可见, 当  $MX_6$  分子处在一个对称性为  $T_d$  的势场中时, 点群  $O_h$  中的不可约表示到了子群  $T_d$  中都转化为同维的不可约表示, 而并不发生降解。因此, 对称性从  $O_h$  递降为  $T_d$  的过程中能级

不会发生分裂。

关于点群  $O_h$  与其子群  $D_{4h}$  和  $D_{3d}$  的相关表,我们只需要得出点群  $O$  与子群  $D_4$  和  $D_3$  的相关表就可以了。这是因为点群  $O$ 、子群  $D_4$  和  $D_3$  的特征标经过反演操作  $i$  的特征标  $+1$  或  $-1$  引伸后可得出  $O_h$ 、 $D_{4h}$  和  $D_{3d}$  的特征标。

我们先讨论点群  $O$  与子群  $D_4$  的相关表。为此,要把这两个点群中对称操作的对应关系给出如下:

$O$	$E$	$8C_4$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
$D_4$	$E$	-	$C_2$ $2C_2'$	$2C_4$	$2C_2''$

于是利用特征标表给出  $O$  群与子群  $D_4$  的相关表如下:

$O$	$D_4$ 的对称操作					$D_4$
不可约表示	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	不可约表示
$A_1$	1	1	1	1	1	$A_1$
$A_2$	1	-1	1	1	-1	$B_1$
$E$	2	0	2	2	0	$A_1 \oplus B_1$
$T_1$	3	1	-1	-1	-1	$A_2 \oplus E$
$T_2$	3	-1	-1	-1	1	$B_2 \oplus E$

从上表可见, $O$  群的  $A_1$  和  $A_2$  在子群  $D_4$  中分别转化为  $A_1$  和  $B_1$ , 而  $E$ 、 $T_1$  和  $T_2$  都发生了降解,即

$$E \rightarrow A_1 \oplus B_1, \quad T_1 \rightarrow A_2 \oplus E, \quad T_2 \rightarrow B_2 \oplus E$$

因此, $O$  群中有关简并能级在  $D_4$  中就进行了相应的分裂。

$O$  群与子群  $D_3$  中对称操作的对应关系如下:

$O$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
$D_3$	$E$	$2C_3$	-	-	$3C_2'$

点群  $O$  中有  $6C_2'$  轴, 当对称性降低为子群  $D_3$  时, 有一半的  $C_2'$  轴被保留下来。

根据有关的特征标表, 我们可以找出点群  $O$  与子群  $D_3$  的相关表为:

$O$ 不可约表示	$E$	$2C_3$	$3C_2'$	$D_3$ 不可约表示
$A_1$	1	1	1	$A_1$
$A_2$	1	1	-1	$A_2$
$E$	2	-1	0	$E$
$T_2$	3	0	-1	$A_2 \oplus E$
$T_1$	3	0	1	$A_1 \oplus E$

当分子受到附加势场作用 ( $\hat{H}'$ ) 时, 立体构型产生畸变, 分子的对称性就会递降, 它的能级所属的不可约表示将按有关点群的相关表进行转化或降解。

例如: 分子在它立体构型从点群  $O$  到子群  $D_4$  的畸变中, 分子的各种轨道和谱项转化或降解如下:

$$\begin{aligned}
 a_1 &\longrightarrow a'_1, & A_1 &\longrightarrow A'_1 \\
 a_2 &\longrightarrow b'_1, & A_2 &\longrightarrow B'_1 \\
 e &\longrightarrow a'_1, b'_1, & E &\longrightarrow A'_1, B'_1 \\
 t_1 &\longrightarrow a'_2, e', & T_1 &\longrightarrow A'_2, E' \\
 t_2 &\longrightarrow b'_2, e', & T_2 &\longrightarrow B'_2, E'
 \end{aligned}$$

用一撇表示降解后的轨道和谱项。

这样的畸变一般并不影响电子的自旋状态。因此, 分子的谱项在转化或降解时自旋  $s$  当保持不变, 例如在点群  $O$  中谱项  $^{2s+1}T_{2g}$  到子群  $D_4$  中当降解为  $^{2s+1}B_{2g}'$  和  $^{2s+1}E_g'$ 。

波函数表示的微扰定理不但可以帮助分析分子在它立体构型的畸变中所产生的各种效应, 还可以提供一条从电子组态得出谱

项的新途径。

#### 9.4.5 降低对称性的方法

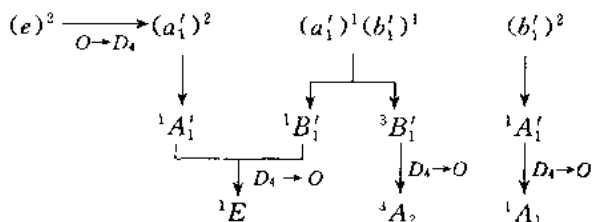
一般来说,对称性的降低是从具有简并的不可约表示点群到没有简并或简并度低的不可约表示的点群。为了得到某一组态 $(\gamma)^n$ 的谱项,我们可以先考虑分子在假想的微扰中对称性降低,写出这时的组态和谱项,然后再撤掉微扰,恢复原来的对称性,写出给定组态的谱项。降低对称性方法是寻找分子谱项的一个有效方法。

现在结合点群 $O_h$ 来推引组态 $(e)^n$ 和 $(t)^n$ 的谱项。

##### 1) 组态 $(e)^n$ 的谱项

组态 $(e)^1$ 的谱项为 ${}^2E$ 。所以, $O_h$ 群中, $(e_g)^1$ 的谱项为 ${}^2E_g$ 。

组态 $(e)^2$ 的谱项可按降低对称性法得出如下:



于是在 $O_h$ 群中, $(e_g)^2$ 的谱项为: ${}^1A_{1g} \oplus {}^3A_{2g} \oplus {}^1E_g$ 。

组态 $(e)^3$ 的谱项同 $(e)^1$ 组态的谱项,为 ${}^2E$ 。故 $O_h$ 群中 $(e_g)^3$ 的谱项为 ${}^2E_g$ 。

组态 $(e)^4$ 的谱项: $e$ 轨道上填充4个电子,在由 $O \rightarrow D_4$ 时,组态变为 $(a'_1)^2(b'_1)^2$ ,由直积表示的特征标定理,得到的是 $A'_1 \otimes A'_1 = A'_1$ ,因此在 $D_4$ 群中的谱项为 ${}^1A'_1$ ,恢复到 $O$ 群中为 ${}^1A'_1$ 。 $O_h$ 群中为 ${}^1A_{1g}$ 。

##### 2) 组态 $(t)^n$ 的谱项

$(t_1)^1$ 和 $(t_2)^1$ 组态的谱项各为 ${}^2T_1$ 和 ${}^2T_2$ 。

$(t_1)^2$ 组态的谱项:为了进一步了解分子谱项的造法,现使用

$O_h$  与  $C_{2v}$  群相关表来推引  $(t_{1g})^2$  组态的谱项。

$O_h$  与  $C_{2v}$  群的一种相关表

$O_h$	$C_{2v}$ 群元素				$C_{2v}$
	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	$A_1$
$E_g$	2	0	2	0	$A_1 \oplus B_1$
$T_{1g}$	3	-1	-1	-1	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
$T_{2g}$	3	1	-1	1	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_2$

对于  $(t_{1g})^2$ , 直积后分解有:  $A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$ , 共有  $15 (= (6 \times 5)/2)$  个微观状态。 $(t_{1g})^2 \rightarrow {}^a A_{1g} \oplus {}^b E_g \oplus {}^c T_{1g} \oplus {}^d T_{2g}$ , 要保持微观状态数不变, 有

$$1 \cdot a + 2 \cdot b + 3 \cdot c + 3 \cdot d = 15$$

对  $a, b, c, d$  的确定可能有下列 3 种形式:

$$\textcircled{1} \quad {}^1 A_{1g} \oplus {}^1 E_g \oplus {}^1 T_{1g} \oplus {}^1 T_{2g}$$

$$\textcircled{2} \quad {}^1 A_{1g} \oplus {}^1 E_g \oplus {}^1 T_{1g} \oplus {}^3 T_{2g}$$

$$\textcircled{3} \quad {}^3 A_{1g} \oplus {}^3 E_g \oplus {}^1 T_{1g} \oplus {}^1 T_{2g}$$

究竟哪种形式符合要求, 要通过  $O_h$  群与  $C_{2v}$  群的相关来分析:

$$T_{1g} = A_2' \oplus B_1' \oplus B_2', \quad T_{2g} = A_1' \oplus A_2' \oplus B_2'$$

因此,  $(t_{1g})^2 \rightarrow (a_2' \oplus b_1' \oplus b_2')(a_2' \oplus b_1' \oplus b_2')$ 。这样我们可以得到:  ${}^4 B_2', {}^3 A_2', {}^3 B_1'$ 。这结果与  $\textcircled{2}, \textcircled{3}$  结果比较都不符合, 只有  $\textcircled{1}$  相一致, 于是我们得到  $(t_{1g})^2$  的谱项为  ${}^1 A_{1g}, {}^1 E_g, {}^3 T_{1g}, {}^1 T_{2g}$ 。

组态  $(t_{1g})^3$  的直积可分解为  $4T_{1g} \oplus 3T_{2g} \oplus 2E_g \oplus A_{2g} \oplus A_{1g}$ , 它们任何给定对称性的态的最大数目, 但不一定都会出现。

$O_h$  与其子群  $D_{4h}$  群的相关表如下:

$O_h$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$T_{1g}$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$T_{2u}$
$D_{4h}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$B_{1g}$	$B_{1u}$	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_{1u} \oplus B_{1u}$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_{2u} \oplus E_u$

$O_h$  群的  $(t_{1g})^3$  组态, 降低到  $D_{4h}$  群时有:  $(a_{2g}')^2 (e_g')^1, (a_{2g}')^1 (e_g')^2$ ,

$(e'_g)^3$  三种情况。在  $(a'_{2g})^2(e'_g)^1$  时谱项为  ${}^2E_g$ ; 在  $(e'_g)^3$  时, 谱项为  ${}^2E_g$ ; 而在  $(a'_{2g})^1(e'_g)^2$  时, 可得谱项为:  ${}^1A'_{1g}, {}^2A'_{1g}, {}^2A'_{2g}, {}^2B'_{1g}, {}^2B'_{2g}$ 。当它们恢复到  $O_h$  群时有:  ${}^4A_{1g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ , 共 20 个微观状态。

$(t_{1g})^4$  组态与  $(t_g)^2$  有相同的谱项。

$(t_{1g})^5$  组态与  $(t_{1g})^1$  有相同的谱项。

$(t_{1g})^6$  组态, 因全充满, 所以谱项为  ${}^1A_{1g}$ 。

## 9.5 乙硼烷的结构

$B_2H_6$  是乙烷类似构型还是桥式构型, Mulliken 用群论分析指出, 若类似乙烷构型, 应属于  $D_{3h}$  或  $D_{3d}$  群, 它的基态应为三重态; 若为桥式构型, 应属  $D_{2h}$  群, 为单重态。后者与光谱实验相一致。然而, 1937 年有人从实验证明是类似乙烷的构型, 致使这一问题长期得不到解决。直到 50 年代初, 实验肯定了桥式构型, 见图 9-4。

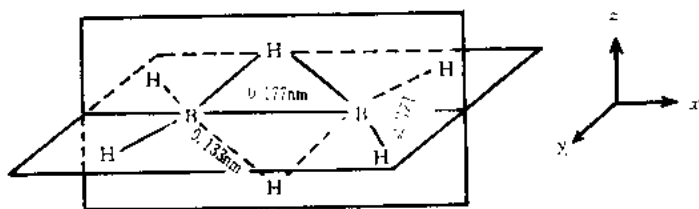


图 9-4 乙硼烷桥式构型

从图 9-4 来看, 有 8 个键, 应有 16 个电子, 然而实际上只有 12 个价电子, 对这一现象我们用群论和分子轨道理论来阐明这个问题。

两端  $H-B-H$  键角接近  $120^\circ$ , 它说明 B 可能是采用  $sp^2$  杂化轨道与两个 H 的  $1s$  轨道成键。4 个  $B-H$  键用去 8 个电子。B 原子剩余的 1 个  $sp^2$  杂化轨道 (含有  $(1/3)s$  和  $(5/3)p$ ) 一分为二, 指向两个桥式氢。因为这两个轨道 ( $\sigma_1, \sigma_2$  或  $\sigma_3, \sigma_4$ , 见图 9-5) 必有等

量的  $s$  和  $p$  成分,  $\sigma_1, \sigma_2$  (或  $\sigma_3, \sigma_4$ ) 有如下形式的波函数:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{5}{6}}(ap_x + bp_z) \\ \sigma_2 &= \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{5}{6}}(ap_x - bp_z)\end{aligned}\quad (9-22)$$

由于  $p_y$  与  $\sigma_1, \sigma_2$  垂直, 所以  $p_y$  对  $\sigma_1, \sigma_2$  没有贡献。

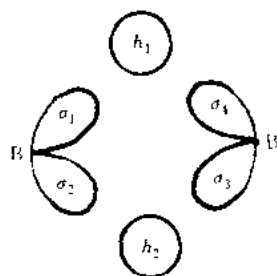


图 9-5 形成桥式键的轨道

用正交归一化条件求出系数  $a, b$  分别为  $a = \sqrt{\frac{2}{5}}, b = \sqrt{\frac{3}{5}}$ 。这样

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{3}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_z \\ \sigma_2 &= \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{1}{3}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_z\end{aligned}\quad (9-23)$$

$\sigma_3, \sigma_4$  组成分别与  $\sigma_1, \sigma_2$  相同。

以  $\sigma$  和  $h$  为基所得的可约表示列于  $D_{2h}$  特征标(部分)表的下面。

$D_{2h}$  特征标表(部分)

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_h$	2	2	0	0	0	0	2	2
$\Gamma_u$	4	0	0	0	0	0	4	0
$Rh_1$	$h_1$	$h_1$	$h_2$	$h_2$	$h_2$	$h_2$	$h_1$	$h_1$
$R\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_1$

$\Gamma_h$  和  $\Gamma_g$  分别向不可约表示分解,得

$$\Gamma_h = A_g \oplus B_{1u}, \quad \Gamma_g = A_g \oplus B_{2g} \oplus B_{1u} \oplus B_{3u}$$

用  $A_g, B_{1u}$  两个不可约表示构成的投影算符作用到  $h_1$  轨道上,得到属于  $A_g, B_{1u}$  不可约表示的对称匹配的函数为

$$\psi_h(A_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2), \quad \psi_h(B_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2) \quad (9-24)$$

由  $\Gamma_g$  分解的不可约表示所构成的投影算符,作用到  $\sigma_1$  轨道上,得到的对称匹配函数为

$$\psi_g(A_g) = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4), \quad \psi_g(B_{2g}) = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi_g(B_{1u}) = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4), \quad \psi_g(B_{3u}) = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

(9-25)

然而,对于组成分子轨道还需要将  $\psi_h(A_g)$  和  $\psi_g(A_g)$  两个轨道拿来组合,产生一个成键分子轨道和一个反键分子轨道;两个  $B_{1u}$  的轨道组合也产生一个成键轨道和一个反键轨道。 $B_{2g}$  的轨道和  $B_{3u}$  的轨道基本上是非键轨道。可以将以上结果绘成图 9-6。

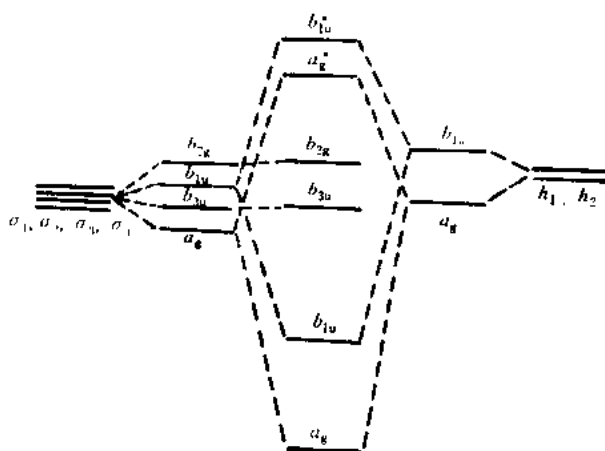


图 9-6  $B_2H_6$  桥键的分子轨道能级图

桥键一共还有 4 个电子,这 4 个电子正好填入成键轨道  $a_g$  和  $b_{1u}$ 。

成键分子轨道  $a_g$  和  $b_{1u}$  的形式为

$$\begin{aligned}\psi(a_g) &= C_1(h_1 + h_2) + C_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \\ \psi(b_{1u}) &= C_3(h_1 - h_2) + C_4(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)\end{aligned}\quad (9-26)$$

将  $\psi(a_g)$  和  $\psi(b_{1u})$  轨道绘成图,呈如下形式:



这两个轨道按群的不可约表示变换。若将  $\psi(a_g)$  和  $\psi(b_{1u})$  线性组合,可以获得等价轨道,等价轨道定位在“桥”的两侧,叫做三中心成键轨道,图形如下:



从能级图看出,  $B_2H_6$  桥键包括 2 个成键轨道, 2 个反键轨道和 2 个非键轨道, 因此仅需要 4 个电子来构成 2 个三中心键, 即使再增多电子也不可能提高键的强度。

## 9.6 共轭环烯烃

对于共轭体系,一般都采用 Hückel 近似,将  $\sigma$  与  $\pi$  分开处理。由 9.2 节的讨论,共轭环烯烃分子的久期行列式为

$$\begin{vmatrix}
 x & 1 & & \cdots & & 1 \\
 1 & x & & \cdots & & 0 \\
 \vdots & \vdots & & & & \vdots \\
 0 & 0 & \cdots & 1 & x & 1 & \cdots & 0 \\
 \vdots & \vdots & & & & \vdots \\
 1 & 0 & & \cdots & & & & x
 \end{vmatrix} = 0 \quad (9-27)$$

$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \mu-1 & \mu & \mu+1 \end{matrix}$

若第  $j$  行第  $\mu$  列的元素为  $x$ , 则第  $\mu-1$  列和  $\mu+1$  列的元素为 1, 可以证明

$$C_{\mu-1} + x C_{\mu} + C_{\mu+1} = 0 \quad (9-28)$$

其中,  $C_{\mu}$  是由原子轨道  $\varphi_{\mu}$  组成分子轨道  $\psi$  的系数。要求系数的普遍解, 必须选一个以  $t$  (环中原子数) 为周期的函数, 作为试探函数。我们可以取  $C_{\mu} = \sin k\mu$ , 这里  $k = \frac{2\pi r}{t}$ ,  $r$  是整数。这个试探函数满足  $C_{\mu} = C_{t+\mu}$ 。将试探函数代入式(9-28), 有

$$\sin k(\mu-1) + x \sin k\mu + \sin k(\mu+1) = 0 \quad (9-29)$$

利用三角函数的运算关系,  $\sin k(\mu-1) + \sin k(\mu+1) = 2 \sin k\mu \cos k$ , 于是上式为

$$\sin k\mu (2 \cos k + x) = 0 \quad (9-30)$$

$$x = -2 \cos k = -2 \cos \frac{2\pi r}{t} = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

故能量  $E$  为

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi r}{t} \quad (9-31)$$

分子轨道为

$$\psi_j = \sum_{\mu} C_{\mu j} \varphi_{\mu} = N \sum_{\mu} \sin \frac{2\pi r \mu}{t} \cdot \varphi_{\mu} \quad (9-32)$$

$N$  是归一化系数。若  $t$  是偶数,  $r = 0, 1, \dots, \frac{t}{2}$ ; 若  $t$  为奇数, 则  $r = 0, 1, \dots, \frac{t-1}{2}$ 。

我们也可以取  $C_\mu = \cos k\mu$ , 这时有

$$\cos k(\mu-1) + x \cos k\mu + \cos k(\mu+1) = 0 \quad (9-33)$$

经三角函数运算, 得

$$2 \cos k\mu \cos k + x \cos k\mu = 0 \quad (9-34)$$

由上式解出的能量与式(9-31)相同。

于是, 除  $r=0$  和  $r=\frac{t}{2}$  ( $t$  为偶数时) 的正弦等于零只有一个解外, 对于其他  $r$  值, 式(9-31)有两个可以接受的解。这意味着, 环多烯的最低轨道是非简并的, 所有较高的轨道都是二重简并的, 但偶数时的顶部轨道又是非简并的。环多烯能级图如图 9-7 所示。

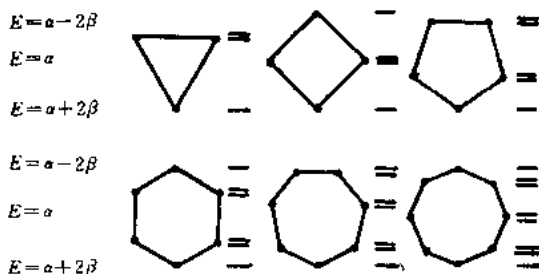


图 9-7 部分共轭环烯烃能级图

这样我们就得到了环形共轭烯烃的分子轨道和能量的一般表达式, 可通过三角函数直接得到。下面举例说明。

**例** 求三元环的能级和分子轨道

三元环中  $t=3, r=0, 1$ 。由式(9-31)得

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \quad E_2 = \alpha - \beta$$

当  $r=0$  时,  $\psi'_1 = N \sum_{\mu=1}^3 \cos 0 \cdot \varphi_\mu = N(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$ 。归一化, 得

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

当  $r=0$  时, 通过  $\psi_j = N \sum_{\mu} \sin k\mu \varphi_\mu$  可得另一个分子轨道为

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

当  $r=1$  时, 可得

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\varphi_1 - \varphi_2 + 2\varphi_3)$$

同理, 可以求出四元环、五元环、六元环等的能级和波函数。

## 9.7 分子轨道图形理论

1976~1977 年, 唐敖庆、江元生<sup>①②</sup> 提出了与前人不同的具有自己特点的分子轨道图形理论。他们从反映分子结构本性的“分子图”出发, 把本征方程的展开步骤变为割键或去掉局部键段的直观过程, 简易地得到本征多项式以至分子轨道。这里只对共轭烃的能级通式和三个基本定理加以介绍。

直链和单环共轭烃的能级通式 直链共轭烃的久期行列式及其相应的本征多项式  $g_n$  为

$$g_n(x) = \begin{vmatrix} x & -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -1 & x & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & x \end{vmatrix} \quad (9-35)$$

其中,  $x = (\alpha - E)/\beta$ 。展开式的通式为

$$g_n(x) = \sum_{r=0}^{[n/2]} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r! (n-2r)!} x^{n-2r} \quad (9-36)$$

当  $n$  等于偶数时,  $r=0, 1, 2, \dots, n/2$ ; 当  $n$  等于奇数时,  $r=0, 1, 2, \dots, (n-1)/2$ 。且由上式可得

① 唐敖庆, 江元生, 鄯国森等. 分子轨道图形理论. 北京: 科学出版社, 1980

② 唐敖庆, 江元生. 分子轨道的图形理论. 中国科学, 1976, 1: 49

$$(1-xz+zx^2)^{-1} = \sum_n g_n(x)z^n \quad (9-37)$$

可以证明直链能级通式为

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos[p\pi/(n+1)], \quad p=1, 2, \dots, n \quad (9-38)$$

对于单环共轭烃, 其本征多项式  $P_n(x)$  为

$$P_n(x) = \begin{vmatrix} x & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & -1 \\ -1 & x & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & x & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -1 & x \end{vmatrix} \quad (9-39)$$

由行列式性质展开为

$$P_n(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2 \quad (9-40)$$

可推得能级通式为

$$E_p = \alpha + 2\beta \cos(2p\pi/n), \quad p=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (9-41)$$

分子轨道图形理论的三条基本定理如下:

**定理 1** 一个共轭分子, 图形为  $G$ , 割断一个键, 生成图形  $G'$ , 去掉经过割断键的所有闭途径, 生成图形  $G_i (i=1, 2, \dots, m)$ , 它们的本征多项式满足

$$P_G(x) = P_{G'}(x) + (-1)^m \sum_{i=1}^m P_{G_i}(x) \quad (9-42)$$

式中,  $m$  为从被割断键的一个原子出发, 包含这被割断键的闭途径个数。所谓“闭途径”是指始终点原子重合, 但中间经过的原子均不重复的有向闭路。如  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  等;  $P_{G_i}(x)$  为分别去掉这  $m$  条闭途径后剩下的  $m$  个图形的本征多项式。例如, 求富烯 (图 9-8( $G$ )) 的本征多项式。割断键  $1-5$  (图 9-8( $G'$ )),

$$P_{G'}(x) = g_6(x)$$

去掉闭途径  $1 \rightarrow 5 \rightarrow 1$  (图 9-8( $G_1$ )),  $P_{G_1}(x) = g_3(x)g_1(x)$ ; 再去掉闭途径  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 1$  和  $1 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  (图 9-8( $G_2$ )), 有  $P_{G_2}(x) = P_{G_1}(x) = g_1(x)$ , 故得富烯的本征多项式为

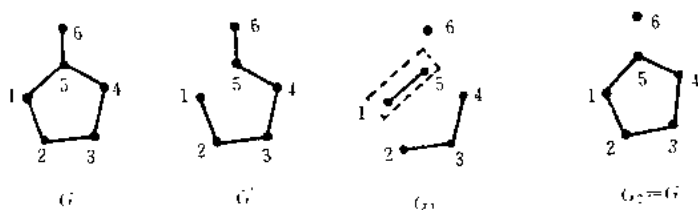


图 9-8 富烯分子及碎片图形

$$P_G(x) = g_5(x) - g_3(x)g_1(x) - 2g_1(x) \\ = x^6 - 6x^4 + 8x^2 - 2x - 1$$

**定理 2** 分子存在对称面时, 本征多项式可劈成对称因子  $P_S(x)$  和反对称因子  $P_A(x)$  之积。

① 若对称面通过键的中点, 则端原子变成杂原子, 对称图形端原子  $y=x-1$ , 反对称图形端原子  $y=x+1$ , 其他参数不变;

② 若对称面通过原子, 则反对称图形不含此原子, 此原子与紧邻原子的作用由  $-1$  变为  $-\sqrt{2}$ ;

③ 若分子不含奇元环,  $A, S$  图形的原子数又都等于  $n$ , 则

$$P_A(-x) = (-1)^n P_S(x)$$

利用定理 2 可将久期行列式分解, 简化求解。例如: 芘分子 (图 9-9) 具有  $\sigma_1, \sigma_2$  两个对称面, 经作用可得 4 个图形, 即  $G_{S_1 S_2}, G_{S_1 A_2}, G_{A_1 S_2}, G_{A_1 A_2}$ ,

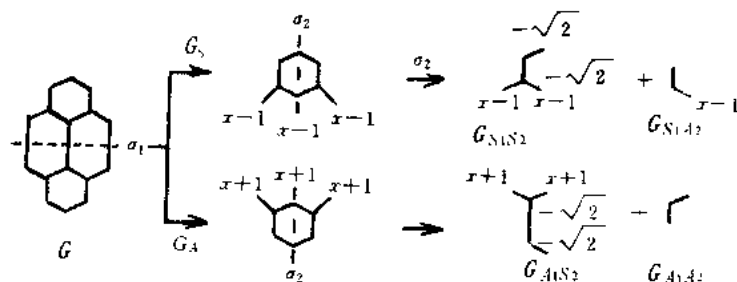


图 9-9 芘的行列式分解示意图

$G_{S_1A_2}, G_{A_1S_2}, G_{A_1A_2}$ , 相应地有 4 个本征多项式  $P_{G_{S_1S_2}}(x), P_{G_{S_1A_2}}(x), P_{G_{A_1S_2}}(x)$  和  $P_{G_{A_1A_2}}(x)$ 。而整个分子的本征多项式就等于这 4 个本征多项式的乘积, 即

$$P_G(x) = P_{G_{S_1S_2}}(x) P_{G_{S_1A_2}}(x) P_{G_{A_1S_2}}(x) P_{G_{A_1A_2}}(x) \quad (9-13)$$

由定理 2,  $P_{G_S}(x) = P_{G_A}(-x) = 0$ , 即对称图形  $G_S$  的根的值就是反对称图形  $G_A$  的根, 因此只要计算

$$P_G(x) = P_{G_{S_1S_2}}(x) P_{G_{S_1A_2}}(x)$$

又

$$P_{G_{S_1S_2}}(x) = \begin{vmatrix} x & -\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{2} & x & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & x & -1 & -\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -1 & x-1 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & x-1 \end{vmatrix}$$

解得

$$x = 2.532; 1.347; 1; -0.879; -2$$

于是  $P_{G_{A_1S_2}}(x)$  的  $x = -2.532; -1.347; -1; 0.879; 2$ 。

同理可写出  $P_{G_{S_1A_2}}(x)$  的久期行列式, 并解得

$$x = 1.802; 0.445; -1.247$$

于是  $P_{G_{A_1A_2}}(x)$  的  $x = -1.802; -0.445; 1.247$ 。

**定理 3** 属于本征值  $x=a$  的分子轨道

$$\phi(a) = N \sum_{i=1}^n c_i(a) \varphi_i$$

的系数  $c_i(a)$  由下列规则确定 ( $N$  为归一化因子):

(i)  $a$  为单根时, 选共轭分子的某一原子  $k$  为起点, 则

$$c_k(a) = P_{G_k}(a)$$

$P_{G_k}(a)$  为去掉原子  $k$  后余下的分子图形的本征多项式; 其余所有系数  $c_j(a)$  由下式确定

$$c_j(a) = \sum_{i=1}^m P_{G_i}(a)$$

其中  $m$  为原分子中由原子  $k$  至原子  $j$  的途径的个数,  $P_{G_i}(a)$  为去掉这第  $i$  条途径后的图形对应的本征多项式。

(ii) 当  $a$  为二重根时, 属于此本征值则有二套系数。

第一套系数的求法: 任选  $k$  原子, 在去掉  $k$  原子后的分子图形  $G_k$  中有系数  $c_k(a) = P_{G_k}(a)$ 。

在图形  $G_k$  中, 选原子  $l$  为其始点, 去掉  $l$  后的图形为  $G_l$ , 本征多项式为  $P_{G_l}(a)$ , 则又得一系数为  $c_l(a) = P_{G_l}(a)$ 。

在图形  $G_k$  中, 设由原子  $l$  至原子  $i$  有  $m$  条途径, 分别去掉这  $m$  条途径所得图形的本征多项式为  $P_{G_1}(a), P_{G_2}(a), \dots, P_{G_m}(a)$ , 则

$$c_i(a) = P_{G_1}(a) + P_{G_2}(a) + \dots + P_{G_m}(a)。$$

于是得到了一套系数  $c_1(a), c_2(a), \dots$ 。再选  $k'$ , 重复以上步骤, 又可得另一组系数  $c'_1(a), c'_2(a), \dots$ 。

## 9.8 分子轨道对称守恒原理

Woodward 和 Hoffmann 提出的协同反应的分子轨道对称守恒原理和福井谦一提出的前沿轨道理论都是从分子轨道的对称性来探讨反应的机理。后来有人将分子轨道对称性守恒原理用于研究无机和催化方面的问题(下章介绍)。唐敖庆等在发展这一理论方面做了出色的工作。

### 9.8.1 分子轨道对称守恒原理

分子轨道对称守恒原理是: 在一步完成的协同反应中, 若反应物和产物分子的分子轨道对称性相合时反应易于发生, 而不相合时反应就难于发生。

根据这一原理, 可将反应过程分子轨道的变化关系用能量相

关图联系起来(能量相关理论)。具体作法必须遵循以下三点:

① 反应物的一个分子轨道只能和产物的一个分子轨道相关联;

② 能量相近的轨道相关联;

③ 对称性相同的关联线不能相交,对称性不同的关联线可以相交。

以丁二烯环化为例作以讨论。用HMO法求解丁二烯,得到波函数 $\psi_1 \sim \psi_4$ 相应 $p_z$ 的位相以及环丁烯的轨道分类,见表9-2。

表 9-2 丁二烯和环丁烯的轨道分类

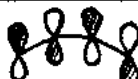







分子 轨道	各 $p$ 轨道位相	按 $C_2$ 分类	按 $\sigma_v$ 分类	分子 轨道	各 $p$ 轨道位相	按 $C_2$ 分类	按 $\sigma_v$ 分类
$\psi_4$		S	A	$\sigma^*$		A	A
$\psi_3$		A	S	$\pi^*$		S	A
$\psi_2$		S	A	$\pi$		A	S
$\psi_1$		S	A	$\sigma$		S	S

表9-2中S表示是对称的,A表示是反对称的。下面根据表中分类作出能级相关图(图9-10)。具体步骤如下:首先在图的中部按丁二烯轨道能级由低到高绘出4个轨道,在轨道左端标出按 $C_2$ 轴分类的对称性,在轨道的右端标出按 $\sigma_v$ 面分类的对称性。在图的左部、右部按能级由低到高绘出环丁二烯的4个轨道,并分别按 $C_2$ 轴和 $\sigma_v$ 面分类的轨道对称性标记相应的轨道。再按上述三点作出相关图,见图9-10。从能级相关图可以看到丁二烯顺旋环化时,

反应物的成键轨道与产物的成键轨道相关联,说明反应物处于基态就可以直接转化为基态的产物,反应的活化能较小,这在一般加热条件下就可以实现。这是对称性允许的反应。而在对旋环化时,存在反应物的反键分子轨道与产物的成键分子轨道相关联,说明反应物必须先处在激发态时,才能转化

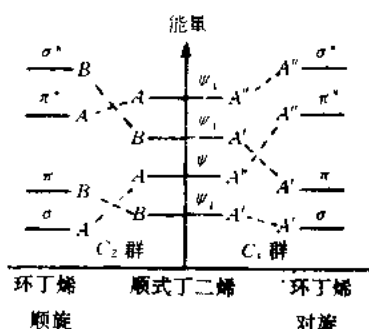


图 9-1 1,3-丁二烯经顺旋和对旋环合为环丁烯的能级相关图

为产物的基态,反应的活化能较大,这就需要在光照的条件下才能实现。这种反应是对称性禁阻的反应。

仿照上述讨论,己三烯的电环合反应对旋是对称性允许的,在一般加热条件下得到的是对旋产物,顺旋是对称性禁阻的,在光照条件下得到的是顺旋产物,这是与实验相符的。

直链共轭多烯分子电环化反应的规律见表 9-3。

表 9-3 共轭多烯电环化反应的规律

$\pi$ 电子数	MO $C_2$	对称性 $\sigma_v$	反应条件	反应方式
$4n$	S	A	$\Delta$	顺旋
	A	S	$h\nu$	对旋
$4n+2$	A	S	$\Delta$	对旋
	S	A	$h\nu$	顺旋

## 9.8.2 前线轨道理论

已填充电子的能量最高的分子轨道称为最高占据轨道(HOMO),能量最低的空分子轨道称为最低空轨道(LUMO),只有一个电子占据的轨道,则称为单占轨道 SOMO,它既可作为

HOMO,也可作为LUMO。这些轨道统称前线轨道。前线轨道理论的要点如下:

(1) 若两个分子发生反应,起优先作用的是前线轨道。当一个分子的HOMO和另一分子的LUMO对称性匹配,即按轨道正与正叠加,负与负叠加的方式相互接近所形成的过渡态是活化能较低的状态,称为对称允许的状态。

(2) 互相起作用的HOMO和LUMO能级差应在6 eV之内。

(3) 当两个分子的HOMO与LUMO发生叠加,电子便从一个分子的HOMO转移到另一个分子的LUMO,电子的转移方向从电负性判断应合理,电子的转移要和旧键的削弱相一致,不能发生矛盾。

(4) 在反应过程中,若参加反应的两个分子彼此很接近,则除了考虑HOMO与LUMO的相互作用外,还应考虑次最高占据轨道NHOMO与次最低空轨道NLUMO的相互作用。

Fukui从微扰计算证明,在分子A与B形成A-B体系时,体系能量降低为

$$\Delta E \approx E_Q + E_K - D$$

其中, $E_Q$ 为库仑作用项,它仅存在于极性分子间, $E_K$ 为交换作用项,它是短程力,在反应的起始阶段并不重要, $D$ 称为电荷转移作用项或离域稳定化作用项,对非极性分子或弱极性分子间的相互作用来说起着决定作用。 $D$ 的大小决定于HOMO与LUMO之间的重叠程度,当它们能量非常接近时, $D$ 可近似为一级作用项,即

$$D \approx \sqrt{2} \left| \sum c_i^{\text{HOMO}} c_k^{\text{LUMO}} \beta_{ik} \right|$$

其中 $\beta_{ik}$ 表示A,B两个相互作用轨道的交换积分。若 $c_i^{\text{HOMO}}$ 与 $c_k^{\text{LUMO}}$ 同号,则 $D$ 为正值,表示能量将下降而使体系稳定,反之则不稳定。

如丁二烯和乙烯环加成生成环己烯反应,两分子HOMO,

LUMO 的对称性及相互作用方式见图 9-11。

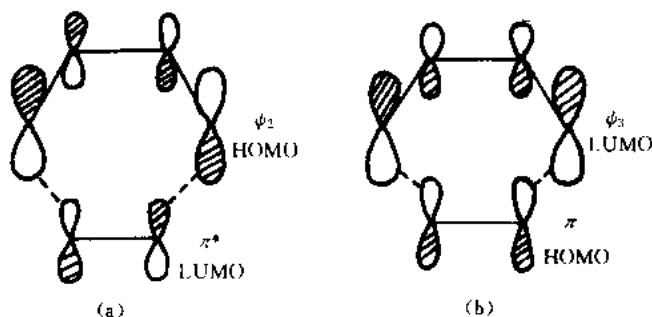


图 9-11 丁二烯和乙烯环加成生成环己烯的反应

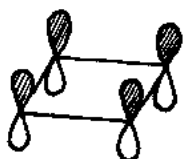
由图 9-11 看出,它们的前沿轨道(丁二烯的 HOMO、LUMO 分别和乙烯的 LUMO、HOMO)对称性匹配,因此这一反应在加热条件下即能进行。

### 9.8.3 Möbius 结构理论

Zimmerman 为了考虑环化反应的中间过程,提出了一种假说。以丁二烯为例加以说明。

丁二烯环化反应有两种假想的过程,当对旋时,即直链的丁二烯直接连接成一个环,形成类似环丁二烯的中间过渡态,然后生成对旋产物。当顺旋时,两端 C 原子扭转  $180^\circ$ ,然后形成一种环形中间态(Möbius 环,是 19 世纪德国数学家 A. F. Möbius 提出,是指由一个纸条扭转  $180^\circ$  后两端粘在一起而形成的带),这种中间态,只是两端 C 原子的作用能为  $-\beta$ ,而其他碳原子之间的作用能仍为  $\beta$ ,这种中间态称为 Möbius 结构。图 9-12 中分别绘出对旋和顺旋(Möbius 结构)的轨道趋向。

对旋过渡态环丁二烯的轨道能量,可按 HMO 方法计算。设  $\psi = \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i$ ,按照前述的方法,令  $-x = (\alpha - E)/\beta$ ,解久期行列式得



(a) 顺旋



(b) 过渡态的轨道趋向

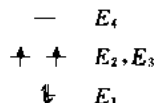
图 9-12 丁二烯对旋

$$x_1=0, x_2=0, x_3=2, x_4=-2$$

所以能级:

$$E_1=\alpha+2\beta, \quad E_2=E_3=\alpha$$

$$E_4=\alpha-2\beta$$



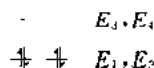
对旋能级图

对旋环丁二烯的能级图由右图示之。这时  $\pi$  电子总能量为  $E=4\alpha+2\beta$ 。

对于顺旋 Möbius 结构,假定只有 1,4 两个  $p_x$  轨道相互作用能为  $-\beta$ ,其他两个相邻  $p_x$  轨道间相互作用能均为  $\beta$ ,代入久期方程并解之,得

$$E_1=E_2=\alpha+\sqrt{2}\beta$$

$$E_3=E_4=\alpha-2\sqrt{2}\beta$$



顺旋能级图

顺旋 Möbius 结构能级图见右图。此时  $\pi$  电子总能量为  $E=4\alpha+4\sqrt{2}\beta$ 。

可见,顺旋过渡态结构的  $\pi$  电子总能量低于对旋,因此在加热条件下,丁二烯环化接近 Möbius 结构的中间过渡态,得到顺旋产物。

Möbius 结构理论的特点是考虑了反应的中间过程。

#### 9.8.4 轨道对称守恒理论的限制和发展

在电环化反应理论中,轨道对称守恒理论被公认为是一种较严谨的理论。但它也有其局限性,如对于一些反应过程中没有保持不变的对称元素的体系,这一原理就难以应用。

唐敖庆等人曾经根据分子在化学反应中运动图像,把原子间的相互作用能表示为反应坐标的函数,在 Hückel 分子轨道理论范围内计算了某些环化反应从反应物到生成物的过程中各分子轨道及其能量的变化,从中得到这些反应所遵守的全部选择规则,同时得到半定量的活化能数值。这丰富了轨道对称守恒理论。下面以丁二烯环化为例加以简要介绍。

当丁二烯两端的 C 原子未旋转时,4 个  $\pi$  轨道相互平行,每两个相邻原子相互作用能为  $\beta$ 。当两端 C 原子顺旋一个  $\varphi$  角时,链中间的两个 C 原子轨道不变,相互作用能仍为  $\beta$ 。但两端 C 原子与中间 C 原子的作用能变为  $\beta'(\varphi)$ ,两端 C 原子之间的相互作用能变为  $\pm\gamma'(\varphi)$ 。 $\beta'$  和  $\gamma'$  都是  $\varphi$ (丁二烯中  $\varphi=0$ ,完全环合时  $\varphi=\frac{\pi}{2}$ ) 的函数。当始态  $\varphi=0$  时,  $\beta'(0)=\beta$ ,  $\gamma'(0)=0$ ; 当终态  $\varphi=\frac{\pi}{2}$  时,  $\beta'(\frac{\pi}{2})=0$ ,  $\gamma'(\frac{\pi}{2})=\gamma$ 。其中  $\gamma$  是 C—C 键的键能。对旋时  $\gamma'$  取正号,顺旋时取负号。 $\beta'=\beta\cos\varphi$ ,  $\gamma'=\gamma(1-\cos\varphi)$ , 这是满足边界条件的。具体情况如图 9-13 所示。

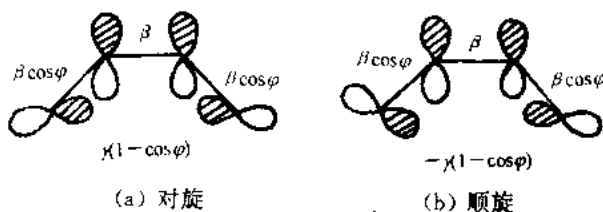


图 9-13 丁二烯对旋和顺旋环化时  $\pi$  轨道的相互作用

采用上述参数后,丁二烯顺旋环化的久期行列式为

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta\cos\varphi & 0 & -\gamma(1-\cos\varphi) \\ \beta\cos\varphi & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta\cos\varphi \\ \gamma(1-\cos\varphi) & 0 & \beta\cos\varphi & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

解上式,对于每一个给定的 $\varphi$ 角,可能有4个能级 $E_1, E_2, E_3, E_4$ ,将各能级值对 $\varphi$ 作用,就得到从反应物到生成物的能级转化图(图9-14(a))。同理可得对旋环化能级转化图(b)。由图(a)、(b)可绘出图(c)。比较图(c)中 $E_{对}$ 和 $E_{顺}$ 两条曲线,可清楚地看到,对旋环化

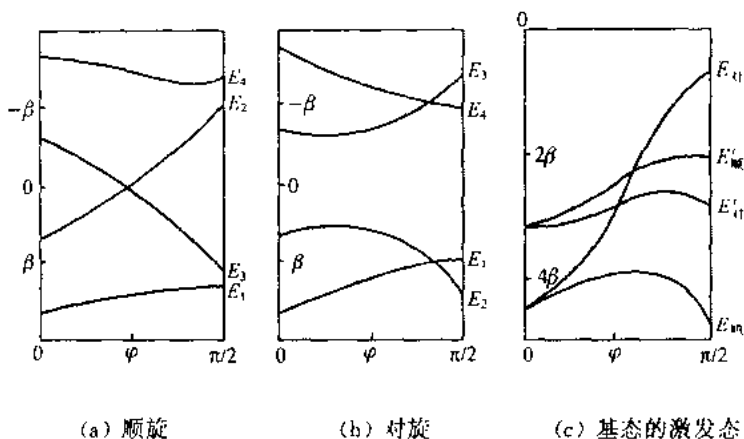


图 9-14 丁二烯环化为环丁二烯的分子轨道能级转化图

时4个 $\pi$ 电子总能量 $E_{对}$ 随 $\varphi$ 的增加而增大,因此这个反应不会发生。而 $E_{顺}$ 先随 $\varphi$ 的增加而增大,到达一个最大值后,随 $\varphi$ 增大而减小, $E_{顺}$ 最大时相当于过渡态。由于 $E_{顺} < E_{对}$ ,且 $E_{顺}$ 有最大值,这说明加热过程中顺旋环化是允许的,而对旋环化是禁阻的。若从第一激发态反应,则对旋比较容易进行( $E'_{对} < E'_{顺}$ )。在光照下主要得到对旋产物。同时,从曲线最大值的位置还可以估计反应的活化能。对于加热顺旋反应,环化的活化能为 $-0.6\beta$ ,开环的活化能为 $-0.8\beta$ 。对于光化对旋反应,环化活化能为 $-0.7\beta$ ,开环反应的为 $-0.3\beta$ 。若以非共轭 $\pi$ 键键能为 $259.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 来定 $\beta$ ,则 $\beta$ 值为 $-129.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,由此可算出丁二烯加热环化活化能为 $79.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,开环活化能为 $108.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。约为实验值的70%~80%。

## 9.9 HFR(Hartree-Fock-Roothaan)方程

HFR 方程是分子轨道理论的核心。这里我们通过密度矩阵方法推导之。

### 9.9.1 约化密度矩阵

定义密度矩阵或称  $\Gamma$  算符

$$\begin{aligned}\Gamma &= |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ &= \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x'_N)\end{aligned}\quad (9-44)$$

式中  $x$  和  $x'$  分别表示两个不同空间的变数。可知

$$\Gamma^\dagger = \Gamma$$

故  $\Gamma$  是自共轭算符。若  $|\Psi\rangle$  是归一化的, 即  $\langle\Psi|\Psi\rangle=1$ , 则

$$\Gamma\Gamma = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \Gamma$$

说明  $\Gamma$  是幂等算符。

对于任意满足边界条件的函数  $\Phi$ , 总有

$$\langle\Phi|\Gamma|\Phi\rangle = \langle\Phi|\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi\rangle = |\langle\Psi|\Phi\rangle|^2 \geq 0$$

只有当  $\langle\Psi|\Phi\rangle=0$  时, 上式等号才成立, 因此  $\Gamma$  是正值确定的, 表示为  $\Gamma \geq 0$ 。

由一组完全的正交归一化右矢量  $|\Psi_i\rangle (i=1, 2, \dots)$  集合, 可定义一组算符  $\Gamma_i (i=1, 2, \dots)$

$$\Gamma_i = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (i=1, 2, \dots)$$

显然, 它们具有  $\Gamma_i\Gamma_j = \Gamma_i\delta_{ij}$  和  $\sum_i \Gamma_i = 1$  的性质。因此  $\Gamma_i$  等构成了正交投影算符的完全集合。

若有任一正交归一完全集合  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ , 构成单位算符  $\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = 1$ 。将其左乘、右乘  $\Gamma$ , 有

$$\Gamma = \sum_{k,l} |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|\Gamma|\varphi_l\rangle\langle\varphi_l|$$

$$= \sum_{k,l} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_l | \Psi \rangle \langle \Psi | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | = \sum_{k,l} |\varphi_k\rangle c_{kl} \langle \varphi_l |$$

其中  $c_{kl}$  为算符  $\Gamma$  表示矩阵元, 它是态矢  $|\Psi\rangle$  和  $\langle \Psi |$  分别在基矢集合上的投影乘积

$$\Gamma_{kl} = c_{kl} = \langle \varphi_k | \Psi \rangle \langle \Psi | \varphi_l \rangle = c_{kl} c_l^*$$

$\Gamma$  表示矩阵的迹  $\text{Tr } \Gamma$  为

$$\begin{aligned} \text{Tr } \Gamma &= \sum_k \langle \varphi_k | \Gamma | \varphi_k \rangle = \sum_k \langle \varphi_k | \Psi \rangle \langle \Psi | \varphi_k \rangle \\ &= \sum_k \langle \Psi | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \end{aligned}$$

这里  $|\Psi\rangle$  是归一化的态矢量。

$\Gamma$  算符与任一力学量算符  $\hat{\Omega}$  的乘积的迹与其次序无关, 即

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{\Omega} \Gamma &= \sum_k \langle \varphi_k | \hat{\Omega} \Gamma | \varphi_k \rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle \varphi_k | \hat{\Omega} | \varphi_l \rangle \langle \varphi_l | \Gamma | \varphi_k \rangle \\ &= \sum_{k,l} \langle \varphi_l | \Gamma | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \hat{\Omega} | \varphi_l \rangle = \text{Tr } \Gamma \hat{\Omega} \end{aligned}$$

若  $|\Psi\rangle$  是定态的右矢量, 某力学量  $\hat{\Omega}$  的平均值可以用其与  $\Gamma$  算符的乘积的迹表示, 即

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle &= \sum_i \langle \Psi | \hat{\Omega} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \Psi \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{\Omega} | \varphi_i \rangle \\ &= \sum_i \langle \varphi_i | \Gamma \hat{\Omega} | \varphi_i \rangle = \text{Tr } \Gamma \hat{\Omega} \end{aligned}$$

若用  $X$  表示空间和自旋 4 维坐标, 则约化密度矩阵常定义为

$$\Gamma_q(X_1, X_2, \dots, X_q; X'_1, X'_2, \dots, X'_q) = \text{Tr}_{q+1, \dots, N} \Gamma$$

$$= \int \Psi(X_1, X_2, \dots, X_q; X_{q+1}, \dots, X_N)$$

$$\cdot \Psi^*(X'_1, X'_2, \dots, X'_q; X_{q+1}, \dots, X_N) d\tau_{q+1} \dots d\tau_N$$

并且将其乘以系数  $\binom{N}{q}$ , 称其为  $q$  阶约化密度矩阵

$$\begin{aligned} \rho_q(X_1, X_2, \dots, X_q; X'_1, X'_2, \dots, X'_q) \\ = \binom{N}{q} \Gamma_q(X_1, X_2, \dots, X_q; X'_1, X'_2, \dots, X'_q) \end{aligned} \quad (9-45)$$

$\rho_q$  是前  $q$  个电子坐标函数的密度矩阵, 显然它是 Hermite 矩阵, 即  $\rho_q = \rho_q^\dagger$ .  $\rho_q$  的迹为

$$\text{Tr } \rho_q = \binom{N}{q} \text{Tr}_{1,2,\dots,N} \Gamma = \binom{N}{q} \quad (9-46)$$

上式表示在  $\rho_q$  基础上再对  $1, 2, \dots, q$  个电子坐标积分, 其结果相当于对  $\Gamma$  的全部电子 ( $N$  个) 坐标积分, 应有  $\text{Tr } \Gamma = 1$ , 因此得上式结果。

对于  $q$  个粒子全对称的力学量算符

$$\hat{G} = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_q} \hat{g}(i_1, i_2, \dots, i_q)$$

的平均值  $\langle G \rangle$  的计算, 使用全对称的  $\Gamma$  矩阵后就来得方便, 有

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \text{Tr } \hat{G} \Gamma = \binom{N}{q} \text{Tr } \hat{g}(1, 2, \dots, q) \Gamma \\ &= \binom{N}{q} \text{Tr}_{1,2,\dots,q} \hat{g}(1, 2, \dots, q) \left( \text{Tr}_{q+1,\dots,N} \Gamma \right) \\ &= \text{Tr}_{1,\dots,q} \hat{g}(1, 2, \dots, q) \rho_q \end{aligned} \quad (9-47)$$

这里,  $\rho_q = \binom{N}{q} \text{Tr}_{q+1,\dots,N} \Gamma$ .

量子化学中常遇到的力学量算符是单粒子算符和双粒子算符, 所以用得最多的是一级约化密度矩阵  $\rho_1$  和二级约化密度矩阵  $\rho_2$ , 它们的定义是

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_1(X_1; X'_1) = \binom{N}{1} \Gamma_1 = \binom{N}{1} \text{Tr}_{2,\dots,N} \Gamma \\ &= N \int \Psi(X_1; X_2, \dots, X_N) \Psi^*(X'_1; X_2, \dots, X_N) d\tau_2 \dots d\tau_N \end{aligned} \quad (9-48)$$

$$\rho_2 = \rho_2(X_1, X_2; X'_1, X'_2) = \binom{N}{2} \text{Tr}_{3,\dots,N} \Gamma$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi(X_1, X_2; X_3, \dots, X_N) \cdot \Psi^*(X'_1, X'_2; X_3, \dots, X_N) d\tau_3 \cdots d\tau_N \quad (9-49)$$

若态矢量  $|\Psi\rangle$  是由一组正交归一化的单电子波函数集合  $\{\phi_i(X_i)\}$  构成的单行列式表示, 则二级约化密度矩阵  $\rho_2$  可以表示为一级约化密度矩阵  $\rho_1$  的行列式形式

$$\rho_2(X_1, X_2; X'_1, X'_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \rho_1(X_1, X'_1) & \rho_1(X_1, X'_2) \\ \rho_1(X_2, X'_1) & \rho_1(X_2, X'_2) \end{vmatrix} \quad (9-50)$$

如何用一级、二级约化密度矩阵来表示电子的能量呢? 我们知道, 电子总 Hamilton 算符是单电子和双电子 Hamilton 算符的加和, 即

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i,j} g(i, j) \quad (9-51)$$

于是电子总能量

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \text{Tr } \hat{H} \Gamma \\ &= N \text{Tr } h \Gamma_1 + \frac{N(N-1)}{2} \text{Tr } g \Gamma_2 \\ &= \text{Tr } h \rho_1 + \text{Tr } g \rho_2 \end{aligned} \quad (9-52)$$

### 9.9.2 闭壳层体系的 Hartree-Fock 方程

若将旋轨轨道  $\phi(\bar{\psi})$  写成空间部分  $R(r)$  和自旋  $\alpha(\beta)$  的乘积, 即  $\phi = R(r)\alpha$ ,  $\bar{\psi} = R(r)\beta$ , 则闭壳层体系波函数可用单 Slater 行列式表示为

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} D | \phi_1 \bar{\psi}_1 \phi_2 \bar{\psi}_2 \cdots \phi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2} | \quad (9-53)$$

若旋轨轨道是正交归一化的波函数, 借助变分法, 可导出最优型分子轨道应满足 Hartree-Fock 方程

$$\hat{F} \phi_i = E_i \phi_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (9-54)$$

$\hat{F}$  是 Hartree-Fock 算符 (简称 Fock 算符), 定义为

$$\hat{F}(1) = h(1) + 2J(1) - K(1) \quad (9-55)$$

$J(1)$ 称为Coulomb算符,定义为

$$J(1) = \sum_i^{\text{OCC}} \int \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \quad (9-56)$$

$K(1)$ 为交换算符,它不能写成简单的函数表达式,但具有如下性质:

$$K(1)\phi_i(1) = \sum_i^{\text{OCC}} \left\{ \int \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \quad (9-57)$$

OCC 表示占据轨道。

### 9.9.3 闭壳层体系一、二级约化密度矩阵表达式

若闭壳层体系波函数用式(9-53)表示,电子占据了  $m$  个最低能级的分子轨道为  $\phi_1(X_1)\phi_1(X_2)\cdots\phi_m(X_m)$ ,将式(9-53)代入式(9-48),根据Slater规则,得到一级约化密度矩阵为

$$\begin{aligned} \rho_1(X_1, X'_1) &= \sum_{j=1}^{2m} \phi_j(X_1) \phi_j^*(X'_1) \\ &= \sum_{j=1}^m R_j(r_1) R_j^*(r'_1) [\alpha(1)\alpha(1') + \beta(1)\beta(1')] \end{aligned} \quad (9-58)$$

若将自旋部分求和掉,只剩空间函数部分,则

$$\begin{aligned} \rho_1(r_1, r'_1) &= 2 \sum_{j=1}^m R_j(r_1) R_j^*(r'_1) \\ &= 2(R_1(r_1), R_2(r_1), \dots, R_m(r_1)) \begin{bmatrix} R_1^*(r'_1) \\ R_2^*(r'_1) \\ \vdots \\ R_m^*(r'_1) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9-59)$$

若用  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  原子轨道组合这  $m$  个占据的分子轨道,则  $\rho_1$  可表示为

$$\rho_1(r_1, r'_1) = 2(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) T T^+ \begin{bmatrix} \varphi_1^* \\ \varphi_2^* \\ \vdots \\ \varphi_n^* \end{bmatrix} \quad (9-60)$$

$T$  是由系数构成的矩阵。定义非幂等密度矩阵  $D$  为

$$D = TT^* \quad (9-61)$$

它的每个矩阵元  $D_{ik}$  与  $\rho_1$  的矩阵元差 2 倍的常数因子, 即

$$(\rho_1)_{ik} = \langle \varphi_i | \rho_1 | \varphi_k \rangle = 2D_{ik} \quad (9-62)$$

于是  $\rho(r_1, r'_1)$  可以改写为

$$\rho_1(r_1, r'_1) = 2(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) D \begin{bmatrix} \varphi_1^* \\ \varphi_2^* \\ \vdots \\ \varphi_n^* \end{bmatrix} = 2 \sum_{i,k} \varphi_i D_{ik} \varphi_k^* \quad (9-63)$$

同理, 对自旋部分求和后, 二级约化密度可表示为

$$\begin{aligned} \rho_2(r_1, r_2; r'_1, r'_2) &= 2 \sum_{j=1}^m R_j(r_1) R_j^*(r'_1) \sum_{l=1}^m R_l(r_2) R_l^*(r'_2) \\ &\quad - \sum_{j=1}^m R_j(r_2) R_j^*(r'_1) \sum_{l=1}^m R_l(r_1) R_l^*(r'_2) \end{aligned} \quad (9-64)$$

以及原子轨道作基函数的  $\rho_2$  表达式

$$\begin{aligned} \rho_2(r_1, r_2; r'_1, r'_2) &= \sum_{i,j} D_{ij} [2\varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2)\varphi_i^*(r'_1)\varphi_j^*(r'_2) \\ &\quad - \varphi_i(r_1)\varphi_j(r_2)\varphi_i^*(r'_2)\varphi_j^*(r'_1)] \end{aligned} \quad (9-65)$$

式中  $D_{ii}, D_{ij}$  是非幂等密度矩阵元。

#### 9.9.4 能量表达式

将式(9-62)和(9-64)代入式(9-51)中, 得

$$\begin{aligned} E &= \text{Tr } h(1) \left[ 2 \sum_{i,k} \varphi_i(r_1) D_{ik} \varphi_k^*(r'_1) \right] \\ &\quad + \sum_{i,k} D_{ik} \sum_{j,l} D_{jl} [2\langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_k \varphi_l \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_l \varphi_k \rangle] \\ &= 2 \sum_{i,k} \langle \varphi_i | h | \varphi_k \rangle D_{ik} + \sum_{i,k} D_{ik} G_{ii} \\ &= 2 \sum_{i,k} h_{ik} D_{ik} + \sum_k (DG)_{kk} \\ &= 2\text{Tr } Dh - \text{Tr } DG \end{aligned} \quad (9-66)$$

式中  $G$  为双电子排斥矩阵

$$G_{ik} = \sum_{j,l} D_{ij} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_l \varphi_l \rangle] \quad (9-67)$$

### 9.9.5 变分处理

根据变分原理,体系波函数的微小变化  $\delta\Psi$  引起体系能量的改变,有

$$\delta E = \delta(2\text{Tr } D h + \text{Tr } D G) = 0 \quad (9-68)$$

由式(9-68)看到,波函数的微小变化体现在密度矩阵  $D$  的微小变化,即  $D$  变成  $D + \delta D$ ,  $\delta D$  也是一个矩阵。其矩阵元  $D_{ik}$  变成  $D_{ik} + \delta D_{ik}$ 。而式(9-67)看出,双电子算符是  $D$  的线性函数,标记为  $G = G(D)$ 。于是

$$\delta G = \delta G(D) = G(\delta D) \quad (9-69)$$

取  $D$  和  $G(D')$  乘积之阵迹,并利用式(9-67),得

$$\text{Tr } D G(D') = \sum_{k,i} D_{ki} \sum_{j,l} D'_{ij} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_l \varphi_l \rangle] \quad (9-70)$$

将上式中求和指标  $ki$  与  $sj$  交换,可得

$$\text{Tr } D' G(D) = \sum_{k,i} D'_{ki} \sum_{j,l} D_{ij} [2 \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | g | \varphi_l \varphi_l \rangle] \quad (9-71)$$

式(9-70)和(9-71)应相等,即

$$\text{Tr } D G(D') = \text{Tr } D' G(D) \quad (9-72)$$

按复合函数微商法则和式(9-72),将能量变分式(9-68)表示为

$$\begin{aligned} \delta E &= 2\text{Tr } \delta D h + \text{Tr } \delta D G + \text{Tr } D G(\delta D) \\ &= 2\text{Tr } \delta D (h + G) = 2\text{Tr } \delta D F \end{aligned} \quad (9-73)$$

上式定义了 Fock 算符的表示矩阵  $F$

$$F = h + G \quad (9-74)$$

现将  $D = T T^+$  代入式(9-73)中,有

$$\delta E = 2\text{Tr } \delta(T T^+) F = 2(\text{Tr } \delta T^+ + \text{Tr } T^+ F \delta T) \quad (9-75)$$

这个变分要受到分子轨道应是正交归一化的要求,即

$$\langle \phi_i | \phi_k \rangle = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i=k \\ 0, & i \neq k \end{cases} \quad (i, k=1, 2, \dots, m) \quad (9-76)$$

用原子轨道重叠积分矩阵  $S$  和组合系数矩阵  $T$ , 并且  $S$  的矩阵元  $S_{ik} = \langle \phi_i | \phi_k \rangle$ , 式(9-76)写成

$$T^+ S T = I \quad (9-77)$$

$I$  是  $m \times m$  的单位矩阵。对上式两边取系数矩阵的微分, 得到变分限制条件为

$$\delta T^+ S T + T^+ S \delta T = 0 \quad (9-78)$$

式中,  $T, \delta T, S$  都是 Hermite 矩阵。右边为零矩阵。

在式(9-79)限制下, 对式(9-73)进行条件变分。使用 Lagrange 待定乘子法, 定义待定乘子矩阵  $\Xi$ , 它是  $m \times m$  的 Hermite 矩阵

$$\Xi = \Xi^+ \quad (9-79)$$

由线性代数理论, 总可以找到酉矩阵  $U$  使其对角化为  $U^+ \Xi U$ 。

将  $\Xi$  左乘式(9-77), 得

$$\Xi \delta T^+ S T + \Xi T^+ S \delta T = 0 \quad (9-80)$$

将式(9-75)减去式(9-80), 并令  $\delta E = 0$ , 即

$$\text{Tr} [\delta T^+ F T - \Xi \delta T^+ S T] + \text{Tr} [T^+ F \delta T - \Xi T^+ S \delta T] = 0 \quad (9-81)$$

因为矩阵乘积的迹与矩阵相乘的次序无关, 式(9-81)改写为

$$\begin{aligned} & \text{Tr} \delta T^+ [F T - S T \Xi] + \text{Tr} [T^+ F - \Xi T^+ S] \delta T \\ &= \text{Tr} \delta T^+ [F T - S T \Xi] + \text{Tr} [\delta T^+ (F T - S T \Xi)]^+ \\ &= \text{Tr} \delta T^+ [F T - S T \Xi] + [\text{Tr} \delta T^+ (F T - S T \Xi)]^* \\ &= 0 \end{aligned}$$

其中,  $\text{Tr} \delta T^+ (F T - S T \Xi)$  是一个数。任意一个数(或复数)加上其自身之共轭复数后等于零, 其充分必要条件是它的实部为零。而  $\delta T^+$  是  $T$  的转置共轭矩阵的任意微小变化, 因此上式对实数  $\delta T^+$  成立, 用复数  $i$  乘后,  $i \delta T^+$  代表  $\delta T^+$  也应成立。于是

$$\text{Tr} \delta T^+ (F T - S T \Xi) = 0 \quad (9-82)$$

因为  $\delta T^+ \neq 0$ , 所以

$$FT - STE = 0 \quad (9-83)$$

在  $T$  与  $E$  之间插入单位矩阵  $UU^+$ , 并用  $U$  酉矩右乘上式, 有

$$FTU - STUU^+EU = 0 \quad (9-84)$$

令

$$T' = TU \quad (9-85)$$

$$U^+EU = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_m \end{bmatrix} = E \quad (9-86)$$

式(9-84)变成

$$T' = ST'E \quad (9-87)$$

式中  $T'$  是  $T$  矩阵经酉变换后得到的矩阵, 等式两边的  $T'$  都用  $T$  代替, 即得

$$FT = STE \quad (9-88)$$

这就是 Roothaan 方程。

取  $T$  矩阵中的某一列矩阵  $C_j$  表示分子轨道, 则式(9-88)可写成广义本征方程:

$$FC_j = E_j SC_j \quad (j=1, 2, \cdots, n) \quad (9-89)$$

用重叠矩阵的逆矩阵左乘式(9-89)的两边, 并令  $\tilde{F} = S^{-1}F$ , 则上式为

$$\tilde{F}C_j = E_j C_j \quad (j=1, 2, \cdots, n) \quad (9-90)$$

式(9-90)形式上就和标准的本征方程相同, 把它写成下列代数方程组

$$\sum_{v=1}^n (\tilde{F}_{\mu v} - E_j \delta_{\mu v}) C_{vj} = 0 \quad (\mu=1, 2, \cdots, n) \quad (9-91)$$

该式有非零解的条件是久期行列式为 0, 即

$$|\tilde{F}_{\mu\nu} - E_j \delta_{\mu\nu}| = 0 \quad (9-92)$$

由上式可求出  $E_j$ , 代入式(9-91)就可以解出相应的一组系数  $\{C_{vj}\}$ , 于是能量本征值  $E_k$  的分子轨道就得到了。此法要先假设一

套试探函数,用自给场方法求解。

### 9.9.6 冻结轨道近似

当一个电子从所占据轨道  $C_i$  电离出去时,同时假定其余电子状态没有变化,相当于各自“冻结”在所占据轨道中,那么这一电子电离所需的能量  $I$  等于该轨道能量本征值  $E_i$  的负值,即

$$I = -E_i \quad (9-93)$$

称为 Koopmans 定理,又称冻结轨道近似。它明确赋予轨道能量以具体的物理意义。这一定理只在瞬间完成的电子电离过程才适用。光电子能谱实验证实,这是一种较好的近似。

另外,对于开壳层分子体系的计算,使用自旋非限制的 Roothaan 方程,是联立矩阵方程式形式,即

$$F_\alpha T^\alpha - S T^\alpha E^\alpha, \quad F_\beta T^\beta = S T^\beta E^\beta \quad (9-94)$$

在这里我们就不推导了。

## 9.10 量子化学计算方法简介

### 9.10.1 从头算法(ab initio)

在轨道近似、Born-oppenheimer 近似和非相对论近似基础上,使用 Roothaan 方程进行计算的方法,称之为从头算法。它仅使用三个基本物理常数(planck 常数、电子静止质量和电量),不借助经验参数,计算全部电子的分子积分,达到求解 Schrödinger 方程。由于在理论上的严格性和计算结果的可靠性,使它在各种量子化学计算方法中居于主导地位。

从头算法常以 Gauss 函数(GTO)作为基函数,使各种多中心积分容易计算,从而得到解析表达式。Gauss 函数可分离变量为

$$\chi(A, \alpha, l, m, n) = N x_A^l e^{-\alpha x_A^2} y_A^m e^{-\alpha y_A^2} z_A^n e^{-\alpha z_A^2} \quad (9-95)$$

它所具有的重要特性是两个不同中心的 Gauss 函数相乘可以用

另一个单中心的 Gauss 函数来表达

$$\chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(B, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) = \sum_{l, m, n} c_{lmn} \chi(P, \beta, m, n) \quad (9-96)$$

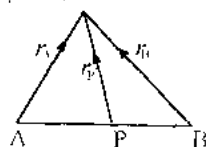
式中  $\chi(A, \alpha_1, l_1, m_1, n_1)$  是以  $A$  为中心的 Gauss 函数,  $x_A, y_A, z_A$  是以  $A$  为坐标原点的空间点的坐标,  $r_A$  为原点到空间点的距离。  $\alpha_i$  为 Gauss 的指数常数,  $l, m, n$  分别是 Gauss 函数中  $x_A, y_A, z_A$  的方次。  $N$  为归一化系数。

对于两个 Gauss 函数的幂指数部分, 有公式

$$e^{-\alpha_1 r_A^2} \cdot e^{-\alpha_2 r_B^2} = e^{-\alpha_1 \alpha_2 \overline{AB}^2 / \beta} \cdot e^{-\beta r_P^2}$$

其中  $P$  点的坐标和  $\beta$  (见右图) 为

$$P = \frac{\alpha_1 A + \alpha_2 B}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad \beta = \alpha_1 \alpha_2 \quad (9-97)$$



这样 GTO 的多中心积分可化为二中心积分, 都能严格计算。但不足之处是 GTO 描写原子的电子运动的单电子波函数不如 Slater 函数 (STO,  $C_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ), 所以实际计算时常用 STO 线性组合形成分子轨道, 而用 GTO 展开 STO 进行计算。

用 STO 作为原子轨道基函数时, 有三类基组: 极小基集合和价基集合前已所述, 另外一类是扩展基集合, 由极小基加上任意数目的每个原子价层外的轨道所组成。从头计算法用的是极小基和扩展基, 半经验算法中采用价基。

STO 向 GTO 展开常用两种方法:

### 1. STO-nG 法

每个 STO 用  $n$  个 GTO 展开, 如  $k=1 \rightarrow 3$ , 表示为 STO-3G。若  $\varphi_j$  为第  $j$  个 STO,  $\chi_k$  为第  $k$  个 GTO, 则展开形式为

$$\varphi_j = \sum_k C_{kj} \chi_k(\alpha, \zeta) \quad (9-98)$$

系数和参数用最小二乘法进行选择。实际是用不同的 GTO 逼近 STO 的不同部分而近似 STO, 再通过 GTO 计算。

## 2. 劈裂基组法

双函数集合为基时,与一个原子的 STO 相对应,用两个新的具有不同指数的轨道来代替,基的数目扩大了。对第一周期原子双函数可选择为  $(1s, 1s')$ , 对于第二周期原子双函数可选择为

$$(1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_x', 2p_y, 2p_y', 2p_z, 2p_z')$$

若内层轨道用 STO- $nG$  展开,而外层轨道用双  $\zeta$  函数,就得到 4-31G 等方法。对第二周期原子其 STO 集合为

$$1s, 1s', 2p_x', 2p_y', 2p_z, 2s'', 2p_x'', 2p_y'', 2p_z''$$

基组比 STO- $nG$  大许多,计算结果有较大改进。将 STO 对内层轨道用  $\mu_1$  个 GTO 展开,对外层一撇的轨道用  $\mu_2'$  个 GTO 展开,对外层两撇轨道用  $\mu_2''$  个 GTO 展开。例如,当  $\mu_1=4, \mu_2'=3, \mu_2''=1$  时,称 STO4-31G,简写 4-31G。还有加入极化项的方法,氢以外的原子加入  $d$  轨道的称 4-31G\*,再把氢的  $s$  轨道加入  $p$  轨道称为 6-31G\*\* (或 6-31G\*),可得到更好的计算结果。

实现 LCAO-MO-SCF Roothaan 方程的求解,计算步骤大体上分为如下三步:

(1) 由分子中各原子的给定坐标、核电荷参数以及原子轨道基集合直接进行的计算。

① 基函数的选择:主要有两种,即 STO 和 GTO。

② 算重叠积分  $S_{\mu\nu}$ , 原子实 Hamilton 矩阵  $H_{\mu\nu}$ , 双电子排斥能:

$$S_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu(1) | \varphi_\nu(1) \rangle$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \psi_\mu(1) | -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_p (Z_p/r_{p1}) | \varphi_\nu(1) \rangle$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \langle \varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1) | (1/r_{12}) | \varphi_\lambda(2)\varphi_\sigma(2) \rangle$$

③ 计算  $H_{\mu\nu}$  的本征矢,给出 LCAO 系数的起始集合,即 MO 的起始集合。

(2) 计算第一轮结果

① 密度矩阵  $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}$

② 电子总能量

$$E = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + (1/2) \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (1/2)(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

③ Fock Hamilton 量

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)]$$

(3) 迭代计算

① 由算符  $F_{\mu\nu}$  计算第二轮 LCAO 系数。

② 计算第二轮的  $P_{\mu\nu}$ ,  $E$  及  $F_{\mu\nu}$ 。

③ 重复上述步骤直至最后两次的能量  $E$  的差值满足所需要的精度。

从头计算法的细致介绍可参看有关文献。①②③④

对于要求更精确的计算还要考虑相对论的校正和电子相关能的校正。相对论的校正主要来自内层(内层电子运动速度接近光速),而内层电子在化学反应过程中基本上不发生变化。因此,对轻元素化合物,当考虑化学反应中反应物和生成物的能量差时,相对论误差可以抵消。对于重元素化合物,则要考虑相对论校正。值得说明,相关能误差却不能抵消,因为反应前后电子相关能变化较大。对相关能校正的一种方法是用多个组态相应的 Slater 行列式的组合作为波函数,称为组态相互作用 CI (configuration interaction),可改善激发态的计算结果。

## 9.10.2 CNDO, INDO 和 MINDO

ab initio 法是量子化学严格的计算方法,但是积分的数目大体上与基函数数目的 4 次方成正比,这可以从 4 个指标的双电子

① 唐敖庆,杨忠志,李荫树. 量子化学. 北京:科学出版社,1982

② 徐光宪,黎乐民. 量子化学(中册). 北京:科学出版社,1981

③ 廖沫真,吴国是,刘洪霖. 量子化学从头计算方法. 北京:清华大学出版社,1984

④ Taketa H, et al. J phys Soc Japan, 1966, 21: 2313

积分看出,同时这些积分一般都是较难处理的多中心积分。另外,对于复杂大分子的计算,由于受到计算机条件等的限制,从头计算还有困难,故目前根据要求采用各种近似方法,其中由 Pople 建立的 CNDO、INDO 等就是比较重要的近似方法。这是属于半经验性的,就是在 HFR 方程的求解过程中忽略掉一些贡献比较小的积分,并且对一些不能忽略的积分引入某些由实验数据决定的参量。

对于双电子积分  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ,  $(\mu\sigma|\lambda\nu)$ , 当  $\mu, \nu, \lambda, \sigma$  互不相等时,都是四中心积分,实际计算表明这些积分的数值都比较小。因此, Pople 等认为可以假设原子轨道  $\varphi_\mu$  在空间任何地方都不重叠,这样,如果  $\varphi_\mu, \varphi_\lambda$  是两个不同的原子轨道,则有

$$\varphi_\mu^* \varphi_\lambda d\tau = 0 \quad (9-99)$$

这称为忽略微分重叠近似(Neglecting Differential Overlap),简写为 NDO 或称零微分重叠近似(ZDO),在此近似下

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (9-100)$$

当  $\mu \neq \nu$  或  $\lambda \neq \sigma$  时,  $(\mu\nu|\lambda\sigma) = 0$ , 这就大大简化了计算。同时  $\mu \neq \nu$  时,  $S_{\mu\nu} = 0$ 。这样 HFR 方程简化为

$$\sum_j F_{ja} C_{jx} = E_x C_{ax} \quad (9-101)$$

此外, Pople 方法只考虑了价电子,需把内层电子同原子核一起看成是一个不变的原子实。例如 C 原子的 1s 电子就算在原子实里。Pople 法中有各种不同等级的近似。

1) 忽略微分重叠(Complete Neglect of Differential Overlap, 缩写为 CNDO)

除上述近似外, CNDO 法还假设双电子积分  $(\mu\mu|\lambda\lambda)$  的值只和  $\varphi_\mu$  所属原子 A 和  $\varphi_\lambda$  所属原子 B 有关,即不论  $\varphi_\mu$  是 A 原子的哪一个轨道,也不论  $\varphi_\lambda$  是 B 原子的哪一个轨道,它们之间的积分有共同的值  $\gamma_{AB}$ , 即

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (9-102)$$

$\gamma_{AB}$  实际上是 A 原子上任一电子与 B 原子上任一电子之间的平

均排斥积分。当核间距  $R_{AB}$  相当大时,  $\gamma_{AB}$  就变为  $1/R_{AB}$ 。对于  $(\mu\mu|\lambda\lambda)=\gamma_{AB}$  与价电子属哪一个轨道无关, 一般选择容易计算(又满足不变性)的  $s$  轨道。

$$\gamma_{AB} = \langle s_A^2(1) | 1/r_{12} | s_B^2(2) \rangle \quad (9-103)$$

在其他包含原子实的积分中, 忽略单原子微分重叠(按不变方式)

$$(\mu | V_B | \nu) = V_{AB} \delta_{AB} \quad (9-104)$$

$V_{AB}$  是指 A 原子的任意价电子与 B 原子实之间的作用能。 $V_{AB}$  不一定对称, 即  $V_{AB}$  不一定等于  $V_{BA}$ 。当 AB 间距离  $R_{AB}$  足够大时, 都分别趋于  $Z_{AB}/R_{AB}$  和  $Z_A/R_{AB}$ 。

关于  $H_{\mu\nu}$ , CNDO 中当  $\varphi_\mu, \varphi_\nu$  同属于 A 原子的轨道时,  $H_{\mu\nu}=0$ ; 当  $\varphi_\mu, \varphi_\nu$  分属不同原子 A 和 B 时,  $H_{\mu\nu}$  为

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B | \nu \rangle - \sum_{(C \neq A, B)} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad (9-105)$$

式中第二项, 代表  $\varphi_\mu, \varphi_\nu$  与 A, B 以外的原子实的相互作用, 是三中心积分, 显然可忽略。而第一项表示 A, B 这两个原子势场中电子能量的降低, 是成键的关键量, 用  $\beta_{\mu\nu}$  表示, 并设它同重叠积分  $S_{\mu\nu}$  之间有如下关系

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (9-106)$$

至此, CNDO 法待定参量为:  $S_{\mu\nu}, U_{\mu\nu}, V_{AB}$  以及排斥积分  $\gamma_{AB}$  和成参量  $\beta_{AB}^0$  等。其中  $S_{\mu\nu}, \gamma_{AB}, V_{AB}$  可以计算, 有的则需借助物理量或多经验的办法确定, 如  $U_{\mu\nu}, \beta_{AB}^0$ 。参量的选择不同, 分别为 CNDO/1 和 CNDO/2。例如 CNDO/1 中把  $V_{AB}$  取为

$$V_{AB} = Z_B \langle S_A | 1/r_{1B} | S_A \rangle \quad (9-107)$$

上式相当于把原子 B 的核视为点电荷,  $Z_B$  是 B 原子的核电荷,  $r_{1B}$  是原子 A 的电子 1 与 B 原子核实之间的距离。而在 CNDO/2 中, 把  $V_{AB}$  改为

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad (9-108)$$

这样把  $V_{AB}$  与电子排斥积分直接联系起来, 不仅简化了计算, 且结果与实验值更接近。CNDO/2 法较 CNDO/1 法好。

CNDO/2 法已编成程序, 所需电负性参数, 成键参数已放入程序中。使用时只需输入分子的原子数, 分子所带净电荷, 多重度和原子坐标等。经计算机迭代计算之后, 可得结果有重叠积分、轨道能级、Hartree-Fock 矩阵、密度矩阵、电子总能量、体系总能量和原子净电荷、键级等。

2) 忽略双原子微分重叠 (Neglect of Diatomic Differential Overlap, 缩写为 NDDO)

这时只对  $\varphi_a$  和  $\varphi_b$  属于不同原子的原子轨道才使用 ZDO 近似, 而凡是涉及同一原子各对轨道重叠的排斥积分全部予以保留, 如

$$\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | 1/r_{12} | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \quad (9-109)$$

就被保留。式中  $\varphi_a(1), \varphi_b(1)$  属于原子 A,  $\varphi_a(2), \varphi_b(2)$  属于原子 B。虽然这样做还是出现双中心积分, 但保留的项却要比 CNDO 多得多, 所以可以认为是比较精确的近似法。

3) 间略微分重叠 (Intermediate Neglect of Differential Overlap, 缩写为 INDO)

此法特点是只保留单中心积分中同一原子各对轨道的微分重叠, 即只对单中心积分不作近似, 其他都和 CNDO 一样, 所以增加的计算工作量不多。INDO 和 NDDO 的差别是象式 (9-109) 这样的积分, 后者保留, 而前者忽略。

INDO 法中, 只要  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \varphi_d$  属于同一原子,  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  被保留,  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  来源于交换积分, 这就相当于考虑了电子的自旋相关效应。因此, INDO 法比 CNDO 法更多地用于计算顺磁性化合物的自旋密度, 以及 ESR 谱测定的各向同性超精细耦合常数。

4) 改进的间略微分重叠 (MINDO 法, M 指 Modified)

MINDO 法是在 INDO 法基础上加以改进的。此法基本假定为

① 保留全部单中心积分, 双电子排斥积分选为

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AB} \quad (9-110)$$

其中  $\varphi_\mu$  是 A 原子的轨道,  $\varphi_\nu$  是 B 原子的轨道。  $\gamma_{AB}$  是核间距  $R_{AB}$  的函数。

$$\textcircled{2} H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} Z_B \gamma_{AB} \quad (9-111)$$

$$\textcircled{3} H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^x \quad (9-112)$$

$\beta_{\mu\nu}^x$  是单电子交换积分, 它也是核间距  $R_{AB}$  的函数。

此外对参量化的方法也作了改进。Pople 等以分子轨道能级间的差值作为标准, 同时也考虑了分子的平衡几何构型、偶极矩等实验值, 因此他们在这些方面的计算结果就比较好, 而其他方面不够理想。Dewar 等人较全面考虑了一些物理化学性质, 如生成热、力常数、电离势、平衡几何构型等, 参量化的标准使计算结果尽量符合实验结果, 这样他们在基态分子的全面性质方面的计算结果就要比原来的 CNDO 和 INDO 好。

此外还有改进的 CNDO, 称为 MCNDO 法; 改进的 NDDO, 称为 MNDO 法等。MNDO 法计算了大量分子的电子结构, 表明比 MINDO/3 要好(见表 9-4)。

表 9-4 MNDO 和 MINDO/3 计算的平均绝对误差

	MNDO	MINDO/3
键长	0.0014 nm	0.0022 nm
键角	2.8°	5.16°
第一电离势	0.48 eV	0.71 eV
生成热	26.36 kJ · mol <sup>-1</sup>	46.02 kJ · mol <sup>-1</sup>

### 9.10.3 EHMO, PPP 和 PMO 法

1) EHMO 法 (Extended Hückel Molecular Orbital, 缩写为 EHMO)

HMO 法前节已经介绍, 在 HMO 法的基础上, 1963 年

Hoffmann 提出了推广的 Hückel 分子轨道法。EHMO 在基本原理上与 HMO 没有什么根本的差别,只是在矩阵元计算的近似程度上有所改进。当把分子轨道写成原子轨道的线性组合时,有下列代数方程组:

$$\sum_{\mu=1}^n [H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}]C_{\mu\nu} = 0 \quad (9-113)$$

$n$  是体系价电子数。轨道系数  $C_{\mu\nu}$  和轨道能量  $E_{\mu}$  是通过求解久期行列式

$$|H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (9-114)$$

得到的,式中所有矩阵元  $H_{\mu\nu}$ ,  $S_{\mu\nu}$  都应计算。但是实际上只对  $S_{\mu\nu}$  矩阵元作理论计算,对  $H_{\mu\nu}$  矩阵元则采用经验处理,即用价态电离能的值来估计。例如在计算饱和烃时,对于 C 的  $sp^3$  价态,其值为

$$H_{\mu\nu}(C_{2p}) = -11.4 \text{ eV}, \quad H_{\mu\nu}(C_{2s}) = -21.4 \text{ eV}$$

非对角元的  $H_{\mu\nu}$ ,多采用 Wolfsberg-Helmholtz 近似关系式:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2}K(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})S_{\mu\nu} \quad (9-115)$$

Ballhausen 和 Gray 建议用如下公式

$$H_{\mu\nu} = K(H_{\mu\mu}H_{\nu\nu})^{1/2}S_{\mu\nu} \quad (9-116)$$

而 Cusachs 则认为下式

$$H_{\mu\nu} = (1/2)S_{\mu\nu}(k - |S_{\mu\nu}|)(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \quad (9-117)$$

较好,其中  $k$  是一个经验常数。Hoffmann 取它为 1.75。而在不同对象的计算中取 1.65~2.0 之间。一般取 Slater 型函数为原子轨道,用于计算重叠积分。

EHMO 法已用来讨论任何空间构型的多原子分子或“原子簇”,如 Mango 和 Schaht-Shneider 用这个方法讨论了过渡金属对于对称性禁阻反应的催化作用;Messer 等用 35 个原子的“原子簇”模拟金刚石晶体,用 EHMO 法计算了金刚石中掺入 N 和 B 后引起的“杂质”能级。这为半导体“深杂质”(即这种杂质引入的能级位于半导体禁带的中部,离价带顶部及导带底部均较远)提供了一

个合理的物理模型;Hoffmann 在 80 年代初已用此法研究了许多金属有机化合物的电子结构,得到了许多有意义的结果。

## 2) PPP 法(Pariser-Parr-Pople 法)

这是一种在 Hückel 零重叠近似下考虑电子相互作用的处理  $\pi$  电子体系的方法,该法有和 CNDO 类似的近似,任何形如

$$\langle \varphi_\mu(1)\varphi_\lambda(2) | 1/r_{12} | \varphi_\nu(1)\varphi_\sigma(2) \rangle$$

的积分都设为等于  $\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}\gamma_{\mu\lambda}$ , 且

$$\gamma_{\mu\lambda} = (\mu\mu | \lambda\lambda) = \int \varphi_\mu^*(1)\varphi_\mu(1)(1/r_{12})\varphi_\lambda^*(2)\varphi_\lambda(2)d\tau_1d\tau_2$$

PPP 法给 Hamilton 算符以明确定义

$$H_{\mu\mu}^* = \langle \varphi_\mu | \hat{H}^* | \varphi_\mu \rangle \quad (9-118)$$

$$H_{\nu\nu}^* = \langle \varphi_\nu | \hat{H}^* | \varphi_\nu \rangle \quad (9-119)$$

$$\hat{H}^* = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_p V_p \quad (9-120)$$

式中第一项代表电子 1 的动能,第二项代表去掉了  $\pi$  电子后分子的势场对电子 1 的作用能( $V_p$  代表每一个碳原子贡献的势场)。

$\hat{H}^*$  既然有了明确的物理意义,它当然要因不同的分子而异。将式(9-120)代入式(9-118)和式(9-119)得

$$H_{\mu\mu}^* = \langle \varphi_\mu | -(1/2)\nabla_1^2 + V_\mu | \varphi_\mu \rangle + \sum_{\rho(\neq\mu)} \langle \varphi_\mu | V_\rho | \varphi_\mu \rangle \quad (9-121)$$

$$H_{\nu\nu}^* = \langle \varphi_\nu | -(1/2)\nabla_1^2 + V_\mu + V_\nu | \varphi_\nu \rangle + \sum_{\rho(\neq\mu,\nu)} \langle \varphi_\nu | V_\rho | \varphi_\nu \rangle \quad (9-122)$$

式(9-121)中第一项对给定类型的原子可视为常数,它大致等于原子处于  $sp^2$  价态时由  $2p$  轨道移去一个电子的电离势  $I_\mu$ 。式(9-122)中的第一项对于相同原子相同键长的键来说也可以看成常数。但两式的第二项按理论都是不可忽略的,而且随不同分子而异。采用近似

$$\langle \varphi_\mu | V_\rho | \varphi_\mu \rangle = -Z_\rho \gamma_{\mu\rho}$$

于是, 对角元

$$H_{\mu\mu}^* = I_{\mu} - \sum_{p \neq \mu} Z_p \gamma_{\mu p} \quad (9-123)$$

和

$$H_{\mu\mu} = \beta$$

将上述结果代入 HFR 方程后, 则有

$$F_{\mu\mu} = I_{\mu} + (1/2)q_{\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_{p(\neq\mu)} (q_{\mu} - Z_p)\gamma_{\mu p} \quad (9-124)$$

$$F_{\mu\mu} = \beta - (1/2)p_{\mu}\gamma_{\mu\mu}$$

由于这样简化, 又限于计算  $\pi$  轨道, 数目很少, 解起来就容易多了, 但仍需要使用计算机来处理。  $H_{\mu\mu}^*$ ,  $\gamma_{\mu p}$  等则作为参量来选取, 以符合实验值为准。 PPP 法的基础是 SCF 方法。 由于 PPP 法考虑了电子排斥, 故可以区分分子的单态和三重态的能量差, 而 HMO 法则不能。 另外, 若在 PPP 法基础上考虑组态相互作用 (CI), 会使结果更加改善。 现在 PPP 法主要用来计算共轭分子的基态, 经过一些改进也可以计算激发态。

### 3) PMO (Perturbational MO) 法

PMO 法的基本思想是设有两个紧密相关的体系, 一个体系的 Hamilton 算符是  $\hat{H}^0$ , 另一个体系的为  $\hat{H}^0 + \hat{W}$ , 因为两个体系紧密相关, 或者说差别很小, 故  $\hat{W}$  也一定很小, 可以作为微扰来处理, 于是就可以用定态微扰理论来求这两个体系的能量差, 而这正是所需的结果。 当然未微扰体系是可按 HMO 法处理的。

设一个已知体系的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}^0 |\psi_{i0}\rangle = E_{i0} |\psi_{i0}\rangle \quad (9-125)$$

与之很接近的另一体系有

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (9-126)$$

其中

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (9-127)$$

式 (9-125) 的解是已知的, 由前述的非简并态微扰理论得到一级修正的态矢量和二级修正的能量本征值分别为

$$|\psi_i\rangle = |\psi_{i0}\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{\langle \psi_{j0} | \hat{W} | \psi_{i0} \rangle}{E_{i0} - E_{j0}} |\psi_{j0}\rangle \quad (9-128)$$

$$E_i = E_{i0} + \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle|^2}{E_{i0} - E_{j0}} \quad (9-129)$$

式(9-128)中的态矢量 $|\psi_i\rangle$ 可以看成是零级近似的矢量 $|\psi_{i0}\rangle$ ,  $|\psi_{j0}\rangle, \dots$ 的线性叠加, 因此 $\langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle / (E_{i0} - E_{j0})$ 实际上是组合系数, 于是

$$|\psi_i\rangle = |\psi_{i0}\rangle + \sum_{j \neq i} C_{ij} |\psi_{j0}\rangle \quad (9-130)$$

$$C_{ij} = \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle / (E_{i0} - E_{j0}) \quad (9-131)$$

式(9-129)可改写为

$$E_i = E_{i0} + \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{i0} \rangle + \sum_{j \neq i} C_{ij} \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle \quad (9-132)$$

于是

$$\Delta E = E_i - E_{i0} = \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{i0} \rangle + \sum_{j \neq i} C_{ij} \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle \quad (9-133)$$

式中 $E_{i0}$ 和 $\psi_{i0}$ 可以通过HMO法求得, 在此基础上可以求得与之紧密相关体系 $E_i$ 和 $\Delta E$ ,  $\Delta E$ 就是化学上被人们常常关心的反应热, 活化能等。

上述积分 $\langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle$ 的计算, 根据对称性知识, 具有相同对称性的矢量相互作用的积分才不为零。这样就大大简化了计算过程。

设原有的分子轨道为 $|\psi_{10}\rangle, |\psi_{20}\rangle, \dots, |\psi_{i0}\rangle, \dots, |\psi_{j0}\rangle, \dots$ 在微扰 $\hat{W}$ 的影响下, 它们之间相互作用, 互相混合, 并造成了相应的能量变化, 设相互作用后 $|\psi_{i0}\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle$ , 有

$$|\psi_i\rangle = |\psi_{i0}\rangle + \sum_{j \neq i} C_{ij} |\psi_{j0}\rangle \quad (9-134)$$

若 $\psi_{i0}$ 和 $\psi_{j0}$ 的对称性不同, 则 $C_{ij} = \langle \psi_{i0} | \hat{W} | \psi_{j0} \rangle = 0$ , 两个分子轨道就不能互相作用。当 $|\psi_{i0}\rangle$ 与 $|\psi_{j0}\rangle$ 的对称性相同, 则 $C_{ij} \neq 0$ ,  $|\psi_i\rangle$ 等于 $|\psi_{i0}\rangle$ 与 $|\psi_{j0}\rangle$ 的组合, 即两个分子轨道可相互作用。两个相同的分子轨道间的相互作用就类似于同核双原子分子中二个相同原子轨道的相互作用, 其结果产生二个新的分子轨道, 一个能

量降低,一个能量升高,升高和降低值同为  $\beta' = \langle \phi_{i0} | \hat{W} | \phi_{j0} \rangle$ 。  $\beta'$  一般为负值。组合后降低能级  $E_1 = E_{\star} + \beta'$ ; 组合后升高能级  $E_2 = E_{\star} - \beta'$ 。可见,若两个不同的分子轨道之间相互作用的结果生成了两个新的分子轨道,一个比原来两个分子轨道中能量较低的一个还要低,一个比原来能量较高的一个还要高。

#### 9.10.4 $X_{\alpha}$ 方法

1951年,Slater 提出  $X_{\alpha}$  方法,此法不是采用原子轨道线性组合成分子轨道,而是用统计平均近似来处理电子交换作用势,从而将 Hartree-Fock 方程简化为  $X_{\alpha}$  方程,建立了完整的  $X_{\alpha}$  方法。

1)  $X_{\alpha}$  方程

H-F 方程可以概括为

$$[(-1/2)\nabla^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_x(1)]\phi_i(1) = E_i\phi_i(1) \quad (9-135)$$

式中  $\phi_i(1)$  为单电子波函数(包括自旋);  $V_N(1)$  为单电子受核的 Coulomb 作用能:

$$V_N(1) = - \sum (Z_p/r_{1p})$$

$V_C(1)$  为单电子与其他电子(2)的 Coulomb 作用能:

$$V_C(1) = \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$\rho(2) = \sum_j^5 \phi_j^*(2)\phi_j(2)$ , 为电荷密度;  $V_{x_{\alpha}}(1)$  是交换能, 这项计算十分麻烦。  $X_{\alpha}$  方法就是对这一项采用统计平均近似, 通过自由电子气模型以及其他方面的考虑, 导出统计平均势能:

$$V_{x_{\alpha}\uparrow}(1) = -3\alpha[(3/4\pi)\rho_{\uparrow}(1)]^{1/3}$$

式中  $\uparrow$  是指电子都平行向上, 因为只有当电子自旋方向相同时才存在着交换能。自旋方向不同的电子间没有交换能。显然, 对自旋方向向下的电子间的交换能也可写成上述形式。对子各原子  $\alpha$  值一般是不同的, 但大体上在  $2/3 \sim 1$ 。

于是,自旋限制的  $X_\sigma$  方程为

$$[(-1/2)\nabla^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_{X_\sigma}(1)]\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (9-136)$$

或简写为

$$[(-1/2)\nabla^2 + V(1)]\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (9-137)$$

自旋不受限制的  $X_\sigma$  方程为

$$[(-1/2)\nabla^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_{X_\sigma\uparrow}(1)]\psi_{i\uparrow}(1) = E_i\psi_{i\uparrow}(1) \quad (9-138)$$

此方程常用来计算铁磁性原子和顺磁性原子(如 Fe, Ni)的结构。

## 2) 多重散射 $X_\sigma$ 方法

为了使  $X_\sigma$  方法适用于分子, Johnson 采用了圆球分区(muffin-tin)近似。围绕每个原子作一个适当的圆球,形成若干个原子球,称为原子内区(I区),各原子球相切(也可以相互重叠)。环绕整个分子作一个最小的大球,将全部原子球包括在内。大球内与各原子球外的区域为原子间区(II区),大球之外称为分子外区(III)。见图 9-15。

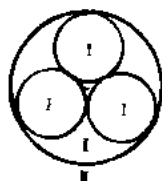


图 9-15 muffin-tin 近似

在原子球不重叠近似下,上述三个区的势函数分别为:对于 I 区,在每个原子球内,  $V(r)$  对  $\theta, \varphi$  取平均,结果仅是  $r$  的函数具有球对称性。如第  $j$  个原子球  $V(r_j) = \frac{1}{4\pi} \int V d\Omega_j$ 。于是整个 I 区的势函数为

$$V_I(r) = \sum_j V(r_j)$$

对于 II 区,形状不规则,难以实现有某种对称性的势函数,于是索性把它视为常数。

$$V_{II}(r) = \frac{1}{V_{II}} \int_{V_{II}} V d\tau = \text{常数}$$

式中  $V_{II}$  是整个 II 区的体积。显然此模型对链状和平面分子是很差的。

对于 III, 与 I 区相同,  $V_{III}$  只是  $r_0$  的函数, 即

$$V_{III}(r_0) = \frac{1}{4\pi} \int V d\Omega_0$$

对于  $r_0$  小于大球半径  $b_0$ , 势函数可以不考虑, 取为 0。这样整个分子的势函数为

$$V(r) = V_I(r) + V_{II}(r) + V_{III}(r)$$

(3)  $X_\alpha$  方程的解

由上述 3 个区域的势函数代入 3 个  $X_\alpha$  方程并求解之, 将得到的 3 个波函数在边界上连接起来, 就可获得久期方程, 从而计算出整个分子的分子轨道和轨道能级。

$X_\alpha$  方法的优点是: ① 计算所得能级和能谱数据比较接近; ② 和从头计算法比, 计算工作量小(约为其百分之一或更小); ③ 对原子簇的计算结果较好。

## 9.11 等瓣相似理论

1981 年, Hoffmann 获 Nobel 奖时作了“在有机化学和无机化学间建造桥梁”的演讲。Hoffmann 等分析了大量繁复的量子化学计算结果和应用前线轨道理论观点, 抽象出关于过渡金属配合物中的无机碎片和通常的有机分子碎片间存在着相似关系的定性规律, 从而建立了沟通无机化学和有机化学的桥梁。

下面来看无机碎片和有机碎片前线轨道的相似性。例如  $d^7ML_5$  型碎片(如  $Mn(CO)_5$  或  $Co(CN)_5^{3-}$ )。  $d^7$  表示  $d$  轨道 7 个电子,  $M$  表示金属原子,  $L_5$  表示有 5 个配体, 每个配体提供 2 个电子, 共 10 个电子, 加上  $d$  轨道上 7 个电子, 共 17 个电子, 按 18 个电子规则, 少一个电子, 一个线性轨道里有一个电子,  $d^7ML_5$  与  $CH_3$  对应(相似)。如图 9-16,  $CH_3$  6 个电子配对, C 原子还有一个

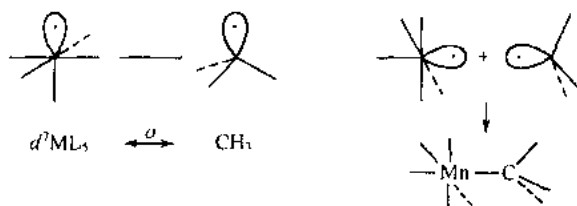
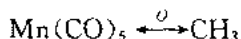


图 9-16  $d^7ML_5(Mn(CO)_5)$  与  $CH_3$  同瓣相似

电子没有配对,是自由基,所以它的线性轨道里也是 1 个电子。这两者线性轨道里都是 1 个电子。如画出这个电子轨道,像个花瓣似的, $d^7ML_5$  的“花瓣”同  $CH_3$ “花瓣”对应(相似),这种对应称为同瓣对应(相似)。如



符号  $\longleftrightarrow$  表示对应(相似)。为了实际比较,还用 EHMO 法计算了  $MnH_5^+(C_{4v})$  和  $CH_3(C_{3v})$  的全对称轨道  $a_1$  的等密度线图,证实两者“花瓣”确实相似。

另外, $d^7ML_5$  类似  $CH_3$  也得到许多事实支持,如  $CH_3$  能二聚合为乙烷和引发自由基链反应。 $Mn(CO)_5$  或  $Co(CN)_5^{3-}$  也有类似的化学行为,它们能二聚为  $Mn_2(CO)_{10}$  或  $Co_2(CN)_{10}^{6-}$ ,并各有其内容丰富的自由基化学。从图 9-16 还看出,可能可以把无机和有机碎片共聚成  $(CO)_5MnCH_3$ ,虽然这并不是一个值得推荐的合成方法。

碎片  $CH_3$  和  $d^7ML_5$  的确不是等结构的,也不是等电子的,但它们有近于相同的前线轨道,从而有相似的行为。一般地说,当两个碎片的前线轨道的数目、对称性、近似能量和形状以及在这些轨道上的电子数是相似——不是全同,只是相似(对应)时,我们便称这两个碎片是等瓣的。

由上述定义可作如下两点推论:

① 若  $d^7Mn(CO)_5$  和  $CH_3$  是等瓣的,则任何  $d^7ML_5$  碎片都和  $CH_3$  等瓣。这是因为一切  $d^7ML_5$  碎片都有与  $CH_3$  相似(对应)的前

线轨道  $a_1$ , 尽管该轨道的能量和形状会随金属和配位体的不同而略有变动, 但这无关紧要。这样,  $\text{Tc}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  等都和  $\text{CH}_3$  等瓣。

② 若  $d^7\text{ML}_5$  和  $\text{CH}_3$  等瓣; 则  $d^6\text{ML}_5$  (如  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  等) 和  $\text{CH}_3^+$  等瓣;  $d^8\text{ML}_5$  (如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 和  $\text{CH}_3^-$  等瓣。

另外,  $d^8\text{ML}_4$  与  $\text{CH}_2$  (如  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  与  $\text{CH}_2$ )、 $d^9\text{ML}_3$  与  $\text{CH}$  (如  $\text{Co}(\text{CO})_3$  与  $\text{CH}$ ) 分别是等瓣相似, 对应关系见图 9-17。

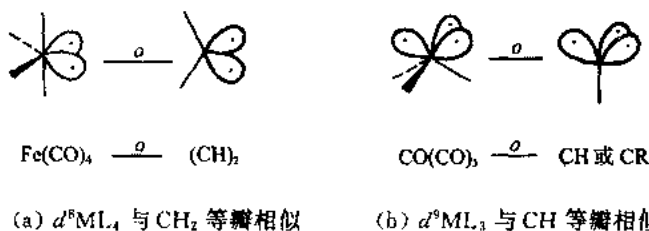


图 9-17 等瓣相似示意图

Hoffmann 提出的等瓣相似理论便于合成化学家的应用。众所周知, 有机化学中,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  形成大量的化合物, 而金属原子簇化合物很复杂, 有了这种对应关系, 对复杂的金属原子簇化合物, 就可以从有机化学的角度来理解, 可通过有机化合物的生成机理来了解金属原子簇化合物的生成机理。反过来, 金属原子簇化合物对应的一些有机化合物, 目前尚未合成出来, 通过等瓣相似可以启发合成新的化合物, 特别是多面体有机化合物。

## 9.12 原子簇化合物的结构规则

原子簇(clusters)一词是 Cotton(科顿)1966 年提出的, 其定义为原子簇是具有金属-金属键的多核化合物。近年来美国化学文摘(CA)的索引中, 有“原子簇化合物”这一标题, 其说明是“原子簇化合物是含有三个或三个以上互相键合或极大部分互相键合的金

属原子的配位化合物”。然而原子簇结构规则的研究实际上是从硼烷的结构开始的。为了把硼烷、碳硼烷、金属碳硼烷和金属原子簇等都包括在内,徐光宪建议把原子簇或原子簇化合物定义为“以三个或三个以上的有限原子直接键合组成多面体或缺顶多面体骨架为特征的分子或离子”。下面分别介绍唐敖庆等关于硼烷结构的拓扑规则和过渡金属簇化合物的(9N-L)规则。

### 9.12.1 唐敖庆等关于硼烷结构的拓扑规则<sup>①</sup>

硼氢化合物能作为高能燃料而发展迅速,其结构是经过长期探索才逐渐确定下来。1954年,Lipscomb等从实验上测定它们的结构,理论上用EHMO方法作了一些计算,提出三中心二电子键的新概念,解释了小分子硼烷的结构,获得Nobel奖。随着各种多面体硼烷的相继合成,70年代初,Wade又提出价骨架成键轨道数为 $N+1$ 的规则,解释了封闭性、巢型和网型等多面体硼烷的结构。至今又出现了一些稠合型多面体硼烷分子,为了统一地对这些丰富多彩的硼烷结构进行解释,唐敖庆等提出了拓扑结构规则。

若由 $m$ 个多面体骨架构成的稠合型硼烷,其中编号为 $i$ 和 $j$ 的两个多面体共用 $\mu_{ij}$ 个顶点,并通过 $\gamma_{ij}$ 个B-B键相结合,则成键轨道(BMO)数为

$$\text{BMO} = 4n - \sum_i F_i + \sum_{i < j} \mu_{ij} - \sum_{i < j} \gamma_{ij}$$

其中 $n$ 代表硼原子数目, $4n$ 总的价轨道的数目,其中有一部分是成键轨道,有一部分是反键轨道。 $F_i$ 是与多面体面数有关的拓扑参量。用这个公式,可以把封闭型( $\text{B}_n\text{H}_n$ )<sup>2-</sup>、巢型( $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$ )、网型( $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ )和目前测定出来的所有连接型硼烷都概括了进去。

<sup>①</sup> 唐敖庆,李前树等,硼烷的结构规则,化学学报,1984,12,17

### 9.12.2 唐敖庆关于过渡金属簇化合物的(9N-L)规则<sup>①</sup>

对于金属原子簇化合物,唐敖庆提出:金属原子簇化合物的成键与非键分子轨道总数为

$$\text{BMO} + \text{NBMO} = 9N - L$$

式中  $N$  表示过渡金属原子的数目,每个过渡金属原子有 9 个价轨道,总价轨道数是  $9N$ ,  $L$  表示多面体边的数目,每条边表示两个金属原子之间的结合,即化学键。这里只考虑了骨架,而没有考虑配位体,是因为与配位体结合时,配位体提供一个轨道,骨架也要提供一个轨道,两者相互作用,生成一个反键轨道,能量升高,另一个是成键轨道,能量降低,配位体成键轨道数目实际不变,所以成键轨道数目由骨架确定。骨架轨道数是  $9N - L$ ,这也包括了 18 个电子规则。例如:对于单核,  $N=1$ ,  $L=0$ , 有 9 个成键轨道,18 个电子。对于双核,  $N=2$ ,  $L=1$ , 有 18 个轨道(其中 17 个成键轨道,1 个非键轨道),共 34 个电子,实际上也是 34 个电子等。

## 9.13 共价的新定义

从 Frankland, Kekulé 到 Pauling 发展起来的共价概念,对有机化学的发展起了巨大的推动作用。然而原来共价概念对新发展起来的金属有机化学、原子簇化学和现代无机化学,遇到了一些困难。因此,徐光宪<sup>②</sup> 提出了共价的新定义,并推导出一些定量的规则。

### 9.13.1 共价的新定义

分子中某一原子  $A'$  的共价  $V$ , 定义为它在形成分子时所接受

① 唐敖庆,李前树,金属原子簇化合物结构规律的探讨,科学通报,1983,(1):25

② 徐光宪,原子簇与有关分子的结构规则 I - 形式格式。高等学校化学学报,1982,3,专刊:114; I 共价的新定义,分子科学与化学研究,1983,2:43。

的有效共享成键电子数,即

$$V_j = \text{原子 } A' \text{ 接受的有效共享电子数}$$

所谓有效的共享电子数即成键电子数减去反键电子数的差值。

**原子价规则 1** 分子的总价  $V^0$  等于分子中各原子的共价  $V_j$  的总和。 $V^0$  也等于分子中所有有效的共享成键电子数的总和。分子中所有共价键的总数  $B^0$  等于共享电子总数的一半,即

$$B^0 = \frac{1}{2} V^0 = \frac{1}{2} \left( \sum_j^{\text{原子}} V_j \right) = \frac{1}{2} (\text{共享电子总数})$$

**原子价规则 2** 从共价定义可推导出从已知分子的结构式来计算分子中某一原子  $A'$  的共价  $V_j$ , 即

$$V_j = \sum_i^{A'} n_i a_i + q$$

式中,  $n_i$  为与  $A'$  相连的第  $i$  种共价键的数目;  $a_i$  为每一个第  $i$  种共价键向  $A'$  提供的有效共享成键电子数;  $q$  为中心原子在形成络离子时所接受的电子数。

**原子价规则 3** 原子的共价  $V_j$  与它的价轨道数  $O_j$ , 价电子数  $j$ , 未成对的  $d$  电子数  $N_i$  和成键轨道中短缺的电子数  $N_{\text{def}}$  之间关系为

$$V_j = 2O_j - j - N_i - N_{\text{def}}$$

**原子价规则 4** 单核络合物的中心原子的配位数(C. N.)等于它的共价  $V_j$  和氧化态(O. S.)的平均值, 即

$$\text{C. N.} = (1/2)(V_j + \text{O. S.})$$

**原子价规则 5** 在 H, C, N, O, F 五种元素中任何一种或几种元素组成的稳定分子中, 它们的原子价(共价)是恒定不变的, 即

$$V_{\text{H}} = 1, V_{\text{C}} = 4, V_{\text{N}} = 3, V_{\text{O}} = 2, V_{\text{F}} = 1$$

### 9.13.2 ( $nxc\pi$ )格式和结构规则

徐光宪建议用 4 个数( $nxc\pi$ )来统一描述无机和有机分子的结构类型。其要点如下:

无机、有机和原子簇化合物分子是由分子片  $M'$  所组成,  $M'$  是由中心原子  $A'$  和若干配位体  $L^k$  组成( $i, j, k$  为价电子数)。分析了不同类型的配位体和电子数, 并将分子片按周期表形式排布, 见表 9-5。同属 IIIA, VA, VIA, VIIA 及 O 族的  $M'$  及  $M^{10+i}$  分子片是广义等电子分子片。

当分子片  $M'$  的价电子数  $i$  等于它的价轨道数  $O_i$  的 2 倍时,  $M'$  呈闭壳层分子片或零价分子片, 这种分子片可以单独成为稳定分子; 当  $M'$  的价电子数小于它的价轨道数  $O_i$  的 2 倍时,  $M'$  为开壳层分子片。

对于分子的结构类型可由  $n, x, c, \pi$  四个数来规定, 其中  $n$  为分子片数,  $c$  为循环数,  $\pi$  为  $\pi$  键和  $\delta$  键的总数,  $x$  为超额电子数, 它是各分子片  $x_i$  的总和。4 个数之间的关系为

$$c + \pi = n + 1 - \frac{x}{2}$$

表 9-6 总结了含有几个分子片的各种结构类型的分子的  $(xBc\pi)$  值,  $B$  是多面体的边数。

由分子轨道理论计算得到的结果表明:

① 如果分子采取  $(nxc\pi)$  规定的结构类型, 则其价电子数等于成键轨道数的 2 倍, 即成键轨道全充满, 反键轨道全空, 且 HOMO 和 LUMO 轨道之间有一定的间隔, 这样的分子就能稳定存在;

② 如果分子采取的结构类型不符合  $(nxc\pi)$  的规定, 则价电子数大于或小于成键轨道数的 2 倍, 这样的分子将失去或获得价电子以满足成键轨道数 2 倍的要求。如分子的价电子数不变, 则将采取其他构型, 以改变成键轨道数, 使之满足价电子数一半的要求。满足这一要求的构型就是  $(nxc\pi)$  规定的构型;

③ 有少数  $x$  为奇数的特殊分子, 如 NO 的  $x=3$ , 其最高占据轨道上只有 1 个电子, 这种分子通常不很稳定。

表 9-5

分子片  $M^i$  的周期表

族	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	IX A	X A	XI A	XII A	XIII A	XIV A	XV A	XVI A	XVII A	XVIII A
$M^1$	$M^1$	$M^2$	$M^3$	$M^4$	$M^5$	$M^6$	$M^7$	$M^8$	$M^9$	$M^{10}$	$M^1$	$M^2$	$M^3$	$M^4$	$M^5$	$M^6$	$M^7$	$M^8$
$M^i$																		
1* H He																		
2 Li Be																		
3 Na Mg																		
$A^{1L,1}$																		
4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr																		
5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe																		
6 Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn																		
$A^{3L,1}$ $A^{4L,1}$ $A^{5L,1}$ $A^{6L,1}$ $A^{7L,1}$ $A^{8L,1}$ $A^{9L,1}$ $A^{10L,1}$ $A^{11L,1}$ $A^{12L,1}$ $A^{13L,1}$ $A^{14L,1}$ $A^{15L,1}$ $A^{16L,1}$ $A^{17L,1}$ $A^{18L,1}$ $A^{19L,1}$ $A^{20L,1}$																		
$A^{1L,2}$ $A^{2L,2}$ $A^{3L,2}$ $A^{4L,2}$ $A^{5L,2}$ $A^{6L,2}$ $A^{7L,2}$ $A^{8L,2}$ $A^{9L,2}$ $A^{10L,2}$ $A^{11L,2}$ $A^{12L,2}$ $A^{13L,2}$ $A^{14L,2}$ $A^{15L,2}$ $A^{16L,2}$ $A^{17L,2}$ $A^{18L,2}$ $A^{19L,2}$ $A^{20L,2}$																		
$A^{1L,3}$ $A^{2L,3}$ $A^{3L,3}$ $A^{4L,3}$ $A^{5L,3}$ $A^{6L,3}$ $A^{7L,3}$ $A^{8L,3}$ $A^{9L,3}$ $A^{10L,3}$ $A^{11L,3}$ $A^{12L,3}$ $A^{13L,3}$ $A^{14L,3}$ $A^{15L,3}$ $A^{16L,3}$ $A^{17L,3}$ $A^{18L,3}$ $A^{19L,3}$ $A^{20L,3}$																		
$A^{1L,4}$ $A^{2L,4}$ $A^{3L,4}$ $A^{4L,4}$ $A^{5L,4}$ $A^{6L,4}$ $A^{7L,4}$ $A^{8L,4}$ $A^{9L,4}$ $A^{10L,4}$ $A^{11L,4}$ $A^{12L,4}$ $A^{13L,4}$ $A^{14L,4}$ $A^{15L,4}$ $A^{16L,4}$ $A^{17L,4}$ $A^{18L,4}$ $A^{19L,4}$ $A^{20L,4}$																		
$A^{1L,5}$ $A^{2L,5}$ $A^{3L,5}$ $A^{4L,5}$ $A^{5L,5}$ $A^{6L,5}$ $A^{7L,5}$ $A^{8L,5}$ $A^{9L,5}$ $A^{10L,5}$ $A^{11L,5}$ $A^{12L,5}$ $A^{13L,5}$ $A^{14L,5}$ $A^{15L,5}$ $A^{16L,5}$ $A^{17L,5}$ $A^{18L,5}$ $A^{19L,5}$ $A^{20L,5}$																		
$A^{1L,6}$ $A^{2L,6}$ $A^{3L,6}$ $A^{4L,6}$ $A^{5L,6}$ $A^{6L,6}$ $A^{7L,6}$ $A^{8L,6}$ $A^{9L,6}$ $A^{10L,6}$ $A^{11L,6}$ $A^{12L,6}$ $A^{13L,6}$ $A^{14L,6}$ $A^{15L,6}$ $A^{16L,6}$ $A^{17L,6}$ $A^{18L,6}$ $A^{19L,6}$ $A^{20L,6}$																		
$A^{1L,7}$ $A^{2L,7}$ $A^{3L,7}$ $A^{4L,7}$ $A^{5L,7}$ $A^{6L,7}$ $A^{7L,7}$ $A^{8L,7}$ $A^{9L,7}$ $A^{10L,7}$ $A^{11L,7}$ $A^{12L,7}$ $A^{13L,7}$ $A^{14L,7}$ $A^{15L,7}$ $A^{16L,7}$ $A^{17L,7}$ $A^{18L,7}$ $A^{19L,7}$ $A^{20L,7}$																		
$A^{1L,8}$ $A^{2L,8}$ $A^{3L,8}$ $A^{4L,8}$ $A^{5L,8}$ $A^{6L,8}$ $A^{7L,8}$ $A^{8L,8}$ $A^{9L,8}$ $A^{10L,8}$ $A^{11L,8}$ $A^{12L,8}$ $A^{13L,8}$ $A^{14L,8}$ $A^{15L,8}$ $A^{16L,8}$ $A^{17L,8}$ $A^{18L,8}$ $A^{19L,8}$ $A^{20L,8}$																		
$A^{1L,9}$ $A^{2L,9}$ $A^{3L,9}$ $A^{4L,9}$ $A^{5L,9}$ $A^{6L,9}$ $A^{7L,9}$ $A^{8L,9}$ $A^{9L,9}$ $A^{10L,9}$ $A^{11L,9}$ $A^{12L,9}$ $A^{13L,9}$ $A^{14L,9}$ $A^{15L,9}$ $A^{16L,9}$ $A^{17L,9}$ $A^{18L,9}$ $A^{19L,9}$ $A^{20L,9}$																		
$A^{1L,10}$ $A^{2L,10}$ $A^{3L,10}$ $A^{4L,10}$ $A^{5L,10}$ $A^{6L,10}$ $A^{7L,10}$ $A^{8L,10}$ $A^{9L,10}$ $A^{10L,10}$ $A^{11L,10}$ $A^{12L,10}$ $A^{13L,10}$ $A^{14L,10}$ $A^{15L,10}$ $A^{16L,10}$ $A^{17L,10}$ $A^{18L,10}$ $A^{19L,10}$ $A^{20L,10}$																		
$A^{1L,11}$ $A^{2L,11}$ $A^{3L,11}$ $A^{4L,11}$ $A^{5L,11}$ $A^{6L,11}$ $A^{7L,11}$ $A^{8L,11}$ $A^{9L,11}$ $A^{10L,11}$ $A^{11L,11}$ $A^{12L,11}$ $A^{13L,11}$ $A^{14L,11}$ $A^{15L,11}$ $A^{16L,11}$ $A^{17L,11}$ $A^{18L,11}$ $A^{19L,11}$ $A^{20L,11}$																		
$A^{1L,12}$ $A^{2L,12}$ $A^{3L,12}$ $A^{4L,12}$ $A^{5L,12}$ $A^{6L,12}$ $A^{7L,12}$ $A^{8L,12}$ $A^{9L,12}$ $A^{10L,12}$ $A^{11L,12}$ $A^{12L,12}$ $A^{13L,12}$ $A^{14L,12}$ $A^{15L,12}$ $A^{16L,12}$ $A^{17L,12}$ $A^{18L,12}$ $A^{19L,12}$ $A^{20L,12}$																		

\* 1,2,3,4,5,6 表示周期。

表 9-6

各种结构类型  $x B c \pi$  值

结构类型	$r$	$B$	$c$	$\pi$
饱和链	$2n+2$	$n-1$	0	0
饱和环	$2n$	$n$	1	0
共轭多烯	$n+2$	$3n/2-1$	0	$n/2$
共轭多炔	2	$2n-1$	0	$n$
轮烯(annulenes)	$n$	$3n/2$	1	$n/2$
闭式碳烷(如立方烷)	$n$	$3n/2$	$n/2+1$	0
闭式- $\Delta$ -多面体( $i=0$ )	2	$3n-6$	$2n-5$	0
巢式- $\Delta$ -多面体( $i=1$ )	4	$3n-2$	$n-1$	0
网式- $\Delta$ -多面体( $i=2$ )	6	$3n-3$	$n-2$	0
$j$ 戴帽- $i$ -开式- $\Delta$ -多面体	$2(1+i-j)$	$2n-(1+i-j)$	$n-i+j$	0

另外,组成分子的一个或几个分子片被别的相同数目的分子片所取代时,只要取代后( $nxc\pi$ )值不变,则分子的结构类型也不变。由此可推论:等价分子片可以互相取代而不改变分子的结构类型;分子中如有  $n$  个分子片被相同数目的别的分子片所取代,只要分子的总价电子数不变或只相差 10 的倍数,则结构类型不变。

利用这一广义等电子取代规则,可以预见许多尚未合成的新的原子簇化合物。

## 习 题

1. 证明  $\text{CH}_4$  中 C 原子的  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  是属于  $T_d$  群  $t_2$  不可约表示的基。
2. 对闭壳层分子进行 LCAO MO 处理,得到一组分子轨道  $\phi_k$ , 若以电子占据的分子轨道  $\phi_k (k=1, 2, \dots, n)$  作线性组合,可以得到多少个相互正交的函数  $u_p$ ? 并请用 Hückel 近似法证明分别用这两种轨道计算出的分子总能量应该相等。
3. 用群论的方法来计算顺式丁二烯的能级和分子轨道。
4. 用 Hückel 近似法证明共轭环多烯的久期方程可写成:  $C_{p-1} + xC_p + C_{p+1} = 0$ 。

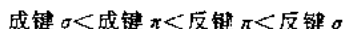
5. 求环丁二烯的能级和波函数。
6. 对萘分子大  $\pi$  键, 用投影算符法求出分子轨道和能级。
7. 用分子轨道对称守恒原理证明丁二烯与乙烯的同面-同面加成反应是对称性允许的。

8. 用 HMO 方法, 讨论  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_3^{\cdot}$  和  $\text{H}_3^-$  的稳定构型是线型的还是三角形的。

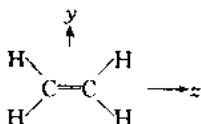
9. 应用成键三个条件和群论, 定出甲醛分子价基集合计算时的对称轨道, 给出每个对称轨道的对称形态(选取  $x$  轴垂直于分子平面); 由价基集合计算时产生多少  $\sigma$  和  $\pi$  的分子轨道? 基态有多少占有的  $\sigma$  和多少占有的  $\pi$  分子轨道?

10. 有多少独立的分子波函数对应于: (i) 一个  $^3E$  谱项? (ii) 一个  $^1E$  谱项?

11. 请解释平面分子的 MO 能量一般具有下列顺序;



12. 将乙烯



的  $x$  和  $z$  相交换, 试讨论坐标交换前后分子轨道符号会怎样变化。

13. 计算丁二烯最低激发态的 HMO 总键级和  $\pi$  电子密度。
14. 求出烯丙基自由基  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  的能量、键级、 $\pi$  电子密度, 自由价和离域能。
15. 由计算说明烯丙基阳离子和阴离子哪个较稳定。
16. 写出苯酚和吡啶的久期行列式。
17. 判断当  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{OH}$  以及  $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{OCH}_3$ ,  $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{OH}$  的四苯基卟啉所属点群, 构造出可约表示, 并向不可约表示分解。
18. 用投影算符法造出三元富瓦烯的对称性匹配函数, 指出组合成分子轨道的形式。

## 第 10 章 电子结构与物理化学 性质间的关系

前一章介绍了分子轨道理论,本章主要介绍这一理论在热力学、电化学、化学反应性能、指示剂的颜色变化、生物和药物等方面的应用实例。

### 10.1 热力学性质方面

#### 10.1.1 四苯基卟啉及其衍生物

由于卟啉及其金属配合物在光化学、电化学、催化、痕量元素分析和生命科学中有着重要的应用,因此对其结构与性质的研究也日益深入。X 射线衍射实验指出四苯基卟啉中有 2 个苯基在卟吩环平面(NLS)的上面( $\alpha$ -苯平面),2 个在下面( $\beta$ -苯平面)。NLS 与  $\alpha$ -和  $\beta$ -苯平面间夹角分别为  $61^\circ$  和  $63.1^\circ$ 。由于这类分子发生了扭变,其张力焓是使标准摩尔生成焓增大的主要因素。我们<sup>①</sup>在分析四苯基卟啉及其衍生物结构的基础上,讨论了标准摩尔升华焓、生成焓、张力焓和离域能。

1) 四苯基卟啉及其衍生物的标准摩尔升华焓和气态标准摩尔生成焓

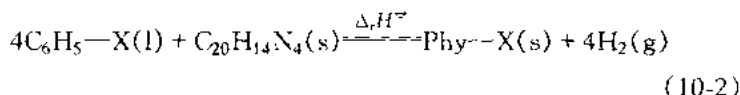
四苯基卟啉及其衍生物的标准摩尔生成焓(或标准摩尔燃烧

<sup>①</sup> 李良超,罗明道,屈松生等.高等学校化学学报,1992,13(4):509

焓)的计算值与实验值之差应是张力焓与共振能之和。则超共振能可定义为

$$\begin{aligned}\Delta_{S-R} H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}) \\ &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{exp}} - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}} \\ &= \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}} - \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{exp}} \\ &= \Delta_{\text{str}} H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}) - \Delta R_E\end{aligned}\quad (10-1)$$

其中,  $\Delta_{\text{str}} H_m^{\ominus}(\text{Phy-X})$  和  $\Delta R_E$  分别为四苯基卟啉及其衍生物张力焓和附加共振能。由 Hess 定律得



式中 X 表示 H, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, OH 和 NH<sub>2</sub> 等。 $\Delta_r H^{\ominus}$  表示假定式 (10-2) 成立的标准反应焓。则

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\ominus} &= \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s) - 4\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{bz-X}, l) \\ &\quad - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{卟吩}, s)\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}\Delta_r H^{\ominus} &= 4\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{bz-X}, l) + \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{卟吩}, s) \\ &\quad - \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s) - 4\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{H}_2, g)\end{aligned}\quad (10-3)$$

式中 bz-X 代表苯及其衍生物。根据键焓与化学反应热效应的关系,

$$\Delta_r H^{\ominus} \approx 4\{D_{(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H})} + D_{(\text{C}_{\text{bz}}-\text{H})} - D_{(\text{H}-\text{H})} - D_{(\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{bz}})}\}\quad (10-4)$$

式中,  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{H}$  和  $\text{C}_{\text{bz}}-\text{H}$  分别为卟吩环上和苯环上的 C-H 键,  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{C}_{\text{bz}}$  为卟吩环与苯环相连的 C-C 键。假定上述化合物中相同化学键的键焓相同, 由文献<sup>①</sup>得  $\Delta_r H^{\ominus} = 82.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。再由文献<sup>②③</sup>, 将燃烧焓代入式 (10-3), 得  $\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$ 。再将

① Benson S W, Buss J H. J. Chem. Phys., 1958, 29(1): 546

② Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd, Cleveland: CRC Press, 1983: D-280

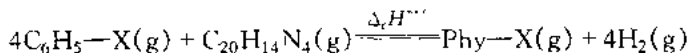
③ Longo F R, Finarelli J D, et al. J. Phys. Chem., 1970, 74(17): 3296

$\Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$  和  $\Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{exp}}$  代入式 (10-1), 得  $\Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X})$  (见表 10-1). 由式 (10-1) 和 (10-3) 得到

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}} = 82.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{bz-X}, l) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{吡吩}, s) + \Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X}) \quad (10-5)$$

将标准摩尔生成焓数据代入式 (10-5) 计算出  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$  (是  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$  与  $\Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X})$  之和) 与实验值吻合 (见表 10-1)。

气态物质的标准摩尔燃烧焓应比液态和固态物质的大。由式 (10-2) 得



则

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\ominus'} &= 4[\Delta_c H_m^\ominus(\text{bz-X}, l) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{bz-X}, l \rightarrow \text{g})] \\ &\quad + [\Delta_c H_m^\ominus(\text{吡吩}, s) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{吡吩}, s \rightarrow \text{g})] \\ &\quad - [\Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow \text{g}) \\ &\quad + \Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X})] - 4\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \end{aligned} \quad (10-6)$$

式中,  $\Delta_r H^{\ominus'}$  是假定反应成立时的标准反应焓。因为  $\Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X})$  使这类化合物燃烧时产生了额外的燃烧焓, 故要扣除之才能使式 (10-6) 成立。令  $\Delta_r H^{\ominus'} = \Delta_r H^{\ominus} = 82.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则有

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow \text{g}) &= 82.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - 1143.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus(\text{吡吩}, s) - 4\Delta_c H_m^\ominus(\text{bz-X}, l) \\ &\quad + \Delta_c H_m^\ominus(\text{吡吩}, s \rightarrow \text{g}) + 4\Delta_c H_m^\ominus(\text{bz-X}, l \rightarrow \text{g}) \\ &\quad + \Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X}) \end{aligned} \quad (10-7)$$

于是

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow \text{g}) \\ = \Delta_c H_m^\ominus(\text{吡吩}, s \rightarrow \text{g}) + 4\Delta_c H_m^\ominus(\text{bz-X}, l \rightarrow \text{g}) \end{aligned} \quad (10-8)$$

表 10-1

Phy-X 的  $\Delta_S-RH_m^{\pm}(\text{Phy-X})$ ,  $\Delta_f H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, s)$ ,  
 $\Delta_S H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$  和  $\Delta_f H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, g)$

(单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

化合物*	$\Delta_S-RH_m^{\pm}(\text{Phy-X})$	$\Delta_f H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, s)$ exp	$\Delta_f H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, s)$ calc	$\Delta_S H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$	$\Delta_f H_m^{\pm}(\text{Phy-X}, g)$
TPP	1449.30	621.3	621.48	244.2(239.0)	865.5(860.3)
$T_p\text{-CH}_3\text{PP}$	1454.90	478.6	478	260.4(254.9)	739.0(733.5)
$T_p\text{-OCH}_3\text{PP}$	1405.70	-171	-171.08	295.92(290.7)	114.92(119.7)
$T_o\text{-NH}_2\text{PP}$	1360.38	474.2	474.92	331.88(327.2)	806.08(801.4)
$T_p\text{-NO}_2\text{PP}$	1706.88	751	747.94	312.44(304.0)	1063.44(1055.0)
$T_p\text{-BrPP}$	1535.88	754	754.14	284.0(281.8)	1038.0(1032.8)
$T_{Py}P$	1436.68	811.8	811.78	270.4(264.7)	1082.2(1076.7)

\* TPP,  $T_p\text{-CH}_3\text{PP}$ ,  $T_p\text{-OCH}_3\text{PP}$ ,  $T_o\text{-NH}_2\text{PP}$ ,  $T_p\text{-NO}_2\text{PP}$ ,  $T_p\text{-BrPP}$  和  $T_{Py}P$  依次表示四苯基卟啉、四对甲基苯基卟啉、四邻甲基苯基卟啉、四对硝基苯基卟啉、四对溴苯基卟啉和 5,10,15,20-四(3-吡啶基)卟啉。

$\Delta_s H_m^\ominus(\text{吡吩}, s \rightarrow g) = 108.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 将苯及其衍生物的标准摩尔蒸发焓代入式(10-8), 得到  $\Delta_s H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$ , 并由它和  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s)_{\text{exp}}$  得到气态  $\text{Phy-X}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, g)$  (见表 10-1). 表 10-1 中  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, g)$  和  $\Delta_s H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$  两栏括号中的数值是由键焓对标准摩尔生成焓的贡献值得到的, 与按式(10-8)的计算值相符合。

严格说来,  $\Delta_f H^\ominus' \neq \Delta_f H^\ominus$ , 但按键焓作近似计算可能影响不大, 故  $\Delta_f H^\ominus' \approx \Delta_f H^\ominus$ 。结果表明只要有关化合物的摩尔标准燃烧焓的误差不大,  $\Delta_s H_m^\ominus(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$  和  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Phy-X}, g)$  的系统误差几乎为零。

## 2) 取代基的诱导效应、附加共振效应和空间效应

近年来, 用 Hammett 和 Taft 线性自由能关系处理小分子反应体系的平衡常数和速率常数已获较大的成功, 但在热力学性质方面成功的应用报道较少。我们试图由文献<sup>①②③</sup>中取代基的诱导效应常数  $\sigma_I$ 、共轭效应常数  $\sigma_R$  和空间效应常数  $E_s$  值找出  $\text{Phy-X}$  的热力学性质与  $\sigma_I$ 、 $\sigma_R$  和  $E_s$  之间的线性关系。现定义  $\Delta_{S-R} H_m^\ominus'(\text{Phy-X})$  (取代基的张力效应和附加共振效应之和) 为

$$\Delta_{S-R} H_m^\ominus'(\text{Phy-X}) = \Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{Phy-X}) - \Delta_{S-R} H_m^\ominus(\text{TPP}) \quad (10-9)$$

则有

$$\Delta_{S-R} H_m^\ominus'(\text{Phy-X}) = a_1 \sigma_I + a_2 \sigma_R + a_3 E_s \quad (10-10)$$

根据表 10-2 中  $\sigma_I$ 、 $\sigma_R$  和  $E_s$  值, 经拟合得

$$\Delta_{S-R} H_m^\ominus'(\text{Phy-X})_{\text{拟}} = n \cdot (54.13 \sigma_I + 66.87 \sigma_R - 8.75 E_s) \quad (10-11)$$

① Hammett L P. J. Am. Chem. Soc., 1937, 59(1): 96

② Taft R W Jr, Lewis I C. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81(26): 5343

③ Shorter J 著, 何宗士译, 有机化学中的相关分析——线性自由能关系引论, 北京: 化学工业出版社, 1990

$n$  为  $\text{Phy}-\text{X}$  中取代基 ( $-\text{X}$ ) 的数目。由式 (10-11) 得到的  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})$  拟与  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})$  (由式 (10-9) 所得) 吻合 (表 10-2)。

表 10-2 取代基的  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$ ,  $E_s$  及  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})$

取代基	$\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\sigma_I$	$\sigma_R$	$E_s$	$\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})_{\text{拟}}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
$-\text{NO}_2$	257.58	0.63	0.19	-1.99	256.9
$-\text{Br}$	86.58	0.45	-0.19	-1.23	89.6
$-\text{CH}_3$	5.60	-0.05	-0.1	-1.24	5.8
$-\text{OCH}_3$	-43.60	0.26	-0.41	-0.28	-43.6
$-\text{NH}_2$	-88.92	0.12	-0.48	-0.35	-90.2

\*  $-\text{NH}_2$  的  $\sigma_I$  和  $\sigma_R$  是处于对位的参数, 其  $E_s$  值是根据式 (10-11) 估算的。

### 3) 四苯基卟啉及其衍生物的张力焓、共振能及扭曲角

张力焓的真实程度主要取决于  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}$  和  $E_s$  的可靠性。而取代基的张力效应 ( $-35E_s$ ) 不到  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{TPP})$  的 1/10, 可见取代基对  $\Delta_{\text{S-R}}H_m^{\ominus}(\text{Phy}-\text{X})$  的影响是很小的。

根据两个共轭体之间的附加共振能近似公式和键级近似公式

$$\begin{aligned} \text{DE} &= (0.811 \sqrt{\pi_{pp}\pi_{vv}} + 0.062) \beta \cos \theta^{\text{①}}, \\ p_{pv} &\approx 0.1 + 0.69 \sqrt{\pi_{pp}\pi_{vv}} \end{aligned} \quad (10-12)$$

得到四苯基卟啉及其衍生物的附加共振能

$$|\Delta R_E| = 4 \cdot \text{DE} \quad (10-13)$$

用 HMO 程序计算了卟吩、bz-X 的  $R_E$  及  $\text{Phy}-\text{X}$  中卟吩环与苯环之间 C-C 的键级  $p_{pv}$  (表 10-3)。对 TPP,  $p_{pv} \approx 0.4229$ , 扭曲角  $\theta = 61.55^\circ$  (取平均值), 代入式 (10-12) 得到  $\text{DE}(\text{TPP}) =$

① Heilbronner E 等著, 王宗睦等译, 休克尔分子轨道模型及其应用, 第一卷, 北京: 科学出版社, 1982

$17.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\beta \approx 83.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 由式(10-1)得

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{str}} H_m^{\oplus}(\text{TPP}) &= \Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{TPP}) + 4\text{DE}(\text{TPP}) \\ &= 1449.30 + 70.32 = 1519.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

其他  $\text{Phy-X}$  的  $\Delta_{\text{str}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X})$  和  $R_E$  的关系为

$$\Delta_{\text{str}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}) = 1519.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 35E_s, \quad (10-14)$$

$$\begin{aligned}\Delta R_E(\text{Phy-X}) &= \Delta_{\text{str}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}) - \Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}) \\ & \quad (10-15)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}R_E(\text{Phy-X}) &= R_E(\text{卟吩}) + 4R_E(\text{bz-X}) \\ & \quad + |\Delta R_E(\text{Phy-X})| \quad (10-16)\end{aligned}$$

$R_E(\text{卟吩}) = 850.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将表 10-3 有关数据及表 10-1 的  $\Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X})$  代入式(10-12) ~ (10-16) 得  $\Delta_{\text{str}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X})$  和扭曲角  $\theta$  (表 10-3)。

关于  $\text{T}_{\text{o-NH}_2}\text{PP}$  的扭曲角, 我们计算了卟吩环中吡咯氮与  $\text{NH}_2$  中 H 原子的最大距离小于 0.2 nm, 说明它们之间有可能生成氢键, 从而使苯环平面不发生较大的扭转。

综合式(10-1), (10-7), (10-9), 得

$$\begin{aligned}\Delta_i H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{exp}} &= n(54.13\sigma_I + 66.87\sigma_R - 8.75E_s) \\ & \quad + \Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{TPP}) + \Delta_i H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}} \quad (10-17)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_s H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s \rightarrow g) &= \Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}) + C \\ &= n(54.13\sigma_I + 66.87\sigma_R - 8.75E_s) \\ & \quad + \Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{TPP}) + C \quad (10-18)\end{aligned}$$

式中,  $C$  为式(10-7)中  $\Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{Phy-X})$  的前各项之和,  $\Delta_i H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$  和  $\Delta_{\text{S-R}} H_m^{\oplus}(\text{TPP})$  的值都是确定的, 显然  $\Delta_i H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s)_{\text{calc}}$  和  $\Delta_s H_m^{\oplus}(\text{Phy-X}, s \rightarrow g)$  与取代基常数呈线性关系。

### 10.1.2 球烯

1985 年 Kroto 和 Smalley 等人用激光照射石墨, 通过质谱法

表 10-3      PhY-X 的  $\Delta_{\text{at}}H_m^\circ$  (PhY-X) 及扭曲角 ( $\theta$ )

化 合 物	$\Delta_{\text{at}}H_m^\circ(\text{PhY-X})^a$	$R_E(\text{bz-X})^a$	$\Delta R_E(\text{PhY-X})^a$	$R_E(\text{PhY-X})^a$	$p_m$	$\sqrt{\pi_m p_m \omega}$	$\theta$
T <sub>P</sub> -NO <sub>2</sub> PP	1589.27	204.10	-117.61 <sup>b</sup>	1784.61	0.4848	0.5577	51°
T <sub>P</sub> -BPP	1562.67	253.77	26.79	1892.27	0.4242	0.4670	80°
T <sub>P</sub> -OCH <sub>3</sub> PP	1529.42	365.45	123.72	2435.92	0.4801	0.5508	47.9°
T <sub>P</sub> -CH <sub>3</sub> PP	1563.02	322.2	108.12	2247.32	0.4253	0.4714	46.8°
T <sub>O</sub> -NH <sub>2</sub> PP	1531.87	197.16	171.49	1810.53	0.4798	0.5504	21.5°

a. 单位: kJ·mol<sup>-1</sup>; b. “-”表示附加共振效应的方向为叶吩→硝基苯。

检测出  $C_{60}$  分子。他们认为这种  $C_{60}$  原子簇具有笼状结构, 并命名为 Buckminsterfullerene, 外形像足球, 又称足球分子 (footballene) 或称球烯- $C_{60}$ , 也称碳笼烯。后来又发现了  $C_{44}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ , ... 纯碳组成的分子。球烯是一类球形的共轭烯烃。球烯- $C_{60}$  中每个碳原子的成键方式都相同, 属  $I_h$  点群, 是球烯中最稳定的分子, 其结构如图 10-1 所示( $C_{60}$  有多种异构体, 后面若不加注明均是指这种足

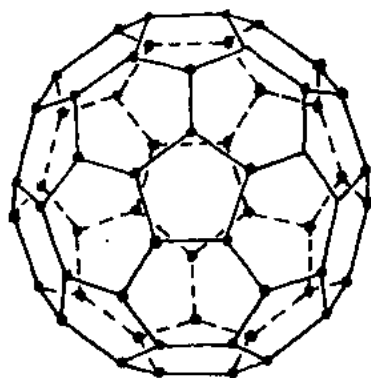


图 10-1 球烯- $C_{60}$  的结构

球分子, 此图引自: 周公度, 大学化学, 1992, 7(4): 29)). 球烯- $C_{60}$  有 12 个五元环面, 20 个六元环面, 60 个顶点, 90 条棱。和石墨分子相似, 它的每个碳原子和周围 3 个碳原子相连, 形成 3 个  $\sigma$  键, 剩余的轨道和电子组成离域  $\pi$  键, 也可以简单地表示为每个碳原子和周围 3 个碳原子形成两个单键和一个双键。球烯- $C_{60}$  和碱金属 (K, Rb, Cs) 等化合, 可得到超导体, 展示出球烯的潜在应用价值。因此受到化学界的高度重视。这里介绍  $C_{60}$  的电子结构与热力学性质的关系。

Steele 等报道, 为了确保少量样品 ( $\sim 125$  mg) 燃烧, 他们使用特别发展的技术。对石墨样品燃烧焓的测定值为  $23597.71 \pm 2.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与早期 NIST 结构一致。纯  $C_{60}$  的燃烧焓为  $26009.06 \pm 6.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $C_{60}$  的晶体和气态的生成焓与文献计

算值的比较均列入表 10-4 中。

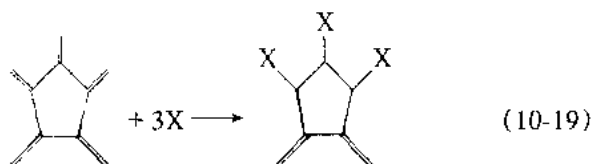
表 10-4 C<sub>60</sub> 的生成焓的实测值和计算值的比较

文献	$\Delta_f H_m^\circ(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	文献	$\Delta_f H_m^\circ(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
①	2656 ± 25(实测, 气态)	⑥	2435
①	2422 ± 14(实测, 晶体)	⑦	2884
②	3640	⑧	3640
③	2435	⑨	3637
④	2217	⑩	1197
⑤	3012	⑪	4072

- ① Steele W V, et al. Standard enthalpy of formation of buckminsterfullerene. J. Phys. Chem., 1992, 96: 4731
- ② Newton M D, et al. Stability of buckminsterfullerene and related carbon clusters. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108: 2469
- ③ Schulman J M, et al. Symmetrical clusters of carbon atoms: The C<sub>24</sub> and C<sub>60</sub> molecules. Chem. Phys. Lett., 1987, 141: 45
- ④ Almóló J, et al. Supercomputer research in chemistry and chemical engineering. ACS Symposium series 353, American Chemical Society, Washington D C, 1987
- ⑤ Schulman J M, et al. The benzenoid aromatics ab initio heats of formation of medium-sized Hydrocarbons. 11. J. Am. Chem. Soc, 1989, 111: 5675
- ⑥ Schulman J M, et al. The heat of formation of buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991: 411
- ⑦ Kroto H W, et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. Chem. Rev., 1991, 91: 1213
- ⑧ McKinnon J T. Calculated equilibrium yields of C<sub>60</sub> from hydrocarbon pyrolysis and combustion. J. Phys. Chem., 1991, 95: 8941
- ⑨ Rudzinski S M, et al. Computational study of relative stabilities of C<sub>60</sub> (I<sub>h</sub>) and C<sub>70</sub>(D<sub>5h</sub>) gas-phase clusters. Thermochim Acta, 1988, 125: 155

由表中数据可见,文献③,⑥,⑦的计算值与实测值相接近。

Matsuzawa 等<sup>①</sup>用 MNDO/PM-3 方法计算了  $C_{60}$  的几何构型为  $r(C-C) = 0.146 \text{ nm}$ ,  $r(C=C) = 0.138 \text{ nm}$  时的生成焓  $\Delta_f H_m^\circ = 3396.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在此基础上,他们又对  $C_{60}$  中从五元环相邻辐射双键 1 至 5 个原子的加成衍生物进行了 MNDO/PM-3 量子化学计算<sup>②</sup>。 $C_{60}X_n$  的几何构型是由 X 加成到  $C_{60}$  的五元环的碳上形成的,  $n=3$  的加成方式为

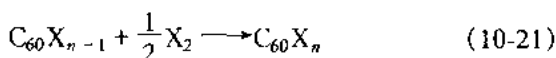
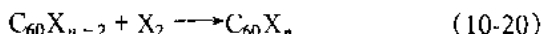


这种加成方式的选择是基于电子自旋共振谱(ESR)实验<sup>③</sup>。对于  $X_2$  加成到  $C_{60}$  的方式部分符合环己三烯的 1,4-加成,部分符合 1,2-加成。

关于从五元环辐射双键的加成方式见图 10-2。

计算相应取代衍生物的生成焓列于表 10-5 中。

Matsuzawa 等还计算了不同加成反应的反应焓。这里举下列 2 个反应,表示  $X_2$  ( $X = H, F, Cl$ ) 加成到  $C_{60}$  的反应



① Matsuzawa N, et al. Semiempirical calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and model aromatic compounds. J. Phys. Chem., 1992, 96: 6241

② Matsuzawa N, et al. Semiempirical calculations of the polarizability and second-order hyperpolarizability of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  and model aromatic compounds. J. Phys. Chem., 1992, 96: 8317

③ Krusic P J, et al. Electron spin resonance study of the radical reactivity of  $C_{60}$ . J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 6274

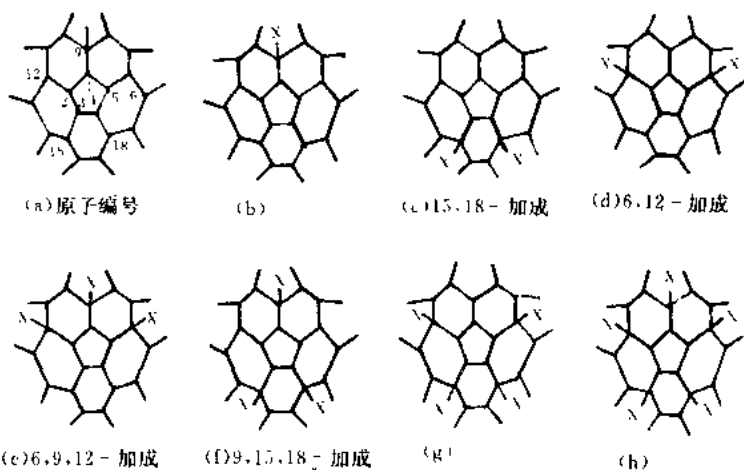


图 10-2  $C_{60}X_n$  的加成方式

(引自 Matsuzawa N, et al. J. Phys. Chem., 1992, 96: 8317)

表 10-5 计算 $C_{60}X_n$ 的标准摩尔生成焓*			单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
分 子	自旋态	$\Delta_f H_m^\circ$	分 子	自旋态	$\Delta_f H_m^\circ$
$C_{60}H$	双重态	3399.08	$C_{60}H_4$	单重态	3104.53
$C_{60}H_2(15, 18)$	单重态	3263.52		三重态	3192.81
	三重态	3410.80	$C_{60}H_5$	双重态	3033.40
$C_{60}H_2(6, 12)$	单重态	3381.51		四重态	3271.47
$C_{60}H_3(6, 9, 12)$	双重态	3230.05	$C_{60}F_2$	单重态	2967.71
	四重态	3430.04	$C_{60}Cl_3$	双重态	3214.15
$C_{60}H_3(9, 15, 18)$	双重态	3265.61	$C_{60}Cl_4$	单重态	3080.68

\* 将文献(Matsuzawa N, et al. J. Phys. Chem., 1992, 96: 8317)原文中的  $\text{kcal/mol}$  换算成  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

这两个反应的反应焓的计算值列于表 10-6 中。对于式(10-20)反应的反应焓, 计算表明  $H_2$ ,  $F_2$  和  $Cl_2$  的加成反应是放热的。随着  $n$  的增大, 且  $n$  为奇数时  $X_2$  (双重态) 的加成比  $n$  为偶数的(单重态)加成放的热量较大。正如预料, 式(10-21)反应表明一个基团的生成不如从一个基团生成一个闭壳层物质那么有利。对于这两个反应, 氟的加成比氢或氯的加成所释放的热量要多些, 这是由于断裂的是  $F_2$  分子中弱的  $F-F$ , 且生成的是强的  $C-F$  键。

表 10-6 式(10-20)和式(10-21)反应的反应焓\* 单位:  $kJ \cdot mol^{-1}$

$n$	式(10-20)反应			式(10-21)反应		
	X = H	X = F	X = Cl	X = H	X = F	X = Cl
1				30.96	-94.56	22.18
2	-76.57	-337.65	-95.40	-107.53	-243.51	-119.66
3	-112.97	-375.72	-131.38	-5.44	-132.63	-13.81
4	-102.93	-366.1	-123.01	-97.49	-233.89	-109.20
5	-140.58			-40.10		

\* 对于  $C_{60}H_2$  和  $C_{60}H_3$  采用比较稳定异构体的  $\Delta_f H_m^\ominus$ ,  $C_{60}H_2$  (15, 18) 和  $C_{60}H_3$  (6, 9, 12); 原文单位换算成了  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

关于球烯的热力学性质的研究有许多报道。例如: Bakowies 等<sup>①</sup> 用 MNDO 方法全优化计算了 30 个  $C_n$  ( $20 \leq n \leq 540$ ) 的稳定性和热力学性质。该文讨论最大碳簇碳原子的数目是 540 个, 即  $C_{540}$ , 属于  $I_h$  群, 计算的生成焓为  $10795.56 kJ \cdot mol^{-1}$ 。对于含 Li 的球烯络合物(如  $C_{60}Li^+$ )阳离子的生成焓也进行了计算。

## 10.2 电化学性质方面

电化学包括化学电源、电镀、电解以及金属保护、电分析化学

① Bakowies D, Thiel W. MNDO Study of large carbon clusters. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 3704

等领域<sup>①</sup>。它涉及的体系复杂,影响因素较多,因此用量子化学方法研究电化学问题虽然起步较早,但取得长足的发展还是近 20 多年来的事。本节将举例介绍电极界面吸附、电催化、镀液整平剂和金属缓蚀诸方面的量子化学研究。

### 10.2.1 CO 在 Pt 电极上的吸附

CO 在 Pt 电极上吸附模型<sup>②</sup>由图 10-3 所示。这里用四面体状“金属态”原子簇  $Pt_4(1,3)$  模拟

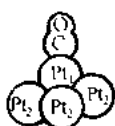


图 10-3 CO 在 Pt 电极上顶位吸附的簇模型

Pt 电极(111)对称性表面, Pt—Pt 距离为晶格间距 0.276 nm, C—O 距离取实验平均值 0.115 nm, Pt—C 距离由能量优化而得, 其值为 0.200 nm。采用 SCC-DV- $X_\alpha$  方法计算。

电化学实验表明, 电极电位  $E(V)$  的变化引起电极表面费米能级  $E_f(eV)$  的移动( $dE_f = e \cdot dE$ , 其中  $e$  为静电荷单位)以及带过剩电荷量( $Q$ )的变化( $dQ = C_{dl} \cdot dE$ , 其中  $C_{dl}$  为双电层微分电容)。据此, 在理论分析中提出了“给(模拟吸附体系的)簇加上过剩电荷, 移动其  $E_f$ , 按  $-dE_f = e \cdot dE$  关系定量模拟电极电位(变化)”的模型。

计算表明,  $Pt_4(1,3)$  簇的态密度不再集中地分布在费米能级附近, 而是展宽成带, 体现出大块金属的性质。计算所得的 Pt 簇的费米能级为  $-5.66 eV$ , 与实验测得的铂金属的功函  $5.68 eV$  相符合。计算所得的簇原子的电子组态  $5d^{9.39}6s^{0.53}6p^{0.08}$ , 与铂金属中原子的电子组态(由能带计算或磁化率测量而得)  $5d^{9.44}6s^{0.56}$

① 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1976

② 林文锋, 田昭武等. 电化学界面吸附的微观模型和量子化学处理. 科学通报, 1993, 38: 2252

相近。这些结果说明此模型可以合理模拟 Pt 电极表面。

表 10-7 为 CO 吸附前后的电子集居分析, 可见, CO 在 Pt 电极上吸附后转移  $0.252e^-$  的  $\sigma$  电子给 Pt, 同时 Pt 反馈  $0.461e^-$  的  $d\pi$  电子给 CO 的  $2\pi^*$  反键轨道, 净结果 CO 获得  $0.209e^-$ ,

C≡O 键被削弱。这就解释了 CO 吸附后, C≡O 振动波数下降 (吸附态的值为  $2071\text{ cm}^{-1}$ , 而气态的值为  $2143\text{ cm}^{-1}$ ) 的实验事实。进一步从 Pt, CO 之间的重叠集居 ( $\pi_{\text{Pt-CO}} = 0.259$ ,  $\sigma_{\text{Pt-CO}} = 0.059$ ) 以成键轨道轮廓图分析得知, Pt, CO 之间形成了较强的共价键, 这个键主要由 Pt 的  $d\pi$  电子向 CO 的  $2\pi^*$  轨道反馈作用所贡献, 而 CO 的  $\sigma$  电子给予作用则对此键贡献小。

表 10-7 气态和吸附态 CO 的电子集居和电荷分布

	$\sigma$ 电子集居			$\pi$ 电子集居		
	C	O	CO	C	O	CO
气态 CO	2.650	3.350	6	1.117	2.883	4
吸附态 CO	2.413	3.335	5.748	1.519	2.942	4.461
	$Q_{(C)}$		$Q_{(O)}$	$Q_{(CO)}$		
气态 CO	0.232		-0.232	0		
吸附态 CO	0.067		-0.276	-0.209		

电极电位变化的理论模拟计算的结果列于表 10-8, 表中  $\nu_{\text{CO}}$  由经验式计算:  $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1} = 2456.2 - 856.6Z_{2\pi^*}$  ( $Z_{2\pi^*}$  为 CO 的  $2\pi^*$  上电子占据数)。可见, 电极电位变化有效地影响了 Pt  $d\pi \rightarrow \text{CO } 2\pi^*$  的电子反馈过程, 而对 CO  $\sigma \rightarrow \text{Pt}$  的电子给予作用影响程度很小。电位正移, Pt 的能带及  $E_f$  往低能量方向移动, 使得 Pt 的 HOMO 与 CO 的  $2\pi^*$  轨道 (能级位于 Pt 的  $E_f$  之上) 能级差增大, 两者间重叠程度减小, CO 的  $2\pi^*$  上电子占据数减小, C≡O 键增强, 因此其振动波数 ( $\nu_{\text{CO}}$ ) 上升。理论计算的  $\nu_{\text{CO}}$  随  $E$  变化斜

率为  $+35.0 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$  的线性关系, 与电化学现场红外反射光谱数据相吻合。

表 10-8 电极电位变化对  $\text{Pt}-\text{CO}$  吸附体系影响的主要计算结果<sup>†</sup>

$E - E^0$ /V	$E_f - E_f^0$ /eV	电荷转移		重 叠 集 居			$\nu_{\text{CO}}$ /cm <sup>-1</sup>
		$\text{Pt} \rightarrow \text{CO}$ $2\pi^*$	$\text{CO} \sigma \rightarrow \text{Pt}$	$\sigma_{\text{C}-\text{O}}$	$\pi_{\text{C}-\text{O}}$	$\pi_{\text{Pt}-\text{C}}$	
-0.60	0.60	0.488	0.255	0.303	0.714	0.268	2038.0
-0.30	0.30	0.475	0.254	0.307	0.719	0.262	2049.1
0	0	0.461	0.252	0.311	0.724	0.254	2061.1
0.30	-0.30	0.448	0.251	0.315	0.729	0.248	2072.2
0.60	0.60	0.435	0.250	0.318	0.734	0.242	2083.4

注: 表中  $E^0$  为 pzc;  $E_f^0$  为 pzc 下的费米能级, 其值为  $6.14 \text{ eV}$ 。

图 10-4 绘出  $E \sim \nu_{\text{CO}}$  的关系曲线, 其中 pzc 取  $0.026 \text{ V/SCE}$ 。这样从电子结构解释了电化学界面的吸附行为和红外的实验结果。

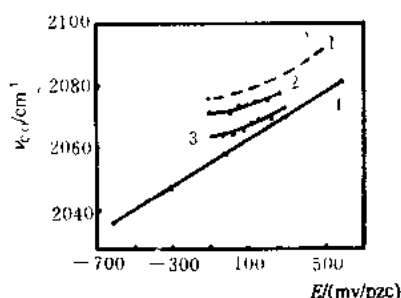


图 10-4 吸附的  $\nu_{\text{CO}}$  随  $E$  变化关系

实验数据由电化学现场红外光谱测定, 电解质为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}$  覆盖度  $\theta_{\text{CO}}$  标于图中, 计算值取自表 10-5。

实验值: 1.  $\theta_{\text{CO}} = 0.84$ ; 2.  $\theta_{\text{CO}} = 0.70$ ;  
3.  $\theta_{\text{CO}} = 0.55$ ; 4. 为计算值。

### 10.2.2 银-铝催化剂提高空气(氧)电极的性能

银-铝催化剂由于能提高空气(氧)电极的电流密度,放电电压平稳,且价廉而用于空气电池和燃料电池中。我们<sup>①②</sup>用 EHMO 方法研究了这类催化剂吸附  $O_2$  前后的几何构型,用获得的量子化学参数阐明了这类催化剂改善电极性能、提高电流密度的内在原因,探讨了反应机理。

计算时,  $Ag-O$ 、 $O-H$  键长和  $Al-O-H$  键角引自文献<sup>③</sup>。各原子的轨道参数列于表 10-9 中。非对角元按 Mulliken-Wolfsberg-Helmholz 公式计算。

表 10 9 轨 道 参 数

原子	轨道	轨道指数	VOIE/ $10^{-18}J$
H	1s	1.300	-2.179
O	2s	2.275	-5.174
	2p	2.275	-2.371
Al	3s	1.167	-1.970
	3p	1.167	-1.041
Ag*	4d	6.070, 2.663	-1.855
	5s	2.244	-1.211
	5p	2.202	-0.613

\* Basch H, et al. Approximate analytical orbital functions for second and third-row transition metal. Theoret Chim. Acta. (Berl), 1966, 4: 367

① 颜肖慈, 罗明道等.  $Ag-Al(OH)_3$  催化剂提高空气(氧)电极电流密度的 EHMO 研究. 催化学报, 1993, 14: 248

② 罗明道, 颜肖慈等.  $Ag-Al_2O_3$  催化剂提高空气(氧)电极性能的量子化学研究. 武汉大学学报(自), 1994, (1): 70

③ Lansdale K. International Table for X-ray crystallography, Vol. III, Physical and Chemical Table. (Eds: Macgillavry C H, et al.). Birmingham: Kynoch Press, 1962

银-铝催化剂中铝是助催化剂,它可以呈  $\text{Al}(\text{OH})_3$  存在,也可以呈  $\text{Al}_2\text{O}_3$  存在。为清楚起见,分别加以讨论。

1)  $\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  电子结构与电催化性能

$\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  的构型可能有两种,见图 10-5。在构型优化

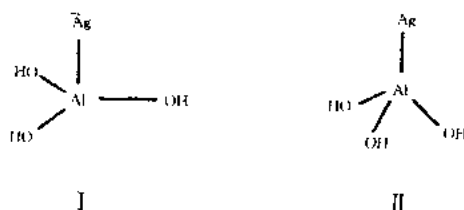


图 10-5  $\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  的可能构型

时,我们可以认为  $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$  的键参数不变,只对  $\text{Ag}-\text{Al}$  键长进行优化,其结果列于表 10-10。从表 10-10 可见,构型 I 是稳定构型,在  $\text{Ag}-\text{Al}$  键长为 0.215 nm 时总能量最低。

表 10-10 不同  $\text{Ag}-\text{Al}$  键长时的总能量

键长/nm	0.04	0.08	0.12	0.16
构型 I, $E/10^{-17}\text{J}$	-9.535	—	-9.570	-9.588
构型 II, $E/10^{-17}\text{J}$	-8.760	-8.771	-8.758	-8.737
键长/nm	0.215	0.22	0.26	0.30
构型 I, $E/10^{-17}\text{J}$	-9.596	-9.594	-9.591	-9.585
构型 II, $E/10^{-17}\text{J}$	—	-8.699	-8.679	-8.678

$\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  对氧气的吸附有图 10-6 所示的三种方式。方式 III、IV 都为侧基吸附,但前者的  $\text{O}-\text{O}$  键与一个  $\text{Al}-\text{O}$  键同向,而后者与一个  $\text{Al}-\text{O}$  键方向的交角为  $90^\circ$ 。优化时用不带电荷自治的 EHMO 方法。氧分子键长取 0.1207 nm。Ag 的轨道参数同

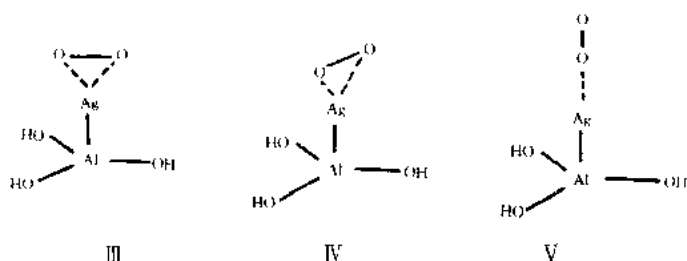


图 10-6  $O_2$  在  $Ag-Al(OH)_3$  催化剂上吸附的可能方式

前。H, O, Al 的轨道参数引用文献<sup>①②</sup>, 这是因为得到的  $Ag-Al(OH)_3$  的总能量比前边的要低。非对角元的计算同前。吸附的优化曲线由图 10-7 给出。各吸附方式能量最低值  $E$  及这时  $Ag-O$  长度  $R$ 、吸附结合能  $D$  都列在表 10-11 中。吸附结合能  $D$  可看成是吸附前  $O_2$  和  $Ag-Al(OH)_3$  的总能量之和减去吸附后 ( $Ag-Al(OH)_3-O_2$ ) 体系的总能量。 $O_2$  的总能量为  $-4.146 \times 10^{-17} J$ ,  $Ag-Al(OH)_3$  在这套参数下的总能量为  $-9.883 \times 10^{-17} J$ 。

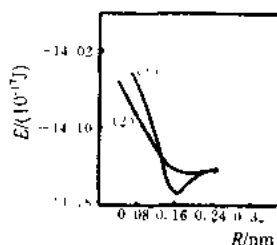


图 10-7 吸附优化曲线  
(1) 方式Ⅲ、Ⅳ (2) 方式Ⅴ

从图 10-7 和表 10-11 中看到侧基吸附的总能量比端基吸附的要低, 吸附结合能也大于端基吸附, 因此可以推测催化剂  $Ag-Al(OH)_3$  吸附氧气一般是侧基吸附。同时看到方式Ⅲ与Ⅳ的总能量、 $R$  和结合能  $D$  都相等, 充分说明发生侧基吸附时氧分子可以绕  $Ag-Al$  键转动。

① Clementi E, Raimondi D L. Atomic screening constants from SCF functions. J. Chem. Phys., 1963, 38: 2686

② Ballhausen C J, Gray H B. Molecular Orbital theory. New York, 1964

表 10-11 不同吸附方式的  $R, E, D$ 

吸 附 方 式	$R/\text{nm}$	$E/10^{-17}\text{J}$	$D/10^{-17}\text{J}$
Ⅲ	0.175	-14.16	0.131
Ⅳ	0.175	-14.16	0.131
V	0.185	-14.15	0.121

为了解释实验事实,我们对吸附方式Ⅲ,Ⅳ又采用了带电荷迭代自洽的 EHMO 计算。把这两种方式的  $\text{Ag}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{O}$ (氧气的)的重叠集居数和  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$  及  $\text{O}_2$  的两个氧原子的电荷列在表 10-12 中,

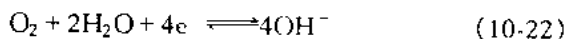
表 10-12 部分原子间的重叠集居数和原子电荷

吸附方式	集 居 数		原子电荷/ $1.602 \times 10^{-19}\text{C}$			
	$\text{Ag}-\text{O}$	$\text{O}-\text{O}$	$\text{Al}$	$\text{Ag}$	$\text{O}$	$\text{O}$
Ⅲ	0.0375	0.6576	1.7116	1.1405	-0.6106	-0.6103
Ⅳ	0.0376	0.6567	1.7116	1.1405	-0.6105	-0.6105

从表 10-12 看到:

(i)  $\text{Ag}-\text{O}$  的重叠集居数很小,说明  $\text{Ag}-\text{O}$  有微弱的成键,键能很小,易于脱附。这对于催化反应的下一步是有利的。

自由氧分子的  $\text{O}-\text{O}$  重叠集居数是 0.8116。而吸附态的  $\text{O}-\text{O}$  重叠集居数是 0.6576 和 0.6567,分别比自由氧分子的少 18.97% 和 19.09%。 $\text{O}-\text{O}$  重叠集居数的减少,说明氧分子之间键能减弱,易于离解。从这方面可以解释实验现象,当空气(氧)电极中加入  $\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  催化剂后,使氧气的  $\text{O}-\text{O}$  键减弱。这对于碱性电解液中氧电极反应<sup>①</sup>:



① 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1976

是有利的,可加快反应进行,减小电极的极化,使电流密度增大。

从吸附态能级分析可知,成键轨道还没有被电子完全充满,当吸附态得到电子,填入成键轨道,有利于使体系的能量降低。由式(10-22)看出,电极反应是得到电子的反应,因而空成键轨道对反应是有利的,加快了反应速度,这从另一方面解释了  $\text{Ag}-\text{Al}(\text{OH})_3$  催化剂能提高电流密度的原因。

(ii) 被吸附的氧分子,每一个氧原子带  $-0.6106$  个电荷(即  $-0.6106 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ,下同),整个分子带电荷为  $-1.221$  个电荷,近似等于  $-1$ 。因此可以认为在这种情况下吸附氧的价态可能是  $\text{O}_2^-$ ,这与 Clarkson 等<sup>①</sup>用电子顺磁共振谱测得的实验结论相一致。

## 2) $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的电子结构与电催化性能

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是一种常见的催化剂载体,其晶体结构已有报道。它的表面情况比较复杂, $\text{Ag}$  负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的情况更复杂。目前只能研究其表面的主要形式。

假定催化剂的表面构型如图 10-8 所示。键长  $\text{Al}-\text{O}$  取

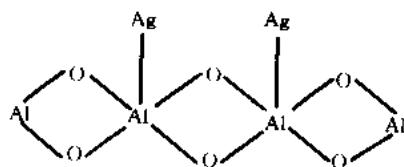


图 10-8  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  的构型(VI)

$0.178 \text{ nm}$ , 键角  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  和  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  均为  $90^\circ$ 。对于优化  $\text{Ag}-\text{Al}$  之间距离的计算是采用不带电荷自洽的 EHMO 方法。当  $\text{Ag}-\text{Al}$  距离为  $0.23 \text{ nm}$  时,体系总能量最低,从这个距离来看, $\text{Ag}-\text{Al}$  之间形成了化学键。

<sup>①</sup> Clarkson R B, et al. The formation and reactivity of oxygen as  $\text{O}_2^-$  on a supported silver surface. J. Catal, 1974, 33: 392

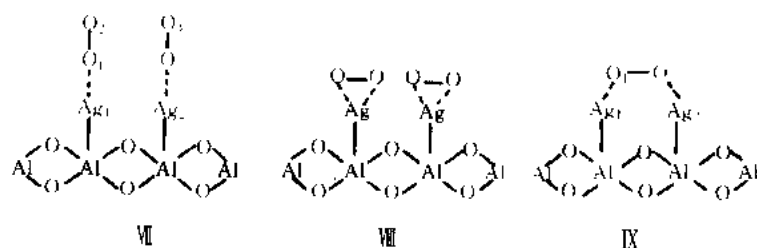


图 10-9 吸附  $O_2$  的可能方式

图 10-9 示出  $Ag-Al_2O_3$  催化剂对  $O_2$  的三种吸附方式。 $O_2$  分子的键长取 0.120 nm。对上述三种方式改变  $Ag-O$  之间的距离进行优化, 部分值列于表 10-13 中。

表 10-13  $Ag-O$  间距离改变时体系总能量的变化

距离/nm	总 能 量 /eV		
	VII	VIII	IX
0.14	-1745.3420	-1733.2264	-1480.0876
0.17	-1746.9017	-1735.0560	-1482.6255
0.175	-1746.9483	—	—
0.18	-1746.9619	-1735.2939	-1482.8790
0.185	-1746.9516	—	—
0.20	-1746.8486	-1735.6578	-1483.2153
0.22	-1746.7026	-1735.8300	-1483.3202
0.225	—	—	-1483.3226
0.23	—	-1735.8763	-1483.3209
0.24	-1746.6266	-1735.8880	-1483.3088
0.245	—	-1735.8887	—
0.25	-1746.6078	-1735.8869	-1483.2898
0.27	-1746.5770	-1735.8674	-1483.2477
0.30	-1746.5493	-1735.8370	-1483.2036

由表 10-13 看出, 吸附方式Ⅶ在  $R_{\text{Ag-O}} = 0.180 \text{ nm}$  时体系能量最低。这样方式Ⅶ、Ⅷ和Ⅸ的吸附结合能(即  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{O}_2$  的总能量之和减去  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{O}_2$  吸附后体系的总能量。其中  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  的总能量为  $-1215.0032 \text{ eV}$ ,  $\text{O}_2$  的总能量为  $-258.7654 \text{ eV}$ )分别为  $+14.4279 \text{ eV}$ ,  $+3.3547 \text{ eV}$  和  $+9.5540 \text{ eV}$ , 故  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{O}_2$  吸附方式Ⅶ(端基吸附)最稳定, 方式Ⅸ(桥式吸附)次之。

在上述优化计算的基础上, 我们对方式Ⅶ( $R_{\text{Ag-O}} = 0.18 \text{ nm}$ )、方式Ⅸ( $R_{\text{Ag-O}} = 0.225 \text{ nm}$ )进行了带电荷自洽的 EHMO 计算。现将  $\text{Ag-O}$ 、 $\text{O-O}$  的重叠集居数列于表 10-14(表中原子编号见图 10-9)。

表 10-14  $\text{Ag-O}$ 、 $\text{O-O}$  的重叠集居数

	方 式 Ⅶ				方 式 Ⅸ		
$\text{Ag}_1-\text{O}_1$	$\text{Ag}_2-\text{O}_3$	$\text{O}_1-\text{O}_2$	$\text{O}_3-\text{O}_4$	$\text{Ag}_1-\text{O}_1$	$\text{Ag}_2-\text{O}_2$	$\text{O}_1-\text{O}_2$	
0.1461	0.1461	0.4507	0.4507	0.0610	0.0610	0.4687	

当  $\text{O}_2$  在  $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上吸附后,  $\text{O-O}$  的重叠集居数分别减小 44.47%(方式Ⅶ)和 42.25%(方式Ⅸ)。重叠集居数的大幅降低, 说明吸附后的  $\text{O-O}$  键减弱很多, 这样比吸附前要容易断裂得多。于是会使得氧电极反应(见式(10-22)), 加速进行, 这是与  $\text{Ag-Al}(\text{OH})_3$  作用相同的。

Ⅶ、Ⅸ这两种吸附方式哪一种更有利于电极反应呢? 从吸附的稳定性来讲, Ⅶ比Ⅸ更稳定, 前者生成了较弱的化学键, 而后者没有。这不仅表明前者的吸附结合能大, 而且表现在  $\text{Ag}_1-\text{O}_1$ 、 $\text{Ag}_2-\text{O}_3$  重叠集居数比后者的大很多。这样以端基吸附的氧在脱附时较桥式的氧要困难得多, 而这两种吸附氧  $\text{O-O}$  的重叠集居数又比较接近, 说明以桥式吸附的方式对电极反应和提高电流密度更为有利。

另外,方式Ⅶ和Ⅷ当体系所有电子从低能级到高能级填充轨道后,还有剩余的空的成键轨道,在  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂存在下,吸附态得到电子后填充空的成键轨道使体系能量降低,朝有利于电极反应的方向进行,也有利于提高电极的电流密度。

将表 10-14 中构型Ⅷ的数据与表 10-12 相比较,看出它们  $\text{Ag}-\text{O}$  重叠集居数只相差 0.0235,而  $\text{O}-\text{O}$  重叠集居数前者却比后者的小 0.2069。这清楚地表明,  $\text{O}_2$  在  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上的桥式吸附使  $\text{O}-\text{O}$  键强度减弱更多,于是  $\text{O}-\text{O}$  键更易断裂。这从理论上可以启示我们,制备催化剂时,使助催化剂更多的脱水,对提高电极性能是有利的。

表 10-15 列出了  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂吸附  $\text{O}_2$  后  $\text{Ag}$ 、 $\text{O}$  原子上的电荷密度。从表中看到,吸附方式Ⅶ、Ⅷ中,氧分子是带 2 个负电荷,即吸附态氧呈  $\text{O}_2^{2-}$  态存在。关于  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  桥式吸附  $\text{O}_2$  的电极反应机理,我们认为,当空气(氧)电极、碱性电解液与对电极(如  $\text{Zn}$  电极、 $\text{H}$  电极)组成电池时,由于催化剂表面是亲水的,在大部分催化剂团粒的外表面上均形成了薄液膜,这样  $\text{O}_2$  在  $\text{Ag}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面桥式吸附时,很可能还与液膜中的水生成氢键,由图 10-10 所示。

表 10-15  $\text{Ag}$ 、 $\text{O}$  原子的净电荷

方 式 Ⅶ					
$\text{Ag}_1$	$\text{Ag}_2$	$\text{O}_1$	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_4$
1.8738	1.8738	-0.8397	-1.0121	-0.8397	-1.0121
方 式 Ⅷ					
$\text{Ag}_1$	$\text{Ag}_2$	$\text{O}_1$	$\text{O}_2$		
0.9907	0.9907	-0.9509	-0.9509		

图 10-10(a)生成的  $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  氢键在同一直线上,相互作用较强。由于氢键的生成,一方面吸附氧上的负电荷向  $\text{H}-\text{O}$  上转

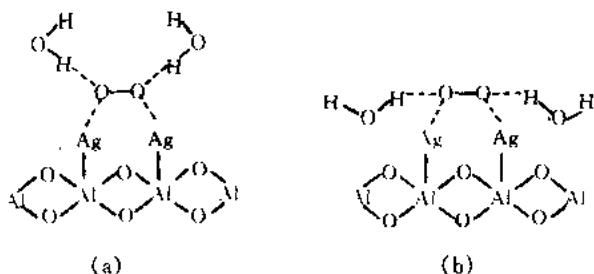


图 10-10 吸附  $O_2$  与水生成氢键示意图

移,另一方面吸附氧受到两个氢键的作用,不仅使  $O-O$  键进一步减弱,而且使氧在  $Ag$  上的吸附强度减小(更易脱附)。当外电路接通时,电子流向空气(氧)电极,催化剂  $Ag$  上获得电子,从而使电子沿着  $Ag \cdots O \cdots H-O$  方向传递(图 10-10(a))。随着  $O$  原子上负电荷的富集,氢键强度随着增大。当此作用达到或超过  $O_2$  在银上的吸附作用时,就产生脱附。脱附后可以使两个氢键处在同一直线上,即  $H-O-H \cdots O-O \cdots H-O-H$ , 氢键强度进一步增大,两端作用于吸附氧  $O-O$  上的外拉力增强,而使  $O-O$  键断裂。故失去化学键束缚的  $O^-$  更进一步接近  $H$  原子,缩短  $O-H$  距离,它们相互作用增强,进而生成化学键,产生  $OH^-$ 。

在图 10-10(b)中,尽管也可能形成氢键,但水分子的  $O$  距  $Ag$  较近,它们的相互作用可能会减弱  $Ag$  对吸附  $O_2$  的作用。因此,这种作用方式对  $O-O$  键的断裂是不如图 10-10(a)方式的。

总之,桥式吸附的氧分子,在  $Ag-Al_2O_3$  催化剂作用下,接通外电路,脱附、断键,然后生成  $4OH^-$ 。从总体上来看,这是与式 (10-22)相符合的。

### 10.2.3 金属缓蚀机理的量子化学研究

自 Vosta 和 Eliasek 首先使用量子化学方法研究缓蚀作用机理之后,又有许多腐蚀工作者对不同体系作了较深入的研究,并有

综述<sup>①②</sup>。下面从缓蚀剂的电子结构与性能方面作以介绍。

### 1) 苯胺及其衍生物

1971年, Vosta等<sup>③</sup>用 LCAO 法计算了氧化吡啶及其衍生物分子的  $E_{\text{HOMO}}$ 、电荷密度、自由价等量子化学参数与  $\log i_{\text{corr}}$  的相关性。之后, 又用 HMO 方法<sup>④</sup>研究了 9 个苯胺衍生物量子化学参数与铁在 5% 盐酸中的缓蚀速率的依赖关系。结果发现腐蚀速率随未质子化分子的  $E_{\text{HOMO}}$  上升及质子化分子的  $E_{\text{LUMO}}$  的下降而下降; 并认为苯胺分子中 N 原子具有孤对电子, 可以通过施主反应与金属成键, N 原子的电子密度越高, 缓蚀性能越好。Abdul-Ahad 等<sup>⑤</sup>采用 CNDO/2 法计算了 9 种对位取代苯胺衍生物的原子净电荷、极化率等, 分析了这些参数与腐蚀速率的关系, 得到缓蚀作用方程。认为其缓蚀作用在于缓蚀剂与金属在电极界面形成稳定配合物。Mack 等认为邻位取代物的质子化作用, 使分子的  $E_{\text{HOMO}}$  发生显著改变, 施主能力下降, 导致大部分缓蚀剂的缓蚀能力降低, 甚至加速腐蚀, 如硫醇和甲硫醇衍生物促进腐蚀反应。而在取代基上 HOMO 能量出现局部化时, 质子化作用影响不大。这些化合物将显示较大的活性, 如溴、碘的苯胺衍生物有良好的缓蚀作用。张敬畅等<sup>⑥</sup>用 HMO 法研究表明, 相同取代基不同位置取

① 唐子龙, 宋诗哲. 有机缓蚀剂的量子化学研究. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15: 229

② 颜肖慈, 赵红, 罗明道. 金属缓蚀机理的量子化学研究现状与展望. 自然杂志, 1998, 20: 134

③ Vosta J, et al. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. Corros. Sci., 1971, 11: 223

④ Vosta J, et al. A quantum-chemical study of the corrosion inhibition of iron by means of aniline derivatives in hydrochloric acid. Corrosion, 1976, 32: 183

⑤ Abdul-Ahad P G, et al. Elucidation of corrosion inhibition mechanism by means of calculated electronic indexes. Corrosion, 1989, 45: 978

⑥ 张敬畅等. 某些含氮化合物缓蚀作用的量子化学研究. 中国腐蚀与防护学报, 1986, 6: 217

代的苯胺衍生物,对位的胺基 N 原子上电荷密度最大,缓蚀效率最高,其次是邻、间位;相同取代位置不同取代基的苯胺衍生物,按  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  取代顺序, N 原子电荷密度依次减小,缓蚀效率降低。

## 2) 咪唑啉衍生物

宁世光等<sup>①</sup>合成、测试了 9 种含 N、S 或 O 的咪唑啉衍生物在 HF 酸、HCl 和柠檬酸中对钢的缓蚀作用,用 CNDO/2 法计算了这些分子的  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$  等,用缓蚀效率  $\eta$  的百分数和  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$  进行了二元线性回归得到以下关系式:

$$\eta = 100.54 + 0.1476E_{\text{HOMO}} - 0.0456E_{\text{LUMO}}$$

(硫脲基的咪唑啉衍生物)

$$\eta = 2089.5 + 201.9157E_{\text{HOMO}} - 5.3365E_{\text{LUMO}}$$

(不含硫脲基的咪唑啉衍生物)

两式说明缓蚀性能随  $E_{\text{HOMO}}$  上升、 $E_{\text{LUMO}}$  下降而增强。且由关系式可知,形成反馈键过程中缓蚀剂分子的供电子作用为主要方面。

在硫脲基咪唑啉化合物分子中,由于“ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ”基对环上和硫脲基上  $\pi$  电子的阻断作用使咪唑啉环端和硫脲基端的相互影响较小,各端仍保留环上氮原子间的  $p-\pi$  共轭与硫脲基的“Y”型共轭体系的大部分结构特点,使得该类化合物既有化学吸附引起的增加阴极极化的性能,又有硫脲基在一定极化范围内增大阳极极化的特点。并且咪唑啉环上的 R 基( $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}-$ )又可形成较厚的憎水膜,使该类型化合物具有很强的缓蚀作用。

## 3) 异噻啉及其衍生物

我们<sup>②</sup>用电化学方法测试了下列 7 个异噻啉及其衍生物在

① 宁世光等,咪唑啉衍生物对钢在酸中的缓蚀作用与电子密度和前线轨道能量的关系.中国腐蚀与防护学报,1990,10:383

② 罗明道,毕刚,旷富贵等.异噻啉及其衍生物的电子结构与缓蚀性能关系的研究.化学学报,1994,52:620

HCl 溶液中对 Fe 电极的缓蚀效率, 结果列于表 10-16 中。

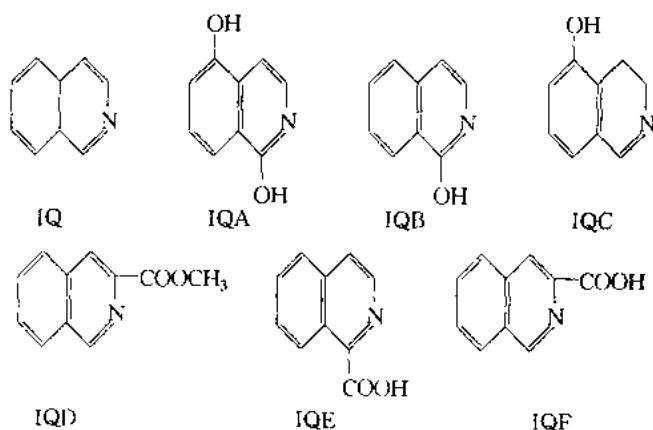


表 10-16 异喹啉及其衍生物的缓蚀参数\*

	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$b_a/\text{mV}$	$b_c/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^2$	$\eta$
空白	-541	54	57	85	0.278	—
IQ	-538	85	51	84	0.175	37%
IQA	-528	116	102	94	0.183	34%
IQB	-535	67	56	86	0.218	21%
IQC	-537	148	94	86	0.132	52%
IQD	-530	109	77	89	0.164	40.4%
IQE	-532	124	75	79	0.135	51%
IQF	-535	102	69	89	0.165	40.1%

\* 实验条件:  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 缓蚀剂浓度为  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .  
 $E_{\text{corr}}$  为腐蚀电位;  $R_p$  为极化电阻;  $b_a, b_c$  为斜率;  $\eta$  为缓蚀效率;  $I_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度。

由于羧基和羟基对异喹啉环影响差异较大(从共轭效应来看,前者是拉电子基团,后者是推电子基团),因此分为两个系列来讨论:一是羟基取代系列,其缓蚀能力的强弱顺序为:  $\text{IQC} > \text{IQ} > \text{IQA} > \text{IQB}$ ;另一是羧基取代系列,其缓蚀能力的顺序为:  $\text{IQE} >$

$$IQD \approx IQF > IQ.$$

我们用 HMO 和 CNDO/2 方法计算异噻啉及其衍生物分子的量子化学参数. CNDO/2 法计算采用的标准键长、键角等数据. 两种方法所得的电荷密度等数据分别列于表 10-17, 10-18.

表 10-17 用 CNDO/2 方法计算的异噻啉及其衍生物的净电荷

化合物	净 电 荷 /a. u.				
	$N_{\pi}^*$	$N_e^*$	吡啶环 $Q^*$	苯 环	异噻啉环
IQ	-0.0577	-0.1381	0.0357	0.0547	0.0366
IQA	-0.1482	-0.1986	0.0894	0.1077	0.1967
IQB	-0.1659	-0.2073	0.1154	0.0353	0.1232
IQC	0.0394	-0.1277	0.0168	0.1329	0.0490
IQD	-0.0485	-0.1382	0.0294	0.0748	0.0404
IQE	-0.0293	-0.1344	0.0110	0.0615	0.0008
IQF	-0.0505	-0.1384	0.0362	0.0780	0.0490

\*  $N_{\pi}^*$  和  $N_e^*$  为 N 原子的  $\pi$  净电荷和净电荷,  $Q$  为吡啶环 6 个原子净电荷之和。

表 10-18 用 HMO 方法计算的异噻啉及其衍生物的量化参数

化合物	N 原子 $\pi$ 净电荷 $N_{\pi}^*$	自 由 价		$F^N$
		N 原子	吡啶环	
IQ	-0.1599	0.1040	1.6362	1.0429
IQA	-0.2288	0.1462	1.4678	1.0009
IQB	-0.2308	0.1469	1.4527	0.8800
IQC	-0.1576	0.1028	1.6492	1.1672
IQD	0.1445	0.1237	—	—
IQE	-0.1254	0.1235	1.4388	1.1022
IQF	-0.1470	0.1353	1.4337	1.0164

$N_{\pi}^*$  为用 HMO 方法计算的 N 原子  $\pi$  净电荷,  $F^N$  为吡啶环亲核前沿电荷密度之和。

由表 10-16~表 10-18 可见:

① 用 CNDO/2 方法计算的  $N_{\pi}$ ,  $N_p$  和 HMO 方法计算的  $N_{\pi}'$  与异喹啉及其衍生物的缓蚀效率存在一定的相关性, 即缓蚀效率随异喹啉及其衍生物分子中 N 原子净电荷  $N_p$ ,  $\pi$  净电荷  $N_{\pi}$  及  $N_{\pi}'$  的增大而减小。

② 表 10-17 表明, CNDO/2 法计算的异喹啉及其羟基、羧基两类衍生物中吡啶环上 6 个原子净电荷之和正值越小, 缓蚀效率越好, 两类衍生物的情况都是如此。

若将表 10-16 中缓蚀效率  $\eta$  与表 10-17 中吡啶环净电荷之和  $Q$  进行拟合, 其线性关系为

$$\eta = 51.1515 - 247.2621Q, \quad r = 0.92$$

其中,  $r$  是相关系数。说明缓蚀效率与吡啶环净电荷之和存在一定的相关性。但是, 苯环和异喹啉环则不具有这个关系。

③ 从表 10-18 看出, 这两类取代基异喹啉衍生物中, 分别都存在着以下特点: 随这些化合物中 N 原子自由价的增大, 缓蚀效率降低; 而随着吡啶环中 6 个原子的自由价之和的增大, 缓蚀效率提高。化合物自由价之和增大, 表示反应活性增高, 与铁的吸附能力增强, 从而有利于提高缓蚀效率, 这也较好地解释了实验结果。

④ 计算表明, 随着异喹啉及其衍生物吡啶环中亲核前沿电荷密度之和  $F^N$  的增大(表 10-18), 缓蚀效率提高, 拟合的关系式为

$$\eta = -79.325 + 114.5082F^N, \quad r = 0.967$$

这里  $r$  是相关系数。看出它们有很好的相关性。说明这些分子吸附在 Fe 电极表面, 不仅使电荷从这些分子转移到 Fe 电极, 同时也可以使 Fe 电极过剩的电荷转移到异喹啉及其衍生物分子上。

⑤ 由 CNDO/2 法计算结果表明, 尽管异喹啉及其衍生物分子的 HOMO 与 LUMO 的各原子轨道系数不同, 个别原子轨道的对称性也不同, 但这些分子的 HOMO, LUMO 都是由  $2p_z$  原子轨道(对异喹啉环骨架原子而言)组成的  $\pi$  分子轨道, 且基本上可归纳

为图 10-11 形式。图中看出异喹啉及其衍生物分子的前线轨道 HOMO 和 Fe 的 LUMO 对称性相同, 可以相互作用, 同时它们的 LUMO 也和 Fe 的 HOMO 对称性相同, 也可以相互作用, 两种作用互相促进。这些化合物分子吸附于 Fe 电极表面, 可以生成较弱的  $d-\pi$  键, 从而起缓蚀作用。

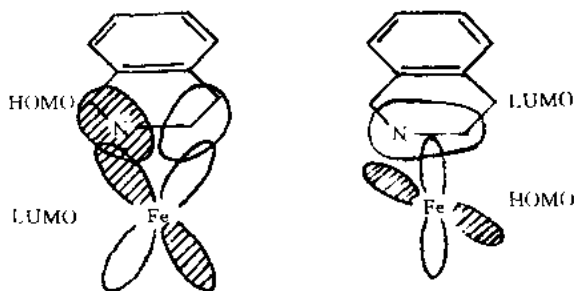


图 10-11 前线轨道的相互作用

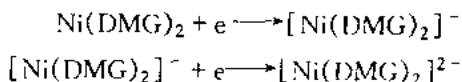
综上所述, 这些化合物的缓蚀作用, 可能不是 N 原子的“个体”行为, 而是吡啶环上原子“集体”效应的结果。我们推测这些分子在 Fe 电极表面上呈半卧式吸附。

#### 4) 硫脲类缓蚀剂

董俊华等用 EHMO 方法计算了硫脲、乙烯基硫脲、丙烯基硫脲和苯基硫脲的前线轨道能级等量化参数, 测试了它们对铁电极在  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中的缓蚀效率。结果表明, 硫脲及其衍生物对铁阳极过程的影响与对应分子中硫原子上的负电荷密度和  $E_{\text{HOMO}}$  有关; 对铁阴极析氢反应的影响与  $E_{\text{LUMO}}$  和其质子化产物上的净电荷及  $E_{\text{LUMO}}$  有关, 即  $E_{\text{LUMO}}$  越低以及简并数越多, 对阴极反应的抑制作用就越强。对硫脲及其衍生物进行 SERS 和 EHMO 法的研究, 结果指出, 在稀酸性溶液中硫脲在银电极上的吸附方式有两种: 当电位较正时,  $\text{Ag-S}$  垂直吸附在银电极上; 当电位较负时, 硫脲分子逐渐向平卧吸附转移。

#### 10.2.4 Ni(DMG)<sub>2</sub> 的电还原机理

在含有镍(II)和丁二酮肟(DMG)的氨性缓冲溶液中,配合物 Ni(DMG)<sub>2</sub> 可以吸附在汞电极上,并产生一灵敏的极谱催化波。长期以来,对此催化波机理的解释各异。倪亚明等<sup>①</sup> 为了阐明这一电极还原过程的机理,采用自旋非限制的 INDO 方法,计算了 Ni(DMG)<sub>2</sub>、[Ni(DMG)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 和 [Ni(DMG)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 的电子结构。用它们作为电还原过程中的反应物及中间产物的模型化合物。它们之间的关系:



Ni(II)的电子组态是3d<sup>8</sup>,计算表明在Ni(DMG)<sub>2</sub>分子中前线区域未占据分子轨道中确有一个是以d轨道为主构成的(第53号轨道),它是次前线轨道。因为发生反应时,不仅前线轨道,而且次前线轨道也起相当重要的作用。如果考虑到次前线轨道以d轨道为主,可以推测第一个电子和Ni的d轨道作用可能性最大,事实上,从[Ni(DMG)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的HOMO主要成分看出,Ni的d轨道成分占90%以上,说明第一个电子确实是与Ni的d轨道相互作用的。

另外,在[Ni(DMG)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的前线区域未占据轨道的主要成分是N的p轨道。例如:α自旋分子轨道中52号(LUMO)含22.8% N的p轨道,53号含49.8% N的p轨道。而此时仅在β分子轨道中有一条以d为主的轨道(84号)能量极高,不在前线轨道区域,故不能使第二个电子继续与Ni的d轨道作用。而从[Ni(DMG)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>的HOMO主要成分看出,N的p轨道所占成分较大,说明第二个电子是与N的p轨道相互作用的。计算的净电荷和轨道集居数列表10-19。

<sup>①</sup> 倪亚明,任镜清等.用量子化学方法研究 Ni(DMG)<sub>2</sub> 络合物的电还原机理.中国科学(B辑),1989,10:1009

表 10-19  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  体系的净电荷分布和轨道集居数

体 系	原 子	Ni	N	O	C	C'	H	H'	H''
$\text{Ni}(\text{DMG})_2$	净电荷	-0.201	+0.072	-0.416	0.178	0.015	0.320	0.028	0.007
	s	0.656	1.301	1.817	1.011	1.040	0.680	0.972	0.993
	p	1.360	3.627	4.600	2.811	2.945			
	d	8.185							
$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$	净电荷	-0.787	0.151	-0.472	0.114	0.042	0.326	0.002	-0.027
	s	0.623	1.311	1.815	1.008	1.038	0.674	0.998	1.027
	p	1.360	3.538	4.657	2.878	2.920			
	d	8.804							
$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^{2-}$	净电荷	-0.605	0.053	-0.518	0.046	0.086	0.312	-0.030	-0.071
	s	0.661	1.300	1.815	0.996	1.034	0.688	1.030	1.071
	p	1.525	3.647	4.703	2.958	2.880			
	d	8.419							

\* C, C' 及 H, H', H'' 表示不等价原子。

由表 10-19 可见, 当  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  获得一个电子还原为  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^-$  时, 体系中主要是 Ni 的  $d$  轨道集居数增加, 致使其净电荷大幅度减小, 其余原子变化不大; 当  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^-$  获得第二个电子成为  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^{2-}$  时, 体系中主要是 N 的  $p$  轨道集居数增加, 使其净电荷减小。由此可见, 在  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  电还原时, 第一个电子是和 Ni 的  $d$  轨道作用, 第二个电子是和 N 的  $p$  轨道作用, 这样 Ni 和 DMG 中 N 均可还原。

在得到 INDO 近似下的正则波函数之后, 又计算了分子静电势。从  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  分子的静电势看出, 电子接近  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  最有利方位是垂直于分子平面和 Ni 的  $d$  及  $p_z$  轨道接近, 再考虑到第 53 号未占分子轨道主要由  $d$  轨道构成,  $d$  轨道将这一方向上有较大的值, 由此可见, 第一个电子将垂直于分子平面与 Ni 相互作用。C 原子方向虽然也有正电势区域, 然而受到  $\text{CH}_3$  的位阻影响, 使得体系难以从这个方向接近电极界面。

由于  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]^-$  的负电荷比  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  增加, 正电势区域收缩, 计算表明, 收缩主要发生在垂直于分子的平面上, 特别是 Ni 的周围, 使 Ni 接受电子的能力大大减弱。有趣的是, 在分子平面下方 Ni 的附近出现了强大的负电势屏障, 使得第二个电子无法接近 Ni, 这为电子和 N 作用提供了证据。

实际上, 第二个电子和 N 相互作用时, 可能采取断键、加氢还原的方式, 这样, 体系的骨架也将发生变化, 静电势分布和分子轨道都会有所不同。理论计算和电化学实验结果基本一致。

### 10.3 反应性能方面

研究化学反应中反应物旧键的断裂和生成物新键的形成是量子化学的一个重要任务。Nobel 奖获得者李远哲<sup>①</sup>指出: “近年

<sup>①</sup> 李远哲. 化学反应动力学的现状和将来. 化学通报, 1987, (1): 1

来,计算机发展迅速,有些超高速计算机的速度非常快,可以计算出过渡态的详细情形。可以设想,再过 20 年,很多较简单的体系将不再用实验手段解决,而要依靠量子力学计算……。”在化学动力学将来发展方向中,他说:“量子化学将扮演更重要的角色。”

目前,分子反应动力学在我国取得较大的进展。这里仅就反应相对活性的比较、金属催化反应的轨道图像举例介绍。

### 10.3.1 反应相对活性的比较

对有机化学反应,人们常常关心的是用近似方法来估计有机分子的相对反应活性。前线轨道理论前已叙述,这里只扼要介绍静态微扰理论和芳香过渡态定域理论。

#### 1. 静态微扰理论

##### 1) 分子图

利用系数  $|c_i|$  求出电荷密度、键级、自由价,把它们标记在分子中就构成分子图。

电荷密度  $\rho_i$ ——对共轭分子用 HMO 处理,  $\rho_i$  等于  $\pi$  电子在各原子附近出现的几率。于是第  $i$  个原子上  $\pi$  电子的电荷密度  $\rho_i$  为

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2 \quad (10-23)$$

式中  $n_k$  表示在  $\psi_k$  中的电子数,  $c_{ki}$  为分子轨道  $\psi_k$  中各个原子轨道的组合系数。

键级  $p_{ij}$ ——原子  $i$  和  $j$  间  $\pi$  键的强度,表示为

$$p_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \quad (10-24)$$

总键级  $P_{ij}$  为  $\pi$  键级  $p_{ij}$  和  $\sigma$  键级 ( $p(\sigma) = 1$ ) 之和。通常,在共轭分子中,总键级大者表示原子间的双键特性要强些,相应的键长要短些,键能要大一些。

自由价  $F_i$ ——它与相邻原子间的最大可能成键程度和现有程度的差值,而相邻原子间的成键度是某原子  $i$  与周围其他原子

间的键级总和  $N_i$ , 即

$$N_i = \sum P_{ij} \quad (10-25)$$

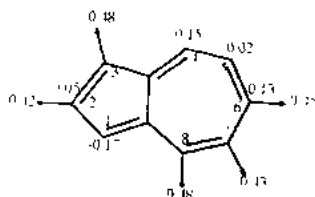
若此原子的最大成键度为  $N_{\max}$ , 则其自由价  $F_i$  为

$$F_i = N_{\max} - N_i \quad (10-26)$$

计算表明, 碳原子的最大成键度

$N_{\max}$  等于 4.732。

如萘分子, 用 HMO 法计算所得的分子图由右图示之。



## 2) 静态微扰理论要点

静态微扰理论假定为: ① 对于亲电子取代反应, 反应最容易发生在  $\pi$  电荷密度最大的位置; ② 对于亲核取代反应, 反应最容易发生在  $\pi$  电荷密度最小的位置; ③ 对于自由基反应, 反应最容易发生在自由价最大的位置; ④ 当分子各原子的  $\pi$  电荷密度相同(如交替烃)时, 则不论是亲电或亲核反应, 反应均容易发生在自极化率  $|\pi_{ii}|$  最大的位置。其理论基础是 PMO。

若交替烃中有  $i, k$  两个原子与第  $j$  个原子相邻, 当试剂 R 进攻第  $j$  个原子时, 由于受到微扰, 使得分子中的电子结构发生变化。影响最大的是第  $j$  个原子的库仑积分  $\alpha_j$ , 以及交换积分  $\beta_{jk}$ ,  $\beta_{ij}$ 。

由前述二级微扰近似, 并采用  $\frac{\partial E_{\pi}}{\partial \beta_{ij}} = 2p_{ij}$ ,  $\frac{\partial E}{\partial \beta_{jk}} = 2p_{jk}$  (键级) 和  $\delta\beta_{ij} = \delta\beta_{jk} = \delta\beta$ , 则有

$$\delta E = q_j \delta \alpha_j + \frac{1}{2} \pi_{jj} (\delta \alpha_j)^2 + 2(\sqrt{3} - F_j) \delta \beta + \dots \quad (10-27)$$

当试剂 R 是离子时, 长程的库仑力占优势, 上式右端第 1、2 项起决定作用, 第 1 项又比第 2 项重要。亲电反应中  $\delta \alpha_j < 0$ ,  $q_j$  越大, 反应速率越大。在亲核反应中情况恰好相反, 当反应分子中各原子电荷密度相同时, 反应活性的差别就决定于第 2 项, 此时  $\delta E$  只依赖于  $\pi_{jj}$ , 因为  $(\delta \alpha_j)^2$  的值为正。不管反应是亲电的还是亲核

的,总是  $\pi_{jj}$  最大的位置反应速率最大。对于自由基反应,由于  $\delta\alpha$  可忽略,  $\delta\beta > 0$ ,  $\delta E$  为正值,要求  $|\delta E|$  越小越好,因而反应最易发生在自由价最大的原子上。

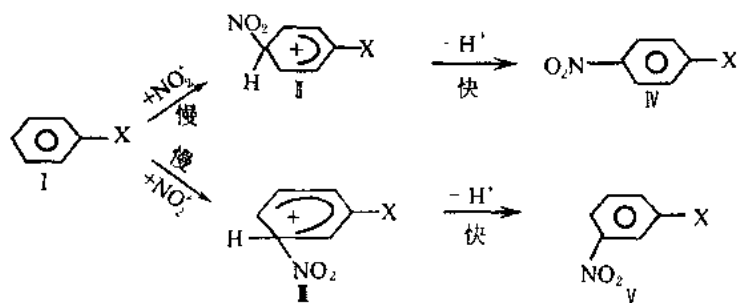
从萘的分子图看出,亲电试剂最易在电荷密度最大的编号 1 或 3 原子上发生反应;亲核试剂易在 4 或 6 号原子上发生反应。自由基反应易在自由价较高的 1 或 8 号原子上发生。这些与实验事实一致。

静态方法只考虑孤立分子,因而称为“孤立分子近似”。在这种方法中忽略了溶剂和其他因素的影响。

## 2. 过渡态定域理论

过渡态理论认为,当试剂与芳香物分子作用时,生成不稳定的过渡态,使原有大  $\pi$  键破坏,能量升高(这种  $\pi$  能量的升高,称为定域能)。试剂进攻分子不同位置形成的过渡态的结构不同,从而能量升高不同。由此可以说明应该优先在哪个位置发生反应。

例如:芳香物的硝化反应,当  $\text{NO}_2^+$  撞击到苯的一元取代衍生物 I 某一位置,形成一种不稳定的阳离子 II、III 中间体( $\sigma$ -络合物),然后失去一个  $\text{H}^+$  成为硝基化合物 IV、V。即



形成  $\sigma$ -络合物时,破坏了原来的共轭体系,使能量升高。Whland 用中间体( $\sigma$ -络合物)来近似芳香取代反应的过渡态,可以近似地通过  $\sigma$ -络合物的位能来估计活化能的大小(见图 10-12)。

由图看出, 活化能与定域能  $L$  近于平行, 后者定义为:

$$L = E_{\text{络}} - E$$

式中,  $E_{\text{络}}$  为  $\sigma$ -络合物的能量,  $E$  是分子基态能量。因此定域能  $L$  小, 活化能就小, 此取代反应便易发生。

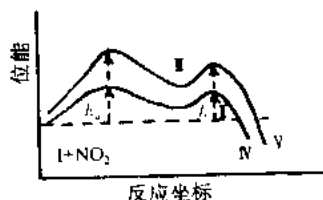


图 10-12  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  硝化反应  
能量变化曲线

### 3. 统一微扰理论

上述方法阐明了一些实验现象, 取得较好的结果。但是它们都只考虑接受体的活性, 这是片面的。Klopman<sup>①</sup> 和 Salem 应用微扰理论处理两个反应物分子 A 和 B 相互作用时体系总能量的变化  $\Delta E$  为

$$\begin{aligned} \Delta E = & - \sum_{a,b} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \sum \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} \\ & + \left( \sum_m^{\text{occ}} \sum_n^{\text{unocc}} - \sum_n^{\text{occ}} \sum_m^{\text{unocc}} \right) \frac{2 \left( \sum_k \sum_l c_{mk} c_{nl} \beta_{ab} \right)^2}{E_m - E_n} \quad (10-28) \end{aligned}$$

其中,  $q_a$  和  $q_b$  为反应中心原子  $a$  ( $\in A$ ) 和原子  $b$  ( $\in B$ ) 的电子密度;  $S_{ab}$  和  $\beta_{ab}$  是原子  $a$  和  $b$  的重叠积分和交换积分;  $Q_k$  和  $Q_l$  是原子  $k$  ( $\in A$ ) 和原子  $l$  ( $\in B$ ) 上的净电荷;  $\epsilon$  为反应所在溶剂的介电常数;  $R_{kl}$  为原子  $k$  和  $l$  间的距离;  $E_m$  和  $E_n$  为分子 A 的第  $m$  个 MO 和 B 的第  $n$  个 MO 的能量;  $c_{mk}$  和  $c_{nl}$  是 A 分子的第  $m$  个 MO 中原子轨道  $a$  的系数和 B 分子的第  $n$  个 MO 中原子轨道  $b$  的系数。

#### 1) 各项的物理意义

式(10-28)右端第 1 项是一级闭壳层排斥项, 即是分子 A 的充满轨道的电子和分子 B 的充满轨道的电子相互作用。它实际上是反键作用, 与两个氮原子的相互作用相比拟, 在活化能中占有

① Klopman G. Chemical reactivity and concept of charge-and frontiercontrolled reactions. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90; 223

很大成分。对于同类反应, 这一项接近于定值, 所以在讨论相关反应的相对速率时, 可以不予考虑。

第2项是静电项, 当  $Q_k$  和  $Q_l$  的符号相反或相同时, 分别表示吸引能或排斥能。若是离子或极性分子相互作用, 此项尤其重要。

第3项为共价项, 它表示一反应物分子的充满 MO 和另一反应物分子的空 MO 的相互作用, 是二级微扰项 (仅当  $E_m \neq E_n$ )。这样能使级分裂, 导致反应中间体的稳定化。

## 2) 电荷控制反应

设 A 分子为电子的给予体, 其最高和次最高占据分子轨道能级  $E_m, E_{m'}$  相接近, 而给予体与电子接受体 B 分子的空轨道能级  $E_n$  相差很大 (图 10-13), 即  $E_m - E_n, E_{m'} - E_n$  数值很大, 使共价项贡献很小。若用  $E_{av}$  代替  $E_m$  和  $E_{m'}$ , 于是:

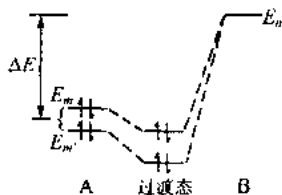


图 10-13 电荷控制反应

$$\begin{aligned} \text{共价项} &= 2 \frac{(c_{ma}c_{nb}\beta_{ab})^2 + (c_{m'a}c_{nb}\beta_{ab})^2}{E_{\overline{m}} - E_n} \\ &= 2(c_{ma}^2 + c_{m'a}^2)c_{nb}^2 \frac{\beta_{ab}^2}{E_{\overline{m}} - E_n} \quad (10-29) \end{aligned}$$

其中  $c_{ma}^2 + c_{m'a}^2$  是给予体基态 A 分子在原子 a 上的电荷密度,  $c_{nb}^2$  是接受体基态 B 分子在原子 b 上的正空穴。由式 (10-29) 看出, 当  $c_{ma}^2 + c_{m'a}^2$  和  $c_{nb}^2$  最大时, 共价项贡献的稳定化能最大。然而由于  $E_{\overline{m}} - E_n$  很大, 故共价项的贡献是很小的。另外, 因为  $E_{av}$  与  $E_n$  差值很大, 相应两轨道的重叠很小, 这样会使得与重叠积分成比例的交换积分  $\beta_{ab}$  值很小, 从而共价项值很小。由静电项的表示式来看, 当  $Q_a$  和  $Q_b$  值最大, 且符号相反时, 才能给出最大的稳定化能。总之, 当反应物电子给予体的  $E_{\text{HOMO}}$  与电子接受体的  $E_{\text{LUMO}}$  相差很大时, 无论是静电项或共价项, 都是有利于最大相反电荷的原子对间的反应。这种情况称为电荷控制反应。

### 3) 轨道控制反应

若给予体 A 分子的  $E_{\text{HOMO}}$  与接近体 B 分子的  $E_{\text{LUMO}}$  相接近, 式(10-28)的静电项可忽略不计, 共价项中也只需考虑这对前线轨道之间的相互作用。当  $E_m \approx E_n$  时, 相互作用的一级微扰能为

$$\Delta E \approx 2 |c_{ma} c_{nb}| \beta_{ab} \quad (10-30)$$

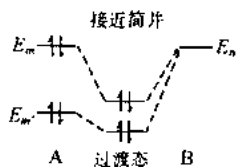


图 10-14 轨道控制反应

这时电子授-受过程只在两者的前线轨道之间转移。最有利的反应位置是前线电子密度最大的那对原子。这种情况称为前线控制反应, 或称为轨道控制反应(图 10-14)。

以硫氰离子(亲核试剂)与一个金属正离子(亲电试剂)作用为例, 说明上述两种情况。用 HMO 法计算  $(\text{SCN})^-$  的 3 个分子轨道为

$$\psi_1 = 0.33\varphi_S + 0.59\varphi_C + 0.74\varphi_N$$

$$\psi_2 = 0.74\varphi_S + 0.33\varphi_C - 0.59\varphi_N$$

$$\psi_3 = 0.59\varphi_S - 0.74\varphi_C + 0.33\varphi_N$$

这里  $\psi_1, \psi_2$  为占据轨道,  $\psi_2$  是 HOMO,  $\psi_3$  是 LUMO。  $\psi_1, \psi_2$  示于图 10-15。图中圆的大小表示原子轨道系数的相对大小, 负系数用阴影标记。计算的净电荷为:  $Q_S = -0.31, Q_N = -0.79, Q_C = 0.09$ 。计算  $\text{SCN}^-$  的 HOMO 的最大电荷密度处为:  $C_S^2 = 0.55, C_N^2 = 0.35$ 。

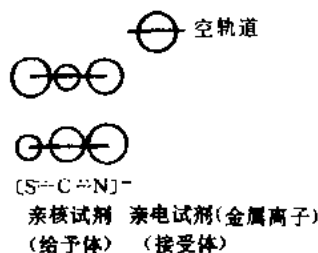


图 10-15  $\text{SCN}^-$  与亲核试剂的分子轨道图

由此可知, 如果反应是电荷控制的, 金属原子将进攻  $\text{SCN}^-$  的氮原子; 如果是轨道控制的, 则进攻硫原子。因此, 随着亲电试剂的不同,  $\text{SCN}^-$  可能以硫原子或氮原子去反应。

### 10.3.2 金属催化反应的轨道图像

反应分子的催化活化是催化反应的关键步骤。金属催化剂的作用与它的  $d$  轨道对称性<sup>①</sup> 和电子填充情况相关。下面通过几个反应来说明。

#### 1) 乙烯二聚成环反应

乙烯的基态与环丁烷的高能激发态相关, 因而使两个乙烯分子反应成环丁烷是对称禁阻的。当金属催化剂存在时, 除组合轨道  $\pi + \pi'$  (SS) (对  $\sigma_{xz}$ 、 $\sigma_{yz}$  面对称) 和  $\pi^* - \pi'^*$  (AA) (对  $\sigma_{xz}$ 、 $\sigma_{yz}$  面对称) 仍与环丁烷的  $\sigma + \sigma'$  (SS) 和  $\sigma^* - \sigma'^*$  (AA) 分别相关联外,  $\pi - \pi'$  (SA) 和金属的  $d_{xz}$  (SA) 以及  $\pi^* + \pi'^*$  (AS) 和  $d_{yz}$  (AS) 对称性相同。前面两轨道相互作用得一个空的 SA 轨道 (主要是金属的贡献) 和一个填满的 SA 轨道 (主要是乙烯的贡献)。于是处于较高能级的 SA 对称性的空轨道与生成物高能量的  $\sigma^* + \sigma'^*$  (SA) 轨道相关联。  $\pi^* + \pi'^*$  (AS) 与填满电子的  $d_{yz}$  (AS) 轨道相互作用, 提出一个填满的、处于较低能级的 AS 轨道同生成物的  $\sigma - \sigma'$  (AS) 低能量轨道相关联, 见图 10-16。

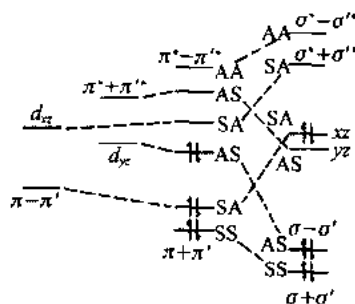


图 10-16 金属  $d$  轨道与乙烯二聚的轨道相关图

① 堀井謙一著, 廖代伟译, 图解量子化学, 北京: 化学工业出版社, 1981

由于 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 每一个轨道都指向环丁烷4个C—C键中的2个,因此它们的能量很接近,2个轨道中填充一对电子。按常规必须上升到反键能级的 $\pi-\pi^*$ 轨道中的电子对,这时仅上升到金属的非键能级的轨道就行了,同时这样的能量升高又由于 $\sigma-\sigma'$ 中的一对电子下降到较低成键能级所补偿,所以反应活化能受金属原子的影响而明显下降。

过渡金属催化剂在乙烯二聚成环反应中轨道作用图像由图10-17示之<sup>①</sup>。图中有阴影者是填充有电子的轨道,无阴影者是空

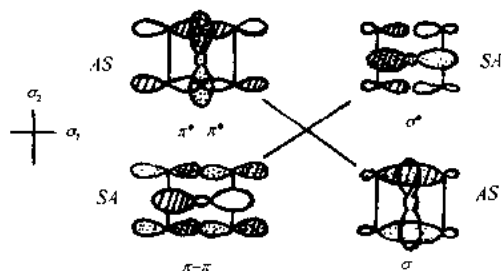


图10-17 烯烃和金属间电子对交换

轨道。金属催化过程可理解为:金属的空轨道接 $\pi-\pi'$ 轨道的电子对,并通过填充金属轨道将电子对反馈给 $\pi^*+\pi''$ 轨道。金属只是重新排布 $d$ 电子,起“对称性开关”作用。图10-18给出金属

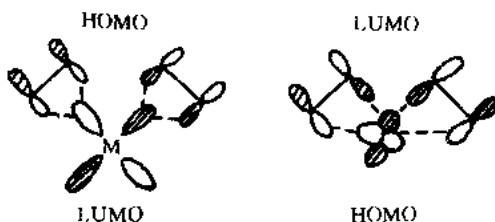


图10-18 金属 $d$ 轨道对乙烯二聚的作用图像

$d$ 轨道对乙烯二聚的作用图像。从轨道重叠情况来看,有利于乙

① 陶龙骧. 轨道图像用于研究金属催化反应机理. 化学通报, 1994, (4): 12

烯的二聚合。

## 2) 烷烃异构化反应

烷烃异构化反应, Anderson<sup>①</sup> 提出 1,3 吸附键转移观点, 认为经过一个桥式过渡态 (图 10-19), 然后 C(1)—C(2) 键断裂, C(1) 和 C(3) 间成键, 从而得到异构化生成物。

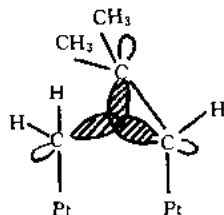


图 10-19 桥式过渡态

烷烃在铂催化剂上异构化反应是类三元环机理<sup>②</sup>, 假定烷烃同位的二个碳原子脱氢所生成的三次甲基吸附态同催化剂表面铂原子形成铂环丁烷中间态。铂环丁烷的键合可用环丙烷和铂原子间的  $\sigma$  成键以及  $d-\pi$  反馈键来描述,

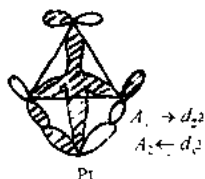


图 10-20 环丙烷和  $Pt$  的  $\sigma$  成键和  $d-\pi^*$  反馈键

如图 10-20。铂环丁烷容易发生重排反应, 从而可以得到烷烃的异构化反应产物。这种反应机制近似于有机化学中的分子内的重排反应, 遵循轨道对称性的要求。

EHMO 计算结果表明<sup>③</sup>, 在生成三次甲基吸附态的过程中, 各原子的净电荷发生明显的变化, 碳原子上的负电荷增加, 而铂原子具有正电荷, 在  $\sigma$  成键和  $\pi$  反馈键之间,  $\pi$  反馈键更为重要。

## 10.4 分析试剂方面

近年来, 量子化学已用于研究分析化学中的指示剂的颜色变

① Anderson J R. Metal catalyzed skeletal reactions of hydrocarbons. Adv. in catal., 1973, 23, 1

② 郭燮贤等. 铂催化剂上炔类的异构化反应机理 I. 催化学报, 1980, 1, 119

③ 徐奕德等. 铂催化剂上烃类的异构化反应机理 II. 催化学报, 1980, (1), 130

化、试剂与金属离子配合的显色反应、色谱、质谱、电分析(前已述)等领域。这里对前三个方面加以简要介绍。

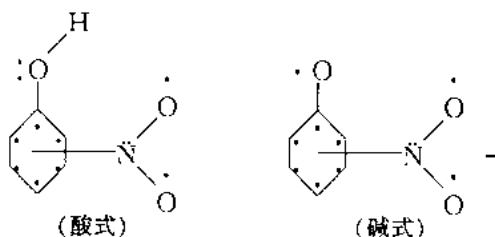
### 10.4.1 指示剂的颜色变化及电离常数

众所周知,在化学分析中,常常采用酸碱滴定分析的方法,一般在被分析溶液中加入指示剂,当溶液 pH 值达到某一值时,溶液颜色就会发生变化,指示到达等当点。为什么指示剂会发生颜色变化呢?指示剂的颜色变化、电离常数和结构的关系怎样呢?我们<sup>①</sup>用 HMO 法对硝基苯酚系列指示剂作了系统的研究,取得了与实验相一致的结论。

#### 1) 理论分析

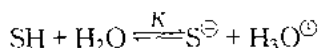
我们知道,一般物质所呈现的颜色即是白光经过选择吸收后的补色。最大吸收的波长  $\lambda_{\max}$  基本上就决定着该物质的颜色。对于硝基苯酚系列指示剂,假定羟基氧和硝基均与苯环共平面,用 HMO 法计算这类分子的  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$  及其差  $\Delta E (= E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ ,就可以求出最大吸收峰波长  $\lambda_{\max} = -(hc/\Delta E) \cdot (1/\beta)$ 。对于硝基在间位时,  $\beta$  取  $-4.5 \text{ eV}$ ,其他取  $-3.6 \text{ eV}$ 。

指示剂是一种弱酸或者是一种弱碱,也可能是一种两性物质。假定硝基苯酚系列指示剂的酸式、碱式的结构如下图所示。图中小圆点的数目表示原子参与  $\pi$  轨道成键的电子数目。



<sup>①</sup> 罗明道,杨代文,颜肖慈等.用 HMO 方法研究硝基苯酚系列指示剂的颜色变化及电离常数.分析化学,1986,14:510

共轭酸碱对的电离平衡常数( $K$ ), 关系到平衡:



共轭碱  $\text{S}^{\ominus}$  与  $\text{SH}$  相比带有形式负电荷,  $\text{SH}$  本身可能荷正电、中性或荷负电。离解常数的表达式为:

$$K = [\text{S}^{\ominus}][\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]/[\text{SH}]$$

$$\text{p}K = \text{pH} + \log([\text{SH}]/[\text{S}^{\ominus}])$$

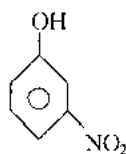
因此,  $\text{p}K$  值只与共轭酸有关。

在共轭酸中与离解氢相连的键极性越强, 氢越易离解, 键极性与键连原子的电荷密度有关。为方便起见, 称与离解氢相连的原子为前沿原子。

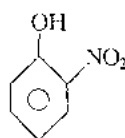
若指示剂的酸式、碱式分别用  $\text{HIn}$  和  $\text{In}^{\ominus}$  表示, 当  $\frac{[\text{In}^{\ominus}]}{[\text{HIn}]} \geq 10$  时, 看到的是  $\text{In}^{\ominus}$  的颜色; 当  $\frac{[\text{In}^{\ominus}]}{[\text{HIn}]} \leq 0.1$  时, 看到的是  $\text{HIn}$  的颜色。所以,  $\text{pH} = \text{p}K \pm 1$ , 就是指示剂的变色  $\text{pH}$  范围。

## 2) 指示剂变色的规律性

用 HMO 方法计算了如下 9 个分子:



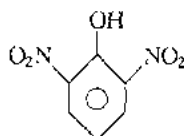
(I)



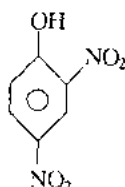
(II)



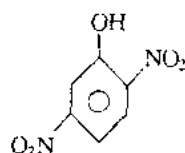
(III)



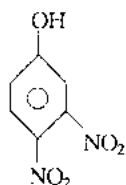
(IV)



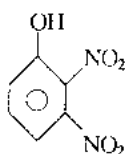
(V)



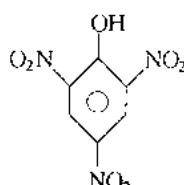
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

分子编号在括号中。各分子的共轭碱编号用其对应的共轭酸编号加下标  $B$ 。计算的指示剂各分子前沿原子的电荷密度  $Q$  列于表 10-20, 与查到的实验  $pK$  值相拟合, 有

$$pK = -366.32 + 194.60Q, \quad r = 0.9612 \quad (10-31)$$

其中,  $r$  是相关系数。

表 10-20 前沿原子的  $Q$  与实验  $pK$  值

分子编号	前沿原子电荷密度 $Q$	实验 $pK^*$ (25°, 离子强度为 0)
I	1.9249	8.30
III	1.9146	6.95
IV	1.9008	3.67
V	1.9038	4.07
VI	1.9132	5.18

$$* \quad pK(t) = pK(20^\circ\text{C}) - C \cdot A, \quad A = t - 20^\circ.$$

计算的共轭酸、共轭碱分子的  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$  以及由它们得到的  $\lambda_{\text{max}}$  分别列于表 10-21、表 10-22 中。将计算的  $Q$  代入式 (10-42) 可得计算的  $pK$  值, 从而得到计算的变色  $pH$  范围, 并与实验数据相比较(表 10-21)。

从表 10-21 可见, 硝基苯酚系列指示剂以酸式形式存在时, 其最大吸收峰波长范围是 249~312 nm, 由此可知, 这时指示剂的颜色应该都是无色的。当以碱式存在时, 由表 10-22 可见,  $\lambda_{\text{max}}$  范围是 419~485 nm, 相应的颜色应该是黄绿色到橙黄色。实验表明,

表 10-21 硝基苯酚系列指示剂共轭酸型的最大吸收波长和 pH 值

分子编号	$E_{\text{HOMO}}(\beta)$	$E_{\text{LUMO}}(\beta)$	$\Delta E(\beta)$	$Q$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	计算的 pK 值	计算变色 pH 范围	实验变色 pH 范围
I	0.7949	-0.3140	1.1089	1.9249	248	8.27	7.27~9.27	6.8~8.4
II	0.8014	-0.3393	1.1407	1.9124	302	5.83	4.86~6.83	5.0~7.0
III	0.8128	-0.3427	1.1555	1.9146	298	6.26	5.26~7.26	5.6~7.6
IV	0.8112	-0.2912	1.1024	1.9004	312	3.50	2.50~4.50	2.4~4.0
V	0.8210	-0.3393	1.1603	1.9038	297	4.16	3.16~5.16	2.8~4.4
VI	0.8035	-0.1872	0.9907	1.9132	278	5.98	4.98~6.98	4.0~5.4
VII	0.8152	-0.1899	1.0051	1.9154	274	6.42	5.42~7.42	4.3~6.3
VIII	0.8058	-0.1851	0.9909	1.9120	278	5.75	4.75~6.75	3.9~5.9
IX	0.8296	-0.2912	1.1208	1.8933	307	2.12	1.12~3.12	0.0~1.3

这类指示剂的碱式颜色都为黄色, 酸式的都为无色。因此计算结果和实验相符合。

表 10-22 硝基苯酚系列指示剂共轭碱型最大吸收波长

分子编号	$E_{\text{HOMO}}(\beta)$	$E_{\text{LUMO}}(\beta)$	$\Delta E(\beta)$	$\lambda/\text{nm}$
I <sub>B</sub>	0.2850	-0.3169	0.6019	458
II <sub>B</sub>	0.3562	-0.4299	0.7861	439
III <sub>B</sub>	0.3655	-0.4571	0.8226	419
IV <sub>B</sub>	0.4174	-0.2912	0.7086	485
V <sub>B</sub>	0.4205	-0.3405	0.7610	453
VI <sub>B</sub>	0.3563	-0.2366	0.5929	465
VII <sub>B</sub>	0.3656	-0.2425	0.6081	453
VIII <sub>B</sub>	0.3645	-0.2140	0.5785	475
IX <sub>B</sub>	0.4699	-0.2912	0.7611	452

用  $pK \sim Q$  关系式计算所得  $pK$  值及变色  $pH$  范围与实验结果基本一致。

综合上述, 物质的结构决定其性质, 结构变化引起了一系列宏观性质的变色。我们对硝基苯酚系列指示剂的研究正揭示了在不同  $pH$  值下指示剂变色的规律性。

#### 10.4.2 试剂反应性能的研究

这里以偶氮苯类、吡啶偶氮类、变色酸双偶氮腈、腈类试剂为例加以讨论。

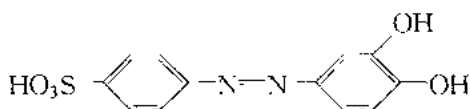
##### 1) 偶氮苯衍生物

Гень等<sup>①</sup>用 PPP、CNDO 和 MINDO 方法研究了偶氮苯及其

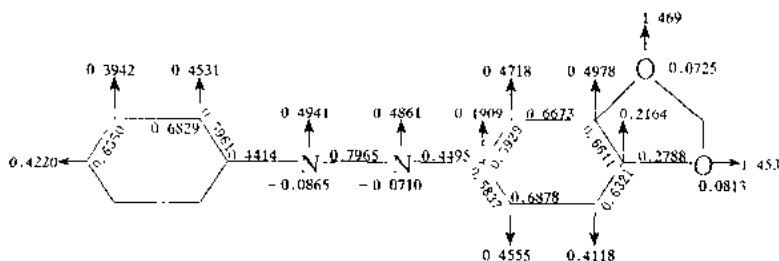
① Гень Л. И., И. Др. Оценка изменений контрастности реакций некоторых азосоединений квантовомеханическим расчетом их структурных характеристик. ЖАХ, 1982, 37: 987

衍生物分子的电荷分布、轨道能级等,讨论了这些化合物的最大吸收峰波长的变化。

童沈阳等<sup>①</sup>在用分光光度法测试 3,4-二羟基偶氮苯衍生物图谱的基础上,考虑分子



(DOABS)在不同 pH 情况下呈不同的结构形式,设计了 11 种可能的形式(因 $-\text{SO}_3\text{H}$ 不参加共轭,其影响可忽略),用 HMO 法计算了这些构型时轨道能级,求出  $\lambda_{\text{max}}$  波长,并与实验值相比较。其分子图如下:



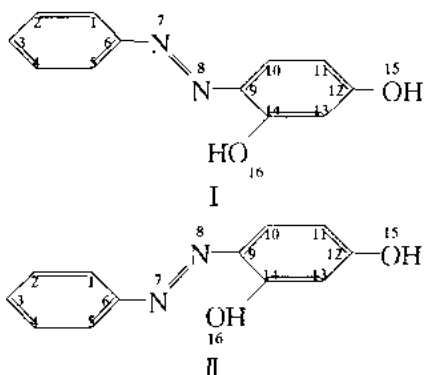
看出偶氮基的  $\beta$  氮原子上带有局部负电荷,于是容易结合质子。

在表面活性剂溴化十六烷基三甲胺(用  $\text{CT}^+$  表示)存在时,  $\text{CT}^+$  的端电荷与偶氮基的  $\beta$  氮原子接近产生微扰作用。设计了  $\text{CT}^+$  与 DOABS 相互作用的 7 种结构形式,选择了有关参数,计算的波长与实验值相符合。

## 2) 吡啶偶氮类

吡啶偶氮-间苯二酚(PAR)骨架原子编号见下图:

<sup>①</sup> 童沈阳等. 有机试剂结构与性质的研究. I. 分析化学, 1987, 15: 193



I、II 为 PAR 的两种构型。用原子轨道线性组合分子轨道法研究偶氮基和金属离子的配位表明,只能和一个氮原子进行配位,究竟与哪个氮原子配位,则视中心离子性质而定。

赖城明等<sup>①</sup>用 MINDO/3 法研究了 PAR 分子。结果指出,吡啶偶氮间苯二酚分子共平面,偶氮基与末端的吡啶环及间苯二酚环形成包含所有  $2p_z$  电子在内的  $\pi_{16}^{18}$  共轭体系。由 I、II 两种构型,才能与金属离子形成三合配位化合物。I 型的总能量比 II 型的低 0.3067 eV,说明前者较后者稳定。I 型的电离能为 7.6557 eV,II 型的为 7.4825 eV,说明后者较易电离。

计算表明, I 型中  $N_7$  原子上电荷密度较大,带负电; $N_8$  原子上电荷密度较小,带正电。而 II 型的  $N_7$ 、 $N_8$  均带负电, $N_7$  上的负电荷更多些。 $N_7$ 、 $N_8$  上的孤对电子是 HOMO 上的电子,是活泼电子。为了使孤对电子能够朝向金属离子以满足几何要求,与 Pd(II)、La(III) 配位分别为 I、II 型(图 10-21)。

由于反应是在溶液中进行,必须考虑溶剂化作用。根据 Klopman 理论,应用“轨道电负性”来衡量金属离子接受电子的能力。由于 La(III) 离子小,电价高,  $E_{LUMO}$  高,因而轨道电负性 ( $E_n^* = 6.3$  eV) 较高,是“硬”的亲电试剂,与 PAR 分子的  $E_{HOMO}$  的能级

<sup>①</sup> 赖城明等,有机试剂及其显色反应的理论研究. I. 分析化学, 1985, 13: 804

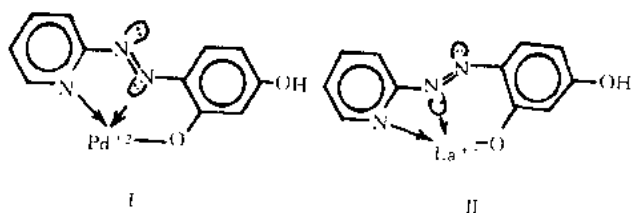


图 10-21 两种配合物的几何构型

差大,反应属于电荷控制反应,因而反应发生在电荷密度最大的  $N_7$  原子上,根据几何构型要求,应为 II 型(图 10-22)。而  $Pd(II)$  离子较大,电价较低,  $E_{LUMO}$  较低,轨道电负性为负值,为“软”亲电试剂,与 PAR 的  $E_{HOMO}$  相接近,应为轨道控制反应,这时需比较  $N_7$ 、 $N_8$  上 HOMO 系数平方的大小。计算给出这两个值相差不大,因而在轨道控制反应中,既可以配位在 I 型的  $N_7$  上,也可以配位在 II 型的  $N_8$  原子上。但 PAR 的 I 型比 II 型稳定,因而  $Pd(II)$  配位在 I 型的  $N_8$  上几率应更大些。

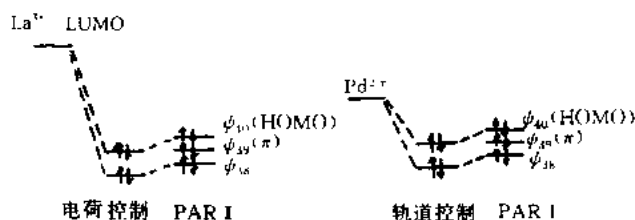


图 10-22 轨道相互作用

关于 PAR 及其  $La$ ,  $Pd$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  配合物的构型、光谱与 HMO 法计算结果已有讨论<sup>①</sup>。

### 3) 变色酸双偶氮胂及其与 $La(III)$ 配合物的光谱分析

卤素取代基不对称变色酸双偶氮胂是稀土元素光度分析中一类新型试剂。其骨架构型可视为处于同一平面形成共轭体系,假

① 周天泽等,研究试剂和螯合物化学结构的量子化学方法和原子模型方法,化学试剂,1984,6:327

设强酸性溶液中不对称变色酸双偶氮胂(BA)构型和原子编号如图 10-23 所示。

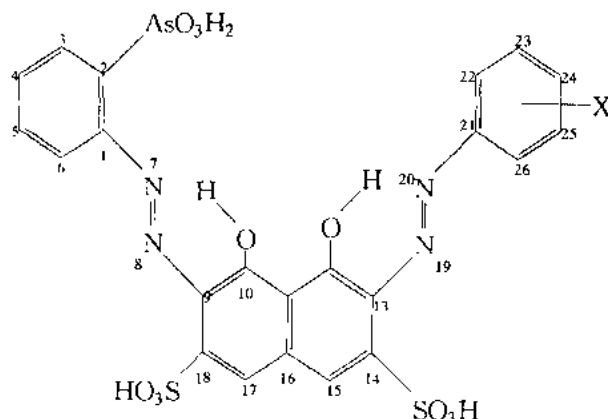


图 10-23 不对称变色酸双偶氮胂的构型和原子编号

图中 X 表示 F, Cl, Br, I。当它们在 24, 23, 22 号位取代后分别为  $BA_{pX}$ ,  $BA_{mX}$  和  $BA_{oX}$ 。由于  $SO_3H$  和  $AsO_3H_2$  基团未参加共轭, 计算中可忽略。

我们<sup>①</sup>用 HMO 法计算了卤素取代不对称变色酸双偶氮胂分了轨道能级和电荷密度等量子化学参数。 $E_{HOMO}$ 、 $E_{LUMO}$  和由它们的差值计算的最大吸收峰波长列于表 10-23, 拟合的  $\beta$  值为  $-3.363 \text{ eV}$ 。

关于不对称变色酸双偶氮胂分子与  $La(III)$  配合物的光谱分析, 首先考虑  $La(III)$  外层组态为  $6s^0 5d^0 4f^0$ , 在强酸性溶液中, 与 BA 作用时,  $La(III)$  可能采用  $f^2 d^3 sp^2$  不等性杂化, 8 个杂化轨道分为两组, 一组是两个  $fd$  杂化轨道, 其夹角  $180^\circ$ , 设它们在  $z$  方向; 另一组是 6 个  $fd^2 sp^2$  杂化轨道, 在  $xy$  平面, 夹角为  $60^\circ$ 。BA 与  $La(III)$  的配合物在强酸溶液中可近似认为在同一平面,  $La(III)$

① 陈琼, 罗明道, 蔡汝秀等. 卤素取代基不对称变色酸双偶氮胂前线轨道能级和电子光谱. 高等学校化学学报, 1985, 6: 493

的  $fd$  杂化轨道和 C, O, N 原子的  $p_z$  轨道平行, 参与共轭体系。根据此模型用 HMO 法计算此配合物  $\pi$  电子能级, 得到  $\lambda_{\max}$  为 651 nm, 实测值为 654 nm, 两者接近。

表 10-23  $\lambda_{\max}$  的计算值与实测值的比较

分子	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\lambda_{\max, \text{HMO}}/\text{nm}$	$\lambda_{\max, \text{实}}/\text{nm}$
BA	-6.5748	-4.2998	545.0	545
BA <sub>pF</sub>	-6.5611	-4.2988	548.0	
BA <sub>pCl</sub>	-6.5684	-4.2994	546.4	549
BA <sub>pBr</sub>	-6.5701	-4.2995	546.0	549
BA <sub>pI</sub>	-6.5742	-4.2998	545.1	551.5 ~ 553.5
BA <sub>mF</sub>	-6.5748	-4.2997	545.0	
BA <sub>mCl</sub>	-6.5748	-4.2998	545.0	544
BA <sub>mBr</sub>	-6.5748	-4.2998	545.0	543
BA <sub>mI</sub>	-6.5748	-4.2998	545.0	
BA <sub>oF</sub>	-6.5612	-4.2993	548.1	
BA <sub>oCl</sub>	-6.5685	-4.2996	546.5	
BA <sub>oBr</sub>	-6.5701	-4.2997	546.1	
BA <sub>oI</sub>	-6.5742	-4.2998	545.1	

#### 4) 变色酸双偶氮磷类化合物的光谱分析

变色酸双偶氮磷类显色剂是稀土光度分析一类重要试剂。周伟良等<sup>①</sup>用 HMO 法计算了这类试剂的对称( $s$  组)、间位( $m$  组)和对位( $p$  组)取代同系物。这里介绍  $p$  组化合物的结构与光谱。 $p$  组取代同系物由图 10-24 示之。

① 周伟良等, 光度分析显色试剂的量子化学研究. I. 分析化学, 1984, 12: 684

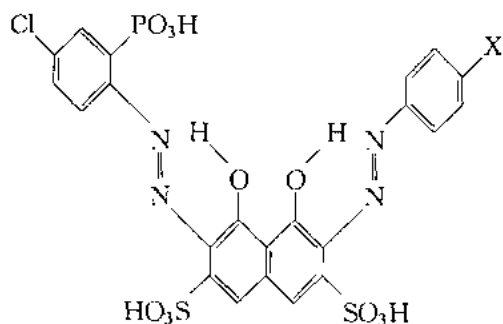
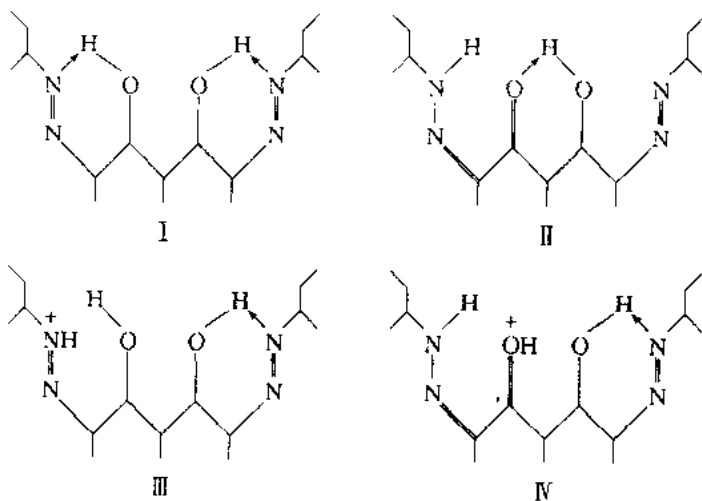


图 10-24 对位取代变色酸双偶氮磷类分子结构式

图中 X 分别为 Cl, Br,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{H}$ , OH,  $\text{SO}_3\text{H}$  等。

在不同酸度条件下, 变色酸双偶氮磷类试剂可能存在如下 4 种模式:



对位取代物按上述 4 种模式用 HMO 法计算的最大吸收波长与实验值都列入表 10-24 中。拟合的  $\beta$  值为  $-3.30 \text{ eV}$ 。

表 10-24		变色酸双偶氮麟类(p 组) 吸收光谱波长值			单位: nm	
取代基	$\lambda_{\max}$ , nm		$\lambda_{\max}$ , m		$\lambda_{\max}$ , nm	
	I		II		III	
	LUMO ↑ HOMO	NLUMO ↑ NHOMO	LUMO ↑ HOMO	NLUMO ↑ NHOMO	LUMO ↑ HOMO	NLUMO ↑ NHOMO
SO <sub>3</sub> H	549	402	622	304	684	465 616 433
Cl	550	402				
NO <sub>2</sub>	569	398	665	333	659	453 642 439
CH <sub>3</sub>	552	406	625	336	693	471 619 438
CHO	558	404	642	333	672	463 586 402



发态的电荷转移相互作用时,起着重要的作用。例如黄素单核苷酸(FMN)是一种氧化还原辅酶,它的  $E_{\text{HOMO}}$  为  $0.496\beta$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  为  $-0.343\beta$ , 是极好的电子接受体。当色氨酸与 FMN 相互作用时,电子容易从色氨酸的吲哚环向 FMN 的异咯嗪环移动,于是形成电荷迁移络合物。量子化学计算还表明这两者相互作用时,是以两个共轭平面平行接近的,因为图 10-26 粗线上各个相应原子的净电荷正好符号相反。

表 10-25 HMO 法计算的芳香氨基酸的前线轨道能级( $\beta$ )

化合物	色氨酸(吲哚)	酪氨酸(苯酚)	苯丙氨酸(甲基)	组氨酸(咪唑)
$E_{\text{HOMO}}$	0.53	0.79	0.91	0.66
$E_{\text{LUMO}}$	-0.86	-1.00	-0.99	-1.16

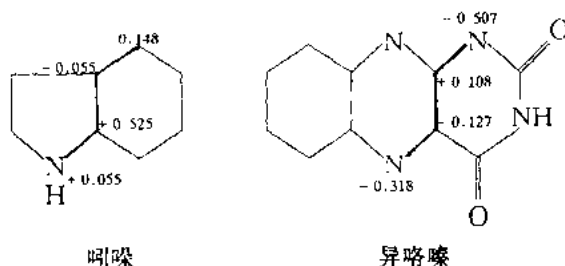


图 10-26 两者形成络合物时部分原子的净电荷

另外,烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD, 辅酶 I)与酶蛋白混合时,在 360 nm 附近出现具有极大吸收的宽吸收带。这条吸收带在了解辅酶和酶蛋白相互作用形式方面是非常重要的,许多学者进行了研究。Kosower 认为,这一吸收带可能是由酶蛋白和 NAD 之间电荷转移产生的。永田亲义认为 NAD 与酶蛋白的色氨酸形成了电荷转移络合物。关于这一点的证明,从实验上来说, NAD 与色氨酸混合时在 320 nm 附近出现新的吸收带,可以认为这是由于两者相互作用的结果,而其他氨基酸则完全看不到这种吸收带。

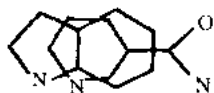


图 10-27 吲哚环和烟酰胺部分的堆积  
(两分子平面平行, 堆积距离 0.34 nm, 环平面平行上下重叠)

从理论计算来说, 他们设计了吡啶环和吲哚环的各种堆积方式, 其中最稳定的结构见图 10-27。用 PPP 法计算这种结构的能级, 推导出其吸收峰波长为 316.7 nm (注意: 在接近 293.6 nm 也有), 这和实验值相接近。这证明有力地支持了 Kosower 的设想。

### 10.5.2 蛋白质的半导体性

由于蛋白质中多肽链的  $C=O$  与  $N-H$  之间有少量的共轭现象, 所以  $\pi$  电子并不能沿着同一条多肽链的骨架运动。然而当相邻的多肽链以氢键相互连接时, 就能形成链与链之间的广泛共轭,  $\pi$  电子可以跨越链间运动(见图 10-28)。

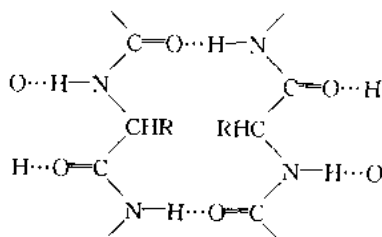


图 10-28 由链间氢键形成的共轭体系

关于蛋白质的能带结构, Evans 等用 HMO 法计算后指出, 全部电子能级组成为 3 个能带, 其中较低的 2 个能带是填满电子的满带; 最高一个带则是空带。每个带的宽度约为 0.25 eV, 而满带与空带间的所谓禁带宽度为 3.1~4.8 eV 之间。因此蛋白质在基态时应不导电, 受到激发后才导电, 所以蛋白质具有半导体性。

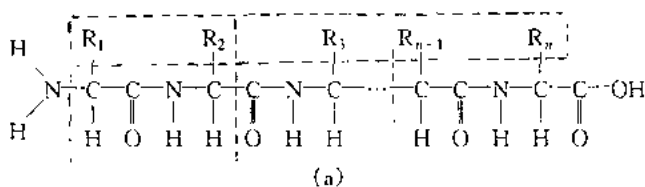
但是, 在 410 nm 附近没有见到蛋白质这一吸收带, 说明 Evans 计算结果与实验事实不一致。后来, 右卫门佐适当选择了 C, N, O 等的库仑积分和  $C-O$ 、 $C-N$  的交换积分, 计算带间隔约为

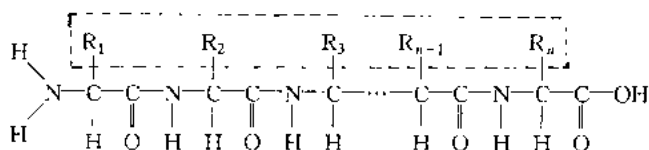
6 eV。其可靠性说明如下：类似肽结构的甲酰胺跃迁能量 7.21 eV (172 nm, 实验值), N-甲基甲酰胺是 6.29 eV (197 nm, 实验值)。因此和这些具有类似结构肽的重复组成多肽的带间隔, 认为大约在 7 eV 附近为宜。HMO 法得到的约为 6 eV 的带间隔, 大致是适当的值。另外, 有人在对肽的计算中考虑了电子间排斥作用, 用 ASMOSCF 法所得的结果与甲酰胺、N-甲基甲酰胺的实验值相一致。

值得说明的是, 用不同的量子化学计算方法和模型, 所得的结果会出现较大的差别。如聚甘氨酸( $\alpha$ -螺旋)的能带, 用 CNDO/2 法计算的最高占据带和最低空带的间隔是 16.7 eV (CNDO 法给出的激发能一般偏高), 而用 CNDO/2CO 法和 MINDO/2CO 法计算的二维模型网络的能带, 所得能带间距分别为 6.25 eV 和 3.428 eV。对于蛋白质, 如肌红蛋白等, 由实验知道, 它明显地具有半导性。这仍是值得探讨的重大课题。

### 10.5.3 蛋白质分子的计算

对蛋白质分子进行量子化学计算常采用以肽基和残基侧链为基本计算单元, 使对蛋白质分子的计算分解为各次单元的计算方案, 见下图(a)。计算时往往根据构象图选择代表点以减少工作量。例如, 计算木瓜酶时, 根据其构象图, 212 个肽基被分为 10 组, 每组选取一个代表点进行计算, 用同样方法处理残基侧链的计算。但该法不能反映各次单元构象的差异, 更不能反映蛋白质分子二级结构的整体效应。





(b)

关于蛋白质分子非肽分割的计算方案<sup>①</sup>(图(b)), 图中断键处均用 H 原子饱和。这种方案计算时考虑了主链上的所有原子, 它自然包含了比肽分割法较多的信息, 能反映蛋白质二级结构对主链原子中电荷分布的影响。侧链构象可以残基为单位计算加以补充, 这样能反映最近邻肽基对侧链的影响, 结果比图(a)方案好。他们用 CNDO/2 法(按非肽分割方案)计算了胰岛素分子, 并将计算结果与肽分割方案的进行比较。

对于蛋白质分子表面静电势也进行了研究, 聚 L-丙氨酸多肽、木瓜蛋白酶和胰岛素(猪)的分子静电势已有报道。

## 10.6 药物分子的电子结构与活性

量子化学计算出来的药物分子的轨道能级、净电荷、键级等参数, 与分子性质有密切联系<sup>②③</sup>, 可以用以解释药物与受体(蛋白质、核酸等)间的相互作用, 以及药物的作用机理, 阐明有关结构与生物活性间的关系。

### 10.6.1 分子构象与相互作用

核酸、蛋白质等受体分子有一定的构象, 当药物分子的构象与

① 邵俊, 吴吉安等. 胰岛素分子主链构象的 CNDO/2 计算和比较. 高等学校化学学报, 1989, 10: 212

② 嵇汝运. 量子化学——药物研究的有力工具. 化学通报, 1984, (4): 19

③ (英)理查兹 W G 著. 量子药理学. 北京: 科学出版社, 1981

受体分子构象相适应时, 药物分子才易与受体分子结合而产生作用。例如药物青霉素 (I) 产生药理作用, 是由于抑制细菌制造细胞壁, 后者由一些多糖链和多肽链交织而成。在交织过程中, 一条多个 D-构型丙氨酸组成的肽链加到一条由几个甘氨酸组成的肽链, 这反应由转肽酶和羧肽酶所催化。丙氨酸肽链先与酶上相应基团 (即受体) 结合, 然后经催化缩合。从图 10-29 看到, 青霉素 (I) (包括半合成青霉素) 的构象 (I<sub>a</sub>) 刚好与 D-丙氨酰 D-丙氨酸 (II) 的构象 (II<sub>a</sub>) 相似, 因此也与酶上受体结合, 这样就占去了丙氨酸肽链的结合位置, 阻碍其与甘氨酸链缩合, 使保护细胞的壁不能完整组成, 就危及细菌的生长了。可见构象与药物的效用有关。

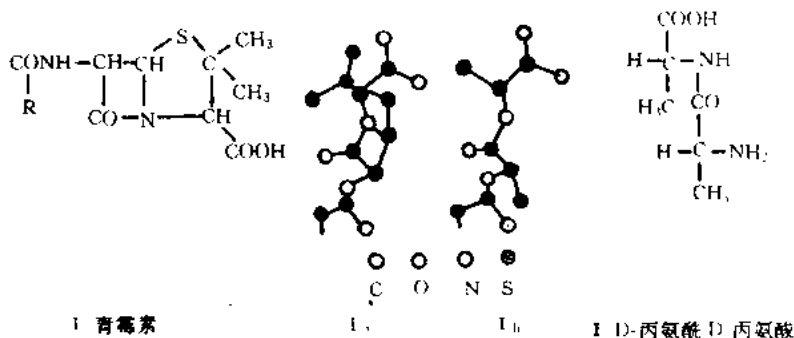


图 10-29 分子构象

由于药物分子的不同构象具有不同的能量, 所以可以通过量子化学计算分子的能量来推测药物分子的构象。能量较低的构象比能量高的构象更为稳定, 高能量的构象可能自动转化为低能量的构象。同样, 与药物相作用的受体大分子, 也稳定在低能量的构象, 但大分子化合物的结构更为复杂, 有时几个不同构象的能量都较低, 并且互变的能垒也不大, 几种构象就可并存, 大分子也易于变形。药物或内源活性物质与这大分子的不同构象作用, 分别产生不同的效应。这样, 药理上出现一种受体分有几种亚型。另一

方面,在体内当药物接近受体时,也可能受到后者的引发而使构象变化,由最低能量的构象转变为能量稍高的构象,然后两者结合,因此在能量较低的一些构象中,在具有相似药理效应的不同药物中寻求共同的构象,这种构象可能是与受体相结合的构象,称为药效构象。采用这种方法,曾发现许多不同类型药物的一些基团有着相近的空间排列,这与这些基团和受体结合有关。

实际上,药物分子的构象有前体、中间代谢物和最终代谢物的构象。它与受体作用,往往可能是其最终代谢物或代谢中间物,甚至是跟体内其他分子的配合物,还有溶剂化的影响等。因此,这一方面的计算还有待进一步的发展和完善。

### 10.6.2 电荷密度

电荷分布与药物的性质密切相关。药物分子内的电荷分布可指示其作用点。电荷密度较高的部位,可能与受体的正电部位结合;而电荷密度较低的部位,可能与受体的负电部位作用。例如:吴吉安等用 EHMO 法计算了抗疟新药菁蒿素及其衍生物的电荷密度。图 10-30 示出菁蒿素分子的电荷分布。由图看出,  $C_{12}$  在环

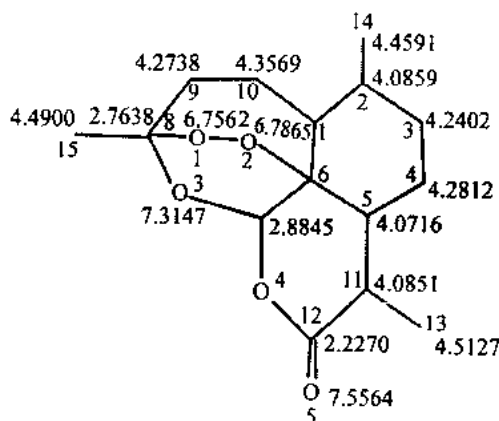


图 10-30 菁蒿素分子的电荷分布

上具有最小的电荷密度,为 2.2270,因此理论推测  $C_{12}$  应为亲核试剂进攻的部位。菁蒿素在碳酸钾-甲醇溶液中室温放置 1 h 可得针状结晶,其反应历程表明  $OH^-$  进攻的部位在  $C_{12}$ 。而亲电试剂作用部位首先是过氧键,因过氧桥上的两个氧原子电荷密度之和超过 13.5,经分析反应历程表明,  $H^+$  作用于过氧键。

分子中加入一个取代基,会使原有的电荷分布改变,从而改变化合物的反应性。如色胺的苯环上引进羟基取代,成为 5-羟色胺或 6-羟色胺,分子内的电荷密度也随着发生改变,因而可以判断色胺与羟色胺的性质不同,与受体的相互作用也不同。

为了能比较单个原子的电荷密度,更好地反映药物分子和受体分子的作用部位,陈凯先等用从头计算法和分子静电势法计算了组胺及 2-甲基组胺和 4-甲基组胺的静电势(图 10-31)。

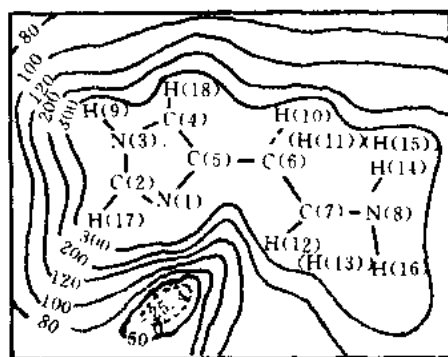
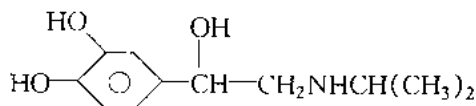


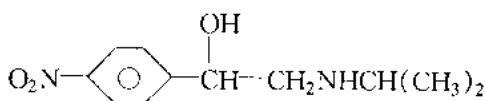
图 10-31 组氨(阳离子)静电势图(咪唑环平面( $yz$  平面)内)

从图 10-31 可见,除 1 号 N 原子附近以外,分子的其余部分均被正电势的套所包围。表明在距受体较远时,组胺阳离子就整体而言,是一个带正电的实体,由此可以推测其受体应带一定的负电荷。当它们由于静电吸引而接近时,组胺的分子静电势特征的细节,就将被受体进一步感知和辨认。组胺的 1 号氮原子附近的负区域对于  $H_2$  受体活性可能具有影响。

取代基不同也较大程度地影响分子静电势图。如下图给出异丙肾上腺素(兴奋剂)和硝苯心定(拮抗剂)两者的结构差异。前者的3个氧原子的  $V(r)$  都是负值, 苯环也是负值, 因此对苯环的亲电进攻是有利的。而后者由于硝基的吸电子作用, 使苯环带有正电势, 对苯环的亲电进攻自属不利。



异丙肾上腺素



硝苯心定

石房哈毒素(STX)是已知毒性最强的海生物神经毒素之一。其结构示意图如图 10-32 所示。陈常英等用 INDO 法对 10 个 STX 衍生物分子进行了计算<sup>①</sup>, 应用 DPCILO 法对基团进行构象优化, 利用 INDO 波函数计算分子静电势。静电势图表明两个胍基附近存在强正电势场, 它们与受体相互作用时, 主要是接受电子; 而 O(20), N(19), O(17) 区域是重要的供电子部位, 这个区域电子密度越大, 毒性越强。当在 N(19) 上引入  $\text{SO}_3^-$  基时, 使得 O(20), N(19), O(17) 区域的电子密度减少, 毒性降低。

有些配合物可作为抗癌药物, 如顺式二氯二氨合铂等。唐雯霞等<sup>②</sup>用 CNDO/2 法对 6 种顺-[Pt(am)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 型配合进行了计算, 其主要结果是: 顺-[Pt(am)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] 型配合物的抑制肿瘤剂量  $\text{ID}_{90}$  与

① 陈常英等 石房蛤毒素(STX)衍生物的电子结构与毒性—结构关系的研究. 化学学报, 1994, 52: 441

② 唐雯霞等. Relation between the electronic configuration of some cis-[Pt(am)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-type platinum Compounds and their antitumor activity 分子科学与化学研究, 1985, (5): 167

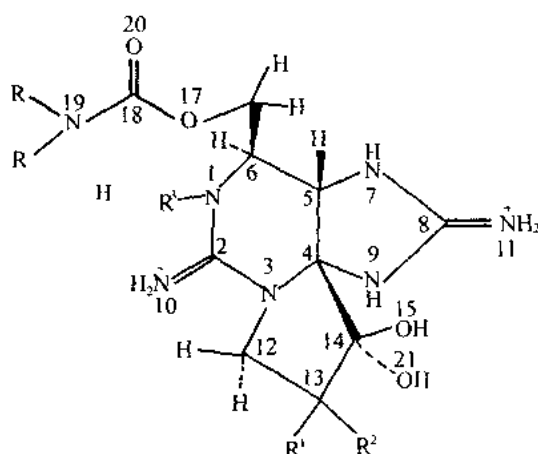


图 10-32 STX 的结构示意图

中心 Pt 原子所带电荷的关系为:Pt 上正电荷越高,  $LD_{50}$  值越小, 配合物活性越高; 这类配合物的半致死量随着氯原子的负电荷越大配合物毒性越小; 当 Pt—Cl 和 Pt—N 键的重叠集居的差值越小, 有利于配合物半致死量增加, 毒性降低。

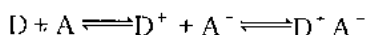
翟锦库等<sup>①</sup>用 X 射线衍射测定了显脉香茶菜素晶体结构, 结构表明分子中含有部分共轭的  $\alpha$ -亚甲基环戊酮的五元环, 该五元环具有较大的内应力, 是一个抗癌活性区。由 MNDO 法计算可知, 抗癌活性区的 LUMO 是  $\pi$ -MO, 能级较高, 容易接受电子参与反应, 因此, 该分子是亲电型的。

### 10.6.3 电荷转移

大多数药物和受体结合是可逆的, 也就是说, 不是通过产生共价键的途径。然而, 偶极矩间结合或范德华引力的作用都较弱, 通

<sup>①</sup> 翟锦库等, 显脉香茶菜素的晶体结构及其抗癌活性区的电子结构研究, 化学学报, 1993, 51:854

过这类作用还不够使药物结合在受体上。如果一个分子(D)是电子给予体,将一个电子转移至受体分子(A),然后两者结合起来,生成“电荷转移复合物”,这种结合力较强,足以产生吸收光谱。电荷转移是生物体系的重要作用方式之一。



形成复合物的键的键能较低,一般在  $4.1 \sim 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。键长约为  $0.3 \sim 0.34 \text{ nm}$ 。电荷转移应发生在电子易于流动的体系,给予的电子一般自 HOMO 跃迁,而接受的电子一般安放在 LUMO 上。由量子化学计算所得的  $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$ ,可以估计发生电荷转移的难易。这里以非甾体抗炎药物为例来说明“电荷转移”与生物活性的关系。

非甾体抗炎药物的抗炎作用是由于能阻断环氧合酶的活性,从而抑制前列腺素的合成。这里只介绍苯甲酸、水杨酸这类抗炎药物的电荷转移与生物活性的关系。有人<sup>①</sup>用从头计算法计算了水杨酸和苯甲酸 17 个衍生物分子  $E_{\text{HOMO}, \pi}$ 、 $E_{\text{LUMO}, \pi}$ ,列于表 10-26。若将表 10-26 的  $E_{\text{HOMO}, \pi}$  与生物活性  $\text{pIC}_{50}$  拟合有如下线性关系:

$$\text{pIC}_{50} = 0.0433 E_{\text{HOMO}, \pi} + 13.6 \quad (10-32)$$

相关系数  $r = 0.66$ 。由于水杨酸的偏差较大,若不考虑它,相关系数提高至 0.77。由式(10-32)  $E_{\text{HOMO}, \pi}$  越高,生物活性越强。初步考虑药物分子与受体间有电荷转移复合物形成的可能性,即药物分子的电子转移至受体的空轨道。后又发现化合物的  $E_{\text{LUMO}, \pi}$  也与生物活性有关,且生物活性对 17 个化合物的  $\Delta E (= E_{\text{HOMO}, \pi} - E_{\text{LUMO}, \pi})$  有更好的相关性。

$$\text{pIC}_{50} = 0.0377 \Delta E + 13.5 \quad (10-33)$$

相关系数  $r = 0.86$ 。若不考虑水杨酸,相关系数提高至 0.92。由

① 张其楷, 药物设计的基本原理, 中国医药科技出版社, 1990

表 10-26 水杨酸、苯甲酸衍生物的  $E_{\text{HOMO}, \pi}$  与生物活性<sup>\*</sup>

取代基	$-E_{\text{HOMO}, \pi}$ /4,184 kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{LUMO}, \pi}$ /4,184 kJ·mol <sup>-1</sup>	pIC <sub>50</sub>	取代基	$-E_{\text{HOMO}, \pi}$ /4,184 kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{LUMO}, \pi}$ /4,184 kJ·mol <sup>-1</sup>	pIC <sub>50</sub>
水杨酸				水杨酸			
3-OH	223.0	26.44	4.43	3-Cl	234.5	20.91	3.89
4-OH	235.0	34.66	3.02	4-Cl	242.5	20.72	3.31
5-OH	218.1	25.33	4.61	5-Cl	232.7	20.09	4.06
5-Me	223.7	33.06	3.12	苯甲酸			
3-IPR	223.0	34.49	3.92	3,5-dOH	230.9	29.42	3.61
4-IPR	227.5	37.12	3.29	3-IPR	238.8	40.48	3.01
5-IPR	220.4	34.43	4.12	4-IPR	241.5	43.18	2.93
H	223.2	29.87	3.33	4-NPR	243.6	43.52	2.98
3-F	238.2	19.99	3.82				
5-F	236.0	18.66	3.82				

\* IPR: 异丙基, NPR: 正丙基。实验标本为药物对巨噬细胞(由幼雄小白鼠腹膜分离而得)前列腺素形成的抑制作用; pIC<sub>50</sub> 为抑制 50% 所需药物摩尔浓度的负对数

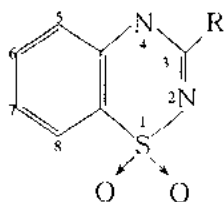
式(10-33),  $\Delta E$  越小, 生物活性越大。这可以认为协同地进行双向电荷转移。即药物分子的  $\pi$ -HOMO 的电子转移至受体的 LUMO, 而受体分子的 HOMO 的电子转移至药物的  $\pi$ -LUMO。

#### 10.6.4 其他量化参数对生物活性的影响

超离域度也是一个研究药物分子与受体作用的有效参数。例如: 神经毒杀剂对-硝基苯氧基二乙基磷酸衍生物的超离域度与对胆碱酯酶的抑制和杀虫作用的关系<sup>①</sup>, 表明 P 原子位置的亲核超离域度  $S_p^N$  的大小和杀虫作用的大小大致是平行的。Wohl 研究了一些具有抗高血压作用的苯并噻二嗪类化合物, 将计算得到的亲核超离域度、 $E_{\text{HOMO}}$  等与激动剂的药理效价 PA 进行多元回归, 得

$$\text{PA} = 64.12 - 15.6 E_{\text{HOMO}} + 55.095 S_5^N + 115.78 S_6^N + 5.169 q(3R) \quad (10-34)$$

PA 与药物-受体的离解常数有关;  $q(3R)$  是指下图 3 号位 R 取代基中原子上电荷的总和;  $S_5^N$ 、 $S_6^N$  是指 5、6 号 C 原子亲核超离域度。PA 与  $S_r^N$ ,  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $q(3R)$  间有满意的相关性。



苯并噻二嗪

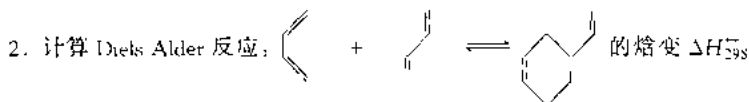
#### 习 题

1. 典型键能为(单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

C—H (414.2)      C—C (347.3)      C=C (610.9)

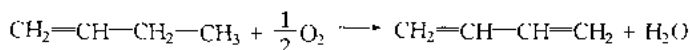
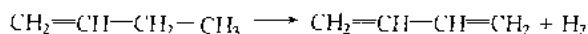
① 永田亲义著, 陶宗晋等译, 量子生物学入门, 上海: 上海科学技术出版社, 1979

由 6 个 H 和 6 个 C 原子构成苯的生成热为  $5535.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用这些数据近似计算苯的“实验”离域能, 首先忽略应变能校正, 而后计入它来计算。



(气相)。

3. 由丁烯催化反应制顺丁橡胶单体丁二烯有两种工艺路线:



试比较它们的吸热情况, 并说明采取丁烯氧化脱氢工艺从热力学原理看比较有利。

4. 由下列给出的焓、熵值, 计算以下假设的气相平衡的平衡位置:



$$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 50 \quad 82.93 \quad 17.95$$

$$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 319.74 \quad 296.20 \quad 352.42$$

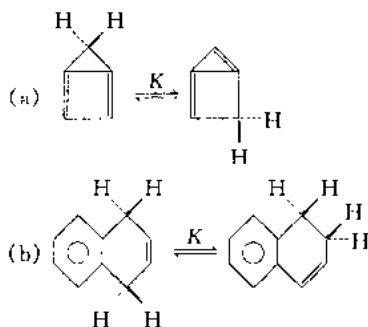
$$\Delta G_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 122.30 \quad 129.66 \quad 121.13$$

5. 把下列烃类由极谱测得氧化电势和还原电势互相作图:

化合物	$E_{1/2}^{\text{氧化}}/\text{V}$	$E_{1/2}^{\text{还原}}/\text{V}$	化合物	$E_{1/2}^{\text{氧化}}/\text{V}$	$E_{1/2}^{\text{还原}}/\text{V}$
丁烯	0.54	-1.14	1,2;5,6-二苯并蒽	1.00	-1.56
1,2-苯并蒽	0.76	-1.36	菲	1.23	-1.90
蒽	0.84	-1.46	萤蒽	1.18	-1.35
蒽	0.86	-1.61	蒽	1.31	-1.98
1,2-苯并蒽	0.92	-1.53	联苯	1.48	-2.08

讨论优良回归的理由, 并解释在一个例子中所观察到的偏离。

6. 质子移位平衡(a)和(b)如下:



请判断哪一端占优势？

7. 葱、菲的哪一个中心将在亲电取代时优先被进攻？
8. 应用相关图说明为什么甲基正离子  $\text{CH}_3^+$  (几乎) 是平面的, 而甲基负离子  $\text{CH}_3^-$  是四面体型的。
9. 请指出  $\text{H}^+$  向丙烯进攻时, 发生在哪个碳原子上, 请用分子轨道理论加以说明。
10. 请举例说明药物分子的电荷分布与性质的密切关系。

## 第 11 章 配位场理论

配位场理论是一种把晶体场理论和分子轨道理论结合起来的理论。它有效地得到配位化合物分子的能级和波函数,阐明了这类化合物的性质。

### 11.1 三维旋转群的不可约表示

在讨论原子结构时,得到了  $s, p, d, f$  等函数,它们构成了三维旋转群的不可约表示。这些不可约表示用  $l$  作标记,  $l=0, s$  是基函数,维数为 1;  $l=1, p$  是基函数,维数为 3;  $l=2, d$  是基函数,维数为 5 等等。要得到这些表示的特征标,只需注意绕任何一轴(通过原点)转动  $\varphi$  角,和绕  $z$  轴转动  $\varphi$  角同属一类,因为这些轴通过转动都能互相达到。因此只要讨论绕  $z$  轴的转动,就能得到群的特征标。例如求  $l=1$  表示的特征标,注意到

$$p_1 \sim e^{i\varphi_0}, p_0 \sim 1, p_{-1} \sim e^{-i\varphi_0}$$

绕  $z$  轴转动  $\varphi_0$

$$C(\varphi_0) \begin{pmatrix} p_1 \\ p_0 \\ p_{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi_0} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\varphi_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_0 \\ p_{-1} \end{pmatrix}$$

因此  $C(\varphi_0)$  的特征标为

$$\chi_1(\varphi_0) = 1 + e^{i\varphi_0} + e^{-i\varphi_0} = 1 + 2\cos \varphi_0$$

仿此,  $l$  表示的特征标为

$$\chi_l(\varphi) = 1 + 2\cos \varphi + 2\cos 2\varphi + \cdots + 2\cos l\varphi$$

$$= \sin \frac{2l+1}{2} \varphi / \sin \frac{\varphi}{2} \quad (11-1)$$

当一个表示的基函数为  $f_1(l_1), f_2(l_1), \dots, f_{2l_1+1}(l_1)$ , 维数为  $2l_1+1$ ; 另一个表示的基函数为  $g_1(l_2), g_2(l_2), \dots, g_{2l_2+1}(l_2)$ , 维数为  $2l_2+1$ , 相乘得

$$\{f_i(l_1)g_k(l_2); i=1, 2, \dots, l_1; k=1, 2, \dots, l_2\}$$

它们仍然组成群  $G$  的表示, 一般是可约的, 向不可约表示分解为

$$\begin{aligned} \chi_{l_1}(\varphi)\chi_{l_2}(\varphi) &= (e^{il_1\varphi} + e^{i(l_1-1)\varphi} + \dots + e^{-il_1\varphi}) \\ &\quad \cdot (e^{il_2\varphi} + e^{i(l_2-1)\varphi} + \dots + e^{-il_2\varphi}) \\ &= \chi_{l_1+l_2}(\varphi) + \chi_{l_1+l_2-1}(\varphi) + \dots + \chi_{|l_1-l_2|}(\varphi) \end{aligned} \quad (11-2)$$

这就是旋转群表示的分解公式, 两个不可约表示  $l_1$  和  $l_2$  相乘得到的不可约表示为

$$l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$$

这和前述的角动量加和规则相同。例如:  $l_1=l_2=1$ ,

$$\chi_1(\varphi)\chi_1(\varphi) = \chi_2(\varphi) + \chi_1(\varphi) + \chi_0(\varphi)$$

## 11.2 谱项波函数和能量

### 11.2.1 谱项

我们知道, 耦合角动量  $L=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ , 分别依次用  $S, P, D, F, G, \dots$  来表示, 电子自旋态要受到 Pauli 原理的限制, 常将许可的自旋多重度  $2s+1$  写在  $L$  的左上角, 即构成谱项:

$$^{2s+1}L$$

例如:  $p^1$  组态,  $p$  轨道上只有 1 个电子, 因此只有 1 个谱项  $^2P$ 。由于 1 个电可以纳入 3 个  $p$  轨道中的任何一个, 自旋可为  $\pm 1/2$ , 所以有 6 个状态, 即  $(1^+), (0^+), (-1^+), (1^-), (0^-)$  和  $(-1^-)$ 。上标  $+$ 、 $-$  分别表示自旋为  $+1/2, -1/2$ 。表 11-1、11-2 中列出了  $p^n, d^n$  组态的谱项。

表 11-1

 $p^n$  组态的谱项

$p^n$	谱 项
$p^1, p^5$	$^2P$
$p^2, p^4$	$^1D, ^3P, ^1S$
$p^3$	$^3D, ^3P, ^1S$
$p^6$	$^1S$

表 11-2

 $d^n$  组态的谱项

$d^n$	谱 项
$d^1$	$D^2$
$d^2, d^8$	$^1F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3, d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^3P$
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^1F, ^3D, ^3P, ^1P$ $^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
$d^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^4I$ $^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$

## 11.2.2 谱项波函数

对于一个谱项 $^{2s+1}L$ , 它有确定的能量  $E(n, L, S)$ , 有确定的轨道角动量, 也有确定的自旋角动量。这个谱项的能级是简并的, 总共有  $(2L+1)(2S+1)$  个波函数。对于每一个波函数, 代表一种运动状态, 除了上述 3 个物理量确定外, 轨道角动量和自旋角动量在  $z$  轴的分向量也是确定的, 也就是:

$$\psi(L, M_L, S, M_S) \quad (M_L = L, L-1, \dots, -L; M_S = S, S-1, \dots, -S)$$

如何把这些波函数写作单电子波函数的组合, 常用的办法就是利用下降算符。例如  $d^2$  组态, 谱项为  $^1G, ^3F, ^1D, ^3P$  和  $^1S$ 。对于  $^1G, L=4, S=0, M_S=0$ , 而  $M_L=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ , 共 9 个分量, 而  $\psi(4, 4, 0, 0)$  的波函数只有一个, 即

$$\phi(4,4,0,0) = \Phi(2^+, 2^-) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(2^+) & \varphi_1(2^-) \\ \varphi_2(2^+) & \varphi_2(2^-) \end{vmatrix} \quad (11-3)$$

式中  $\varphi_1(2^+)$  表示第 1 个电子在状态  $2^+$ ,  $\varphi_2(2^+)$  表示第 2 个电子在状态  $2^+$ , 余类推。将降算符  $\eta (= \hat{M}_x - i\hat{M}_y)$  作用于上式两端, 分别有

$$\begin{aligned} \eta\phi(4,4,0,0) &= \hbar\sqrt{(4-4+1)(4+4)}\phi(4,3,0,0) \\ &= 2\sqrt{2}\hbar\phi(4,3,0,0) \\ \eta\Phi(2^+, 2^-) &= \hbar\sqrt{(2-2+1)(2+2)}\Phi(1^+, 2^-) \\ &\quad + \hbar\sqrt{(2-2+1)(2+2)}\Phi(2^+, 1^-) \\ &= 2\hbar[\Phi(1^+, 2^-) + \Phi(2^+, 1^-)] \end{aligned}$$

于是得到

$$\phi(4,3,0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi(1^+, 2^-) + \Phi(2^+, 1^-)] \quad (11-4)$$

式中  $\Phi(1^+, 2^-)$ ,  $\Phi(2^+, 1^-)$  可用行列式形式表示, 且

$$\Phi(1^+, 2^-) = -\Phi(2^-, 1^+)$$

当  $S > 0$  时, 还需用到自旋角动量的升、降算符。可以证明:

$$\begin{aligned} (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)\psi(L, M_L, S, M_S) \\ &= \hbar\sqrt{(S+M_S+1)(S-M_S)}\psi(L, M_L, S, M_S+1) \\ (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)\psi(L, M_L, S, M_S) \\ &= \hbar\sqrt{(S-M_S+1)(S+M_S)}\psi(L, M_L, S, M_S-1) \end{aligned} \quad (11-5)$$

### 11.2.3 谱项的能量

若一个组态分解得到的谱项都只出现一次, 如  $d^2$  组态分解出来的谱项有  ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P$  和  ${}^1S$ , 它们共有 45 个态, 所解的久期行列式是  $45 \times 45$ , 有 2025 个元素, 但是利用波函数是三维旋转群不可约表示基底的性质, 不等于零的矩阵元是很少的。由群表示理论可知, 属于不同不可约表示的基正交, 属于相同不可约表示不同行

的基也正交。属于相同不可约表示、相同行的基的积分值不为 0，且与行无关。即

$$\langle \phi_1 | \hat{H}' | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H}' | \phi_2 \rangle = \cdots = \langle \phi_l | \hat{H}' | \phi_l \rangle \quad (11-6)$$

$l$  为第  $j$  个不可约表示的维数。 $\hat{H}'$  是微扰算符。

当给定组态的各谱项不重复出现时，久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta E & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H_{22} - \Delta E & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & H_{ll} - \Delta E \end{vmatrix} = 0 \quad (11-7)$$

已经全部对角化了。因此某谱项的能量为

$$\Delta E(j) = \langle \phi^{(j)} | \hat{H}' | \phi^{(j)} \rangle \quad (11-8)$$

同一谱项的各个态，其矩阵元相同，所以它们在微扰作用时有相同的能量改变；属于不同谱项的态，能量的改变一般是不同的。

若现在  $\hat{H}'$  是电子相互间的排斥能  $\sum_{i < j} (e^2/r_{ij})$ ，例如： $d^2$  组态， ${}^1G$  谱项的微扰能为

$$\Delta E({}^1G) = \langle \phi(4,4,0,0) | \hat{H}' | \phi(4,4,0,0) \rangle$$

若某组态分解谱项时有重复出现，如  $d^3$  的谱项有  ${}^2H, {}^2G, {}^4F, {}^3F, {}^3D, {}^2D, {}^1P$  和  ${}^2P$ ，其中有 2 个  ${}^2D$ ，用  ${}^2D(a)$  和  ${}^2D(b)$  区别。由于它们属于相同不可约表示，两组属于同一行的波函数间的积分不为 0，因此出现  $2 \times 2$  的行列式：

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_1^{(a)} | \hat{H}' | \phi_1^{(a)} \rangle - \Delta E & \langle \phi_1^{(a)} | \hat{H}' | \phi_1^{(b)} \rangle \\ \langle \phi_1^{(b)} | \hat{H}' | \phi_1^{(a)} \rangle & \langle \phi_1^{(b)} | \hat{H}' | \phi_1^{(b)} \rangle - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

由于  $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ ， $M_S = 1/2$  和  $-1/2$ ，所以这样的子行列式在久期方程中重复出现  $(2L+1)(2S+1) = 10$  次，当然只要解一个就够了。

一般地说，若某一谱项  $K$  次出现，则子行列式为  $k$  维，解出  $k$  个根，即原谱项能级在微扰作用下分裂成  $k$  个能级，每一个能级都是  $(2L+1)(2S+1)$  重简并的。

求谱项能量要计算积分

$$\langle \psi | H' | \psi \rangle = \sum_{i < j} \langle \psi | \frac{e^2}{r_{ij}} | \psi \rangle$$

由于  $\psi$  是单电子波函数组成的行列式之和, 上式右端展开, 得到典型的积分项为

$$\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_c(1)\varphi_d(2) \rangle$$

$\varphi_a$  和  $\varphi_b$  是第 1 个电子坐标的函数,  $\varphi_c$  和  $\varphi_d$  是第 2 个电子坐标的函数。1/ $r_{12}$  的展开形式前已所述, 于是上述积分为

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) | \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{e^2 4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2) | \varphi_c(1)\varphi_d(2) \rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \langle R_{n_a l_a} \cdot R_{n_b l_b} | \frac{e^2 r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} | R_{n_c l_c} \cdot R_{n_d l_d} \rangle \\ & \cdot \langle Y_{l_a}^{m_a}(1) \cdot Y_{l_b}^{m_b}(2) | \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k Y_k^q(1) Y_k^{q*}(2) | Y_{l_c}^{m_c}(1) Y_{l_d}^{m_d}(2) \rangle \\ & \cdot \delta(m_a^c, m_a^c) \delta(m_b^d, m_b^d) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} R^k(abcd) A^k \delta(m_a^c, m_c^c) \delta(m_b^d, m_d^d) \end{aligned} \quad (11-9)$$

其中

$$\begin{aligned} R^k(abcd) &= \langle R_{n_a l_a} R_{n_b l_b} | \frac{e^2 r_{<}^k}{r_{>^{k+1}}} | R_{n_c l_c} R_{n_d l_d} \rangle \\ A^k &= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle Y_{l_a}^{m_a} | Y_k^q | Y_{l_c}^{m_c} \rangle \langle Y_{l_b}^{m_b} | Y_k^{q*} | Y_{l_d}^{m_d} \rangle \end{aligned} \quad (11-10)$$

对  $\varphi$  积分,  $A^k$  不等于零的条件为  $q = m_a - m_c = m_d - m_b$ , 即

$$m_a + m_b = m_c + m_d$$

对  $\varphi$  积分, 且令

$$C^k(lm, l' m') = \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \langle \Theta_l^m | \Theta_k^{m-m'} | \Theta_{l'}^{m'} \rangle$$

则

$$A^k = C^k(l_a m_a, l_c m_c) \cdot C^k(l_d m_d, l_b m_b) \delta(m_a + m_b, m_c + m_d)$$

综合上述结果,式(11-9)变为

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a \varphi_b | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_c \varphi_d \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} R^k(abcd) C^k(l_a m_a, l_c m_c) C^k(l_d m_d, l_b m_b) \\ \cdot \delta(m_a + m_b, m_c + m_d) \delta(m_a^z m_c^z) \delta(m_b^z m_d^z) \end{aligned} \quad (11-11)$$

上述积分只有在  $k=|l+l'|, |l+l'-1|, \dots, |l-l'|$ , 并保证积分函数为偶函数, 即  $k+l+l'$  为偶数时,  $C^k(lm, l'm') \neq 0$ 。

例如: 对于  $d^2$  组态,  $k$  只能等于 4, 3, 2, 1 和 0, 而  $k=3, 1$  时积分函数为奇函数,  $C^k(2m, 2m')$  也等于 0。只有  $k=4, 2, 0$  时,  $C^k(lm, l'm')$  不为 0, 其值可查表。表 11-3 列出了  $s, p, d$  电子组态的  $C^k$  值。

此外, 由  $C^k(lm, l'm')$  定义可知

$$C^k(l'm', lm) = (-1)^{m-m'} C^k(lm, l'm') \quad (11-12)$$

例如: 计算  $d^2$  中  ${}^3F$  谱项的能量  $E({}^3F)$ ,

$$\begin{aligned} E({}^3F) &= \langle \Phi(2^+, 1^+) | \frac{e^2}{r_{12}} | \Phi(2^+, 1^+) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle [\varphi_1(2^+) \varphi_2(1^+) - \varphi_1(1^+) \varphi_2(2^+)] | \frac{e^2}{r_{12}} \\ &\quad | [\varphi_1(2^+) \varphi_2(1^+) - \varphi_1(1^+) \varphi_2(2^+)] \rangle \end{aligned}$$

仿照式(11-9)~(11-11)的讨论, 并令  $R^k(abcd) = F^k(nd, nd)$ , 和使用表 11-3 中  $C^k$  的值, 则有

$$\begin{aligned} E({}^3F) &= \sum_{k=0,2,4} [C^k(2,2;2,2) C^k(2,1;2,1) \\ &\quad - C^k(2,2;2,1) C^k(2,2;2,1)] \\ F^k(nd, nd) &= F^0(nd, nd) - \frac{8}{49} F^2(nd, nd) - \frac{9}{441} F^4(nd, nd) \end{aligned} \quad (11-13)$$

定义 Slater 参量  $F_0, F_2$  和  $F_4$ :

$$F_0 = F^0, \quad F_2 = \frac{1}{49} F^2, \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4 \quad (11-14)$$

于是

$$E({}^3F) = F_0 - 8F_2 - 9F_4 \quad (11-15)$$

表 11-3

 $C^k(lm, l'm')$  的值

$l$	$l'$	$m$	$m'$	$C^1 \sqrt{3}$	$C^3$	
$s$	$p$	0	$\pm 1$	-1	0	
		0	0	+1	0	
				$C^1 \sqrt{15}$	$C^3 \sqrt{245}$	
$p$	$d$	$\pm 1$	$\pm 2$	$-\sqrt{6}$	$+\sqrt{3}$	
		$\pm 1$	$\pm 1$	$+\sqrt{3}$	-3	
		$\pm 1$	0	1	$+\sqrt{18}$	
		0	$\pm 2$	0	$+\sqrt{15}$	
		0	$\pm 1$	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{24}$	
		0	0	+2	$+\sqrt{27}$	
		$\pm 1$	$\mp 2$	0	$+\sqrt{45}$	
		$\pm 1$	$\mp 1$	0	$-\sqrt{30}$	
				$C^3$	$5C^2$	
$s$	$s$	0	0	1	0	
$p$	$p$	$\pm 1$	$\pm 1$	1	1	
		+1	0	0	$+\sqrt{3}$	
		0	0	1	+2	
		$\pm 1$	$\mp 1$	0	$-\sqrt{6}$	
				$C^5$	$7C^2$	$21C^4$
$d$	$d$	$\pm 2$	$\pm 2$	1	-2	+1
		$\pm 2$	$\pm 1$	0	$+\sqrt{6}$	$-\sqrt{5}$
		$\pm 2$	0	0	-2	$+\sqrt{15}$
		$\pm 1$	$\pm 1$	1	+1	-4
		$\pm 1$	0	0	+1	$+\sqrt{30}$
		0	0	1	+2	+6
		$\pm 2$	$\mp 2$	0	0	$+\sqrt{70}$
		$\pm 2$	$\mp 1$	0	0	$-\sqrt{35}$
		$\pm 1$	$\mp 1$	0	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{40}$

为了方便,常用Racah参量 $A, B, C$ 以代替Slater参量,定义为

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4, \quad C = 35F_4 \quad (11-16)$$

则

$$E(^3F) = F_0 - 49F_4 - 8F_2 + 40F_4 = A - 8B$$

用上述方法,可以求出 $d^3$ 组态其他谱项的相对能量分别为

$$E(^3P) = A + 7B, \quad E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C, \quad E(^1S) = A + 14B + 7C$$

不管使用那一套参量,我们均可以通过原子光谱的实验数据来确定它们。例如:用 $\text{Cr}^{3+}$ 离子来测定Racah参量。 $\text{Cr}^{3+}$ 离子的最外层电子为 $d^3$ 组态,其基态谱项是 $^4F$ ,第一激发态是 $^4P$ ,由光谱数据可计算出2个能级之差 $\Delta E$ 。查表可知, $\Delta E = 15B$ ,而由发射光谱 $^4P \rightarrow ^4F$ 的能量为 $13800 \text{ cm}^{-1}$ ,于是求得 $B = 920 \text{ cm}^{-1}$ 。

## 11.3 晶体场理论

晶体场理论认为离子的或强极性的配位体(如 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )同荷正电的正离子之间的静电吸引是络合物稳定的原因。认为这种力类似于离子晶体中的力。中心离子处于不同对称性的这种力场中, $d$ 轨道能级就要发生分裂。这里先从 $d^1$ 组态讨论,然后推广到 $d^n$ 组态。

### 11.3.1 $d^1$ 组态

若中心离子处在正八面体的中心,配位体处于八面体的6个顶点上,形成 $O_h$ 群。若以5个 $d$ 轨道为基,用式(11-1)造出可约表示的特征标,向不可约表示分解为 $E_g \oplus T_{2g}$ 。这样,使原来5重简并的 $d$ 轨道分裂为2组,成为 $O_h$ 群的2个不可约表示的基。若中心离子处于坐标原点,可以使3对对顶点分别处于 $x, y, z$ 轴上。这种情况下, $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ 在 $O_h$ 场中所处的位置是等价的,它们的轨道伸展方向都指向正八面体的12条棱, $d_{z^2}$ 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的伸展方

向都指向顶点。因此后者与配体的作用要比前者大,致使后者的能量高于前者。我们把这个能级差记为 $\Delta$ ,在光谱学上有时把 $\Delta$ 写成 $10D_q$ 。而 ${}^2E_g$ 和 ${}^2T_{2g}$ 的具体能量为多少可通过下述方法来计算。

我们知道,中心离子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(r) \hat{M}_i \cdot \hat{S}_i + V \quad (11-17)$$

式中前3项前已所述,第4项是轨-旋相互作用能,第5项是中心离子与配体的相互作用能。通常,对于稀土化合物,

$\sum_i \xi_i(r) \hat{M}_i \cdot \hat{S}_i > V$ ; 对于第一过渡系元素配合物,  $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} > V >$

$\sum_i \xi_i(r) \hat{M}_i \cdot \hat{S}_i$ , 这种情况称弱晶体场; 对于共价化合物,  $V >$

$\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ , 这种情况称强晶体场。

在正八面体场,静电势 $V$ 可用极坐标表示如下:

$$V(r, \theta, \varphi) = A_{0,0} Y_0^0 + A_{4,0} r^4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\} \\ + A_{6,0} r^6 \left\{ Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right\} \quad (11-18)$$

式中, $A_{0,0}, A_{4,0}, A_{6,0}$ 都是常数。若配体都带有负电荷,则在不同对称性场中这些系数的值列于表11-4。

表 11-4 不同势场 $V$ 中的系数

场的类型	$A_{0,0}$	$A_{4,0}$	$A_{6,0}$
八面体场	$-12 \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0}$	$-\frac{7}{3} \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0^3}$	$-\frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{q}{R_0^5}$
立方体场	$-16 \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0}$	$-\frac{56}{27} \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0^3}$	$-\frac{32}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{q}{R_0^5}$
正四面体场	$-8 \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0}$	$-\frac{28}{27} \sqrt{\pi} \frac{q}{R_0^3}$	$-\frac{16}{9} \sqrt{\frac{\pi}{13}} \frac{q}{R_0^5}$

对于  $d^1$  组态,  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道的能量变化分别为

$$\begin{aligned} E(^2e_g) &= -\langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle \\ &= -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}}\bar{r}^0 - \frac{6A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}}\bar{r}^4 \end{aligned} \quad (11-19)$$

$$\begin{aligned} E(^2t_{2g}) &= -\langle R_{\pi,2}Y_{2,1} | V | R_{\pi,2}Y_{2,1} \rangle \\ &= -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + \frac{4A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}}\bar{r}^4 \end{aligned} \quad (11-20)$$

式中,  $\bar{r}^k = \langle R_{\pi,2} | r^k | R_{\pi,2} \rangle$ 。由于  $A_{4,0}$  为负值,  $t_{2g}$  的能级比  $e_g$  的低。若令

$$D_q = -\frac{\bar{r}^4 A_{4,0}}{14\sqrt{\pi}} \quad (11-21)$$

则

$$E(^2e_g) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} + 6D_q, \quad (11-22)$$

$$E(^2t_{2g}) = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}} - 4D_q$$

$$E_0 = -\frac{A_{0,0}}{2\sqrt{\pi}}, \quad \Delta = 10D_q \quad (11-23)$$

式中,  $E_0$  表示 5 个  $d$  轨道在配体场中能量的提高, 约为 20~40 eV, 而分裂为 2 组  $d$  轨道的能级差  $\Delta$  为 1~3 eV。CO 或 CN 等配体产生强的配体场,  $\Delta$  约为 30 000  $\text{cm}^{-1}$  左右, 而 Cl 或 Br 等配体产生的弱配体场,  $\Delta$  约为 10 000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{NH}_3$  或  $\text{H}_2\text{O}$  是中等配体,  $\Delta$  居于前两者之间。例如:  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  属于  $O_h$  群,  $\text{Ti}^{3+}$  为  $d^1$  组态, 由实验测得在 490 nm 处 (相应于 20 400  $\text{cm}^{-1}$ ) 有一个弱峰, 就是  $t_{2g} \rightarrow e_g$  的跃迁, 即  $\Delta = 20\,400\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_q$  为 2 040  $\text{cm}^{-1}$ , 计算得到的  $\Delta = 18\,000\text{ cm}^{-1}$ , 与实验相接近。

不同构型势场中  $d$  轨道的分裂能列于表 11-5 中。

表 11-5 不同构型势场中  $d$  轨道的分裂能( $D_q$ )

配位数	构型	$d$ 轨道				
		$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
2	直线	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角形	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	正方形	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	三角双锥体	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	四角锥体	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	4.00
7	五角双锥体	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28

### 11.3.2 $d^2$ 组态的弱场方案

如果自旋-轨道耦合作用很小可以略去,这时的微扰 Hamilton 算符为

$$\hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum V(r_i) = \hat{H}_e + \hat{H}_L \quad (11-24)$$

当  $H_e > H_L$  弱场情况时,配体作用小于电子间排斥作用。在弱场方案中,认为未受微扰的体系为中心离子,即  $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}(i) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ , 而把  $\hat{H}_L$  作为微扰项,零级近似波函数为

$$\Psi_0 = \sum_i C_i \psi_i(L, S) \quad (11-25)$$

式中  $\psi_i(L, S)$  为中心离子的谱项波函数。

$d^2$  组态可形成  ${}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1G, {}^1S$  五个谱项,并能量逐个增高,  ${}^3F$  是基态谱项。这里以  ${}^3F$  为例,讨论它在  $O_h$  群中的分裂情况。

${}^3F$  谱项波函数为三维旋转群  $R_3$  的  $l=3$  表示的基,由式(11-1)得到可约表示的特征标,向不约表示分解为:  $A_{2g} \oplus T_{1g} \oplus$

$T_{2g}$ 。这样在球形场中的 ${}^3F$ 所包含的 21 个简并的波函数,在  $O_h$  群配位场中分裂为 3 组波函数。这样每一组波函数构成一个配位场谱项,谱项符号用相应不可约表示符号,自旋多重度为  $2s+1$ ,仍标在谱项符号左上角。由于配位场对电子自旋没有作用,所以自旋多重度仍同球形场中的原子谱项。这样 ${}^3F$  在  $O_h$  场中分裂为 ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ 谱项。

根据简并态的微扰理论,对自由离子谱项波函数进行微扰处理,求得配位场中各谱项能量和波函数。微扰算符为

$$\hat{H}' = \hat{H}_L = V_{O_h} = V_{O_h}(1) + V_{O_h}(2) \quad (11-26)$$

式中  $V_{O_h}(1)$  和  $V_{O_h}(2)$  为两个单电子算符,表示每一个电子在  $O_h$  群的配位体中所受作用能。

现考虑 ${}^3F$  谱项的 7 个波函数(省写自旋部分,只标出  $L$ )为

$$\psi_1 = |3\rangle, \psi_2 = |2\rangle, \psi_3 = |1\rangle, \psi_4 = |0\rangle$$

$$\psi_5 = |-1\rangle, \psi_6 = |-2\rangle, \psi_7 = |-3\rangle$$

久期行列式为

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \cdots & H_{17} \\ H_{21} & H_{22}-E & \cdots & H_{27} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{71} & H_{72} & \cdots & H_{77}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (11-27)$$

这里  $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H}' | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{H}_L | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | V_{O_h} | \psi_j \rangle$ 。这些矩阵元的计算与前述类同,这里就省略了。其结果如下:

$$\langle 3 | V | 3 \rangle = \langle \bar{3} | V | \bar{3} \rangle = -3D_q,$$

$$\langle 2 | V | 2 \rangle = \langle \bar{2} | V | \bar{2} \rangle = 7D_q$$

$$\langle 1 | V | 1 \rangle = \langle \bar{1} | V | \bar{1} \rangle = -D_q,$$

$$\langle 0 | V | 0 \rangle = -6D_q$$

$$\langle 3 | V | \bar{1} \rangle = \langle \bar{3} | V | 1 \rangle = -\sqrt{15}D_q,$$

$$\langle 2 | V | \bar{2} \rangle = \langle \bar{2} | V | 2 \rangle = -5D_q$$

其他矩阵元为 0。这样,可以得到 4 个线性独立的久期行列式

$$\begin{aligned}
& \begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{15} \\ H_{51} & H_{55}-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{33}-E & H_{37} \\ H_{73} & H_{77}-E \end{vmatrix} \\
& \quad [1] \qquad \qquad \qquad [2] \\
& \qquad \qquad \qquad = \begin{vmatrix} -D_q-E & -\sqrt{15}D_q \\ -\sqrt{15}D_q & -3D_q-E \end{vmatrix} = 0 \\
& \begin{vmatrix} H_{22}-E & H_{26} \\ H_{62} & H_{66}-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 7D_q-E & 5D_q \\ 5D_q & 7D_q-E \end{vmatrix} = 0 \quad (11-28) \\
& \quad [3] \\
& |H_{44}-E| = |-6D_q-E| = 0 \\
& \quad [4]
\end{aligned}$$

于是得到

$$E_1 = -6D_q \quad (\text{三重, 从}[1],[2],[4]\text{得到})$$

$$E_2 = 2D_q \quad (\text{三重, 从}[1],[2],[3]\text{得到})$$

$$E_3 = 12D_q \quad (\text{单, 只从}[3]\text{得到})$$

将这些根值代入久期方程, 求得相应于这些能级的波函数。即

$$E_1: \Psi_1 = \psi(0), \quad \Psi_2 = \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(1) + \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(-3),$$

$$\Psi_3 = \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(-1) + \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(3)$$

$$E_2: \Psi_4 = \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(2) + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(-2),$$

$$\Psi_5 = \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(1) - \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(-3),$$

$$\Psi_6 = \sqrt{\frac{5}{8}}\psi(-1) - \sqrt{\frac{3}{8}}\psi(3)$$

$$E_3: \Psi_7 = \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(2) - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi(-2)$$

显然,  $\Psi_7$  属于一维表示  $A_{2g}$ 。选用  $O_h$  群中一个适当的操作(如  $C_4$ ), 作用到  $E_1$  对应的一组波函数  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$  上, 得  $\chi(C_4) = 1$ ; 作用到  $E_2$  对应的  $\Psi_4, \Psi_5, \Psi_6$  上, 得  $\chi(C_4) = -1$ 。前者属  $T_{1g}$  表示, 后

者属于  $T_{2g}$  表示。这样就求得了  $d^2$  组态的  ${}^3F$  谱项, 在配位场中分裂为配位体谱项  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$  的能量和波函数。

根据群论知识, 属于点群同一不可约表示且多重态相同的配位场谱项之间要发生相互作用。如  ${}^3F$  分裂形成的  ${}^3T_{1g}$  谱项与  ${}^3P$  分裂形成的  ${}^3T_{1g}$  谱项之间要相互排斥, 致使能量随  $\Delta$  变化的直线发生上下弯曲。 $d^2$  组态在弱场中的能级分裂情况示于图 11-1。

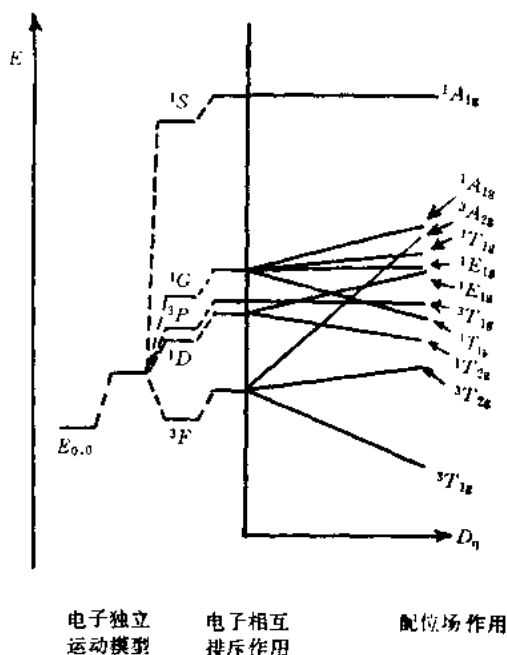


图 11-1 在弱场中  $d^2$  组态的能级分裂

### 11.3.3 $d^2$ 组态的强场方案

在强场情况下, 由于  $\hat{H}_l \gg \hat{H}_e$ , 首先要考虑的是配位场对原子轨道的作用, 而不是电子之间的排斥作用。

仍以  $O_h$  场中  $d^2$  组态为例加以讨论。 $d^2$  组态的两个电子分别可以 3 种组态方式填充： $t_{2g}^2, t_{2g}^1 e_g^1, e_g^2$ 。每一组态能量是不同的，即

$$\begin{aligned} E(t_{2g}^2) &= E_0 - \frac{1}{5} \Delta \\ E(t_{2g}^1 e_g^1) &= E_0 + \frac{1}{5} \Delta \\ E(e_g^2) &= E_0 + \frac{6}{5} \Delta \end{aligned} \quad (11-29)$$

其中  $E_0$  为球形场中的能量。

对于  $t_{2g}^2$  组态，根据上一章谱项的讨论，在  $O_h$  群中  $t_{2g}^2$  直积特征标可约化得到  ${}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^1T_{2g}$  四个配位场谱项。 $t_{2g}^1 e_g^1$  组态，在  $O_h$  群中可得谱项  ${}^3T_{1g}, {}^1T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{2g}$ 。而  $e_g^2$  组态，在  $O_h$  群中可得谱项  ${}^1A_{1g}, {}^3A_{2g}$  和  ${}^1E_g$ 。用类似于弱场方案的处理方法，由简并微扰理论，以配位场谱项为未受微扰体系，以电子之间排斥作用  $\hat{H}_{ee}$  为微扰算符，可以得到配位场谱项的能量及相应的波函数。这里就不作具体讨论。这里给出  $d^2$  组态弱场和强场谱项能级相关图，见下页图 11-2。

连接相关图遵循两条原则：

- ① 弱场谱项能级与强场谱项能级一一对应。
- ② 自旋多重度相同且对称性相同的谱项连线不相交。

## 11.4 配合物的电子光谱

配位场场强的大小及与中心离子相互作用程度大小可通过  $\Delta$  反映出来。由相关图可知， $d-d$  能级跃迁产生的光谱，其谱线的个数和位置与  $\Delta$  值紧密相关（对  $d^n$  组态， $n \neq 1$  和 9，谱线位置还与参数  $B, C$  等有关）。 $Ti^{3+}$  是  $d^1$  组态， $[TiCl_6]^{3-}$ （八面体）的电子光谱在  $12\,750\text{ cm}^{-1}$  处有一个  $d-d$  跃迁吸收峰，这是  $d$  电子  $t_{2g} \rightarrow e_g$  跃迁

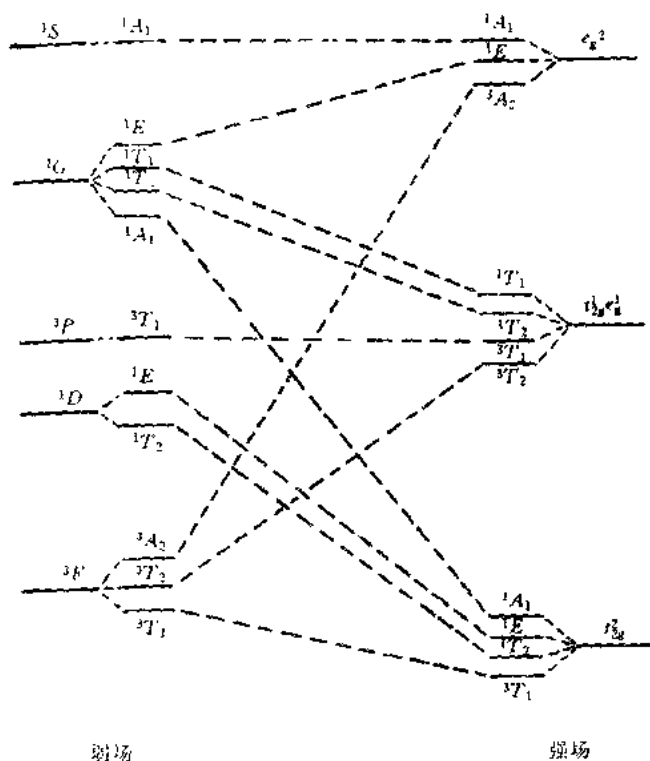


图 11-2  $d^2$  组态的谱项能级相关图

的结果,所以这一化合物的  $\Delta$  为  $12\,750\text{ cm}^{-1}$ 。

$d^2 \sim d^8$  组态的吸收光谱比较复杂,有多个吸收带。如  $d^8$  组态的  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的电子光谱,在  $8\,500, 13\,500$  和  $25\,300\text{ cm}^{-1}$  处各有一个吸收峰。由  $d^8$  组态的谱项能级图可知,其基态谱项为  $3A_{2g}$ ,自旋允许的跃迁发生在三重态之间,即  $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g} (^3F)$  和

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ 。若使  $\Delta = 8500 \text{ cm}^{-1}$ , 对应于最低的谱带(即  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  吸收带), 则由能级图可预期其他两个吸收带应分别为  $14\ 000$  和  $27\ 000 \text{ cm}^{-1}$  处, 这是与实验图谱相符合的。

又例如,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  从能级图预测在  $10\ 750, 17\ 680, 30\ 410 \text{ cm}^{-1}$  有 3 个吸收带, 实验观测的吸收带为  $10\ 750, 17\ 500, 28\ 200 \text{ cm}^{-1}$ , 两者很接近。

## 11.5 分子轨道理论

实际上, 许多类型的配合物不符合晶体场模型, 而是共价化合物, 如乙烯、乙二胺配体等形成的配合物, 有很强的共价性。为了克服晶体场理论的局限性, 引入分子轨道理论, 并将它与晶体场理论相结合, 称为配位场理论。这里加以简要地介绍。

根据分子轨道理论, 分子轨道应是中心离子的原子轨道(具有一定对称性)与配体对称性匹配的函数线性组合而成。现以  $O_h$  群为例进行讨论。

### 11.5.1 原子轨道的分类

对于正八面体对称性的配合物, 坐标系(图 11-3)的选择规则如下:

(1) 中心离子(或原子)M 的坐标系  $x, y, z$ , 采用右手定则。

(2) 6 个配位体  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_6$  位于中心离子坐标轴上, 有各自的坐标和原点, 并将配位体编号 1, 2, 3 处在中央离子坐标的正方向上, 4, 5, 6 处在负方向上。配位体的坐标系采用左手定则。

(3) 规定所有配位体的  $z$  轴指向中心离子, 位于中心离子 M 坐标轴  $x, y, z$  正方向上的配位体的  $x, y$  轴指向 M 坐标轴的正方向, 中心离子坐标轴负方向的配位体的  $x, y$  轴指向 M 坐标轴的负

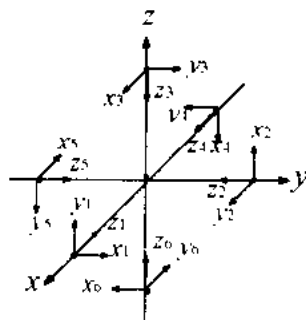


图 11-3 八面体配合物的坐标系

方向。

中心离子的  $s, p, d$  等轨道在  $O_h$  群中的分类见表 11-6。

表 11-6  $O_h$  群中心离子轨道的分类

不可约表示	$a_{1g}$	$t_{1u}$	$e_g$	$t_{2g}$
轨道	$s$	$p_x, p_y, p_z$	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$

6 个配位体的  $\sigma$  轨道是指向中心离子的, 若以它们为基, 其可约表示的特征标如下:

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

约化得

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

用投影算符构造对称性匹配的函数, 以  $z$  作为配体的  $p_z$  轨道, 则

$$a_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}} (z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6) \quad (11-30)$$

相应地  $T_{1u}$  不可约表示的对称性匹配函数有

$$\begin{aligned}
 t_{1u}^I &= (1/\sqrt{2})(z_1 - z_4) \\
 t_{1u}^{II} &= (1/\sqrt{2})(z_2 - z_5) \\
 t_{1u}^I &= (1/\sqrt{2})(z_3 - z_6)
 \end{aligned}
 \quad (11-31)$$

相应地  $E_g$  不可约表示的对称性匹配函数有

$$\begin{aligned}
 e_g^{x^2-y^2} &= (1/2)(z_1 - z_2 + z_4 - z_5) \\
 e_g^{z^2} &= (1/\sqrt{12})(-z_1 - z_2 + 2z_3 - z_4 - z_5 + 2z_6)
 \end{aligned}
 \quad (11-32)$$

除上述  $\sigma$  轨道外, 配位体还有  $\pi$  轨道 ( $p_z, p_y$ ) 与中心离子生成  $\pi$  键的原子轨道相互作用。配位体有 12 个原子轨道, 于是可约表示为

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(-C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_\pi$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

约化为:  $\Gamma_\pi = T_{1g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2g} \oplus T_{2u}$ 。

若以  $x, y$  分别表示  $p_z, p_y$  轨道, 则

$$\begin{aligned}
 t_{2g}^{xy} &= (1/2)(x_1 + y_1 + y_4 + x_5) \\
 t_{2g}^{xz} &= (1/2)(y_1 + x_3 + x_4 + y_5) \\
 t_{2g}^{yz} &= (1/2)(x_2 + y_3 + y_5 + x_6)
 \end{aligned}
 \quad (11-33)$$

属于  $T_{1u}$  的三个对称性匹配函数为

$$\begin{aligned}
 t_{1u}^I &= (1/2)(y_2 + x_3 - x_5 - y_6) \\
 t_{1u}^{II} &= (1/2)(x_1 + y_3 - y_4 - x_6) \\
 t_{1u}^I &= (1/2)(y_1 + x_2 - x_4 - y_5)
 \end{aligned}
 \quad (11-34)$$

另外, 配位体的  $\pi$  型轨道中还有  $T_{2u}$  与  $T_{1g}$ , 而中心离子(或原子)只有  $f$  和  $g$  轨道才能分解出这些不可约表示, 因此过渡金属络离子中只有配位体提供这种不可约表示基函数( $\pi$  型), 中心离子(或原子)是不能提供的。故配位体的  $T_{2u}$  与  $T_{1g}$  是作为非键轨道出现的。

现将中心离子(或原子)的原子轨道和配位体对称性匹配函数的对应关系列于表 11-7。

表 11 7

中心离子与配位体轨道的分类

不可约表示	中心离子的轨道	配位体的群轨道
$A_{1g}$	$s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$
$E_g$	$d_{z^2}$	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2z_1 + 2z_6 - z_2 - z_3 - z_4 - z_5)$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_3 - z_6)$
$T_{2g}$	$d_{xy}$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + y_4 + x_5)$
	$d_{xz}$	$\frac{1}{2}(y_1 + x_3 + x_4 + y_6)$
	$d_{yz}$	$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + y_5 + x_6)$
$T_{1u}$	$p_x$	$\frac{1}{2}(y_2 + x_3 - x_5 - y_6), \quad \sigma_1 \sim \sigma_4$
	$p_y$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_4 - y_1 - x_6), \quad \sigma_2 \sim \sigma_1$
	$p_z$	$\frac{1}{2}(y_1 + x_2 - x_4 - y_5), \quad \sigma_3 \sim \sigma_6$

### 11.5.2 分子轨道和能级图

若考虑配位体只有  $\sigma$  型原子轨道, 中心离子只有部分未填满的  $d$  轨道及空的  $s$  和  $p$  轨道参与成键的情况。例如:  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 。这时两个  $a_{1g}$  轨道相互作用, 产生两个  $a_{1g}$  分子轨道, 其中一个是成键的, 一个是反键的。两个  $e_g$  轨道组合成两个  $e_g$  分子轨道, 也是一个成键, 一个反键, 两者都是二重简并的。两个  $t_{1u}$  相互组合成两个三重简并的  $t_{1u}$  分子轨道。最后剩下的原子轨道中三重简并的  $t_{2g}$  轨道, 因配位轨道中无此对称性的轨道, 所以不参与成键, 而作为非键轨道。这样得到的能级图由图 11-4 示出。

如果每个配位体各贡献出 2 个电子, 则 12 个电子刚好填满 6

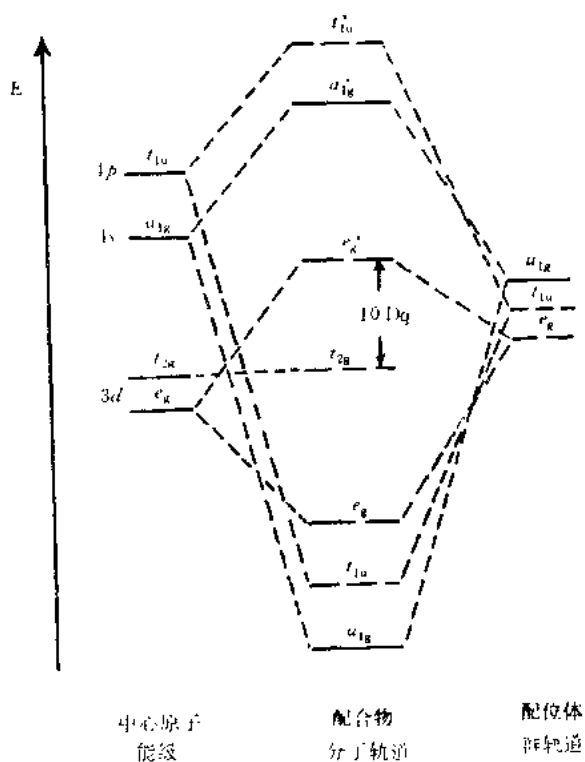


图 11-4 八面体配合物 MO 能级

个成键轨道,而金属离子的  $d$  电子填入  $t_{2g}$  和  $e_g^*$  轨道。我们看到,分子轨道理论可得到中心离子或原子  $d$  轨道分裂为  $e_g^*$  和  $t_{2g}$  两个能级的结论,这与晶体场理论所得结果是一致的。

以上是配位体  $\pi$  轨道不参与成键的情况,或者说是配位体  $\pi$  型原子轨道参与成键不显著而可忽略的情况。当配位体  $\pi$  型轨道参与成键(如  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ),能级图就要比上面复杂一些。配位体  $\pi$  轨道可约化为  $T_{1g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2g} \oplus T_{2u}$ ,由于中心离子的原子轨道和  $\sigma$  型配位体原子轨道中没有  $T_{1g}$  和  $T_{2u}$  类型的轨道,因此配位体  $\pi$  型

原子轨道中的  $T_{1g}$  和  $T_{2u}$  轨道为非键轨道, 但其中  $T_{2u}$  轨道与中心离子中的  $T_{2g}$  轨道组成分子轨道, 从而使得中心离子的  $T_{2g}$  轨道不再是非键轨道。

### 11.5.3 能量的计算

分子轨道已按  $O_h$  群的不可约表示分类, 由于不同不可约表示的态矢量彼此正交, 即

$$\langle \phi_i^{\Gamma_i} | \hat{H} | \phi_j^{\Gamma_i} \rangle = 0, \quad \text{当 } \Gamma_i \neq \Gamma_j$$

相同不可约表示不同行的态矢量也正交, 即

$$\langle \phi_i^{\Gamma_i} | \hat{H} | \phi_j^{\Gamma_i} \rangle = 0, \quad \text{当 } i \neq j$$

$\Gamma_i, \Gamma_j$  是  $O_h$  群的不可约表示。这样可以使久期行列式简化。如果只考虑  $\sigma$  型轨道组合成的分子轨道中含有 2 个  $a_g$ , 2 个  $e_g$ , 2 个  $t_{1u}$  和 1 个  $t_{2g}$ , 这只要解 3 个 2 阶行列式和 1 个 1 阶行列式就可以了。在这里着重讨论解 2 阶行列式问题。

设分子轨道  $|\psi\rangle$  表示为

$$|\psi\rangle = C_M |\varphi_M\rangle + C_L |\varphi_L\rangle \quad (11-35)$$

式中  $|\varphi_M\rangle$  和  $|\varphi_L\rangle$  分别为中心离子的原子轨道(或态矢量)和配位体的对称性匹配的轨道, 它们已属于点群的某一个不可约表示。

$|\psi\rangle$  满足 Schrödinger 方程

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

利用变分法, 得

$$\begin{aligned} (H_M - E)C_M + (H_{ML} - SE)C_L &= 0 \\ (H_{ML} - SE)C_M + (H_L - E)C_L &= 0 \end{aligned} \quad (11-36)$$

式中:  $H_M = \langle \varphi_M | \hat{H} | \varphi_M \rangle$ ,  $H_L = \langle \varphi_L | \hat{H} | \varphi_L \rangle$ ,

$$H_{ML} = \langle \varphi_M | \hat{H} | \varphi_L \rangle, \quad S = \langle \varphi_M | \varphi_L \rangle$$

系数  $C_M$  和  $C_L$  非零解的条件是下列久期行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} H_M - E & H_{ML} - SE \\ H_{ML} - SE & H_L - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11-37)$$

展开为

$$(H_M - E)(H_L - E) - (H_{ML} - SE)^2 = 0 \quad (11-38)$$

一般说来,  $H_M > H_L$ , 上式两个根一个大于  $H_M$ , 一个小于  $H_L$ , 大于  $H_M$  的用  $E_2$  表示, 当  $H_L$  与  $H_M$  相差较大时,  $E_2$  接近  $H_M$ , 所以  $E_2 - H_M$  比起  $H_L - H_M$  来要小得多, 可以忽略, 即

$$H_L - E_2 = H_L - H_M - (E_2 - H_M) = H_L - H_M$$

类似地也可以将  $H_{ML} - ES$  中的  $E$  近似的用  $H_M$  代入, 这样式 (11-38) 变为

$$(H_M - E_2)(H_L - H_M) = (H_{ML} - H_M S)^2 \quad (11-39)$$

解得

$$E_2 = H_M + \frac{(H_{ML} - H_M S)^2}{H_M - H_L} \quad (11-40)$$

同理, 若将小于  $H_L$  的解记为  $E_1$ , 则有

$$E_1 = H_L - \frac{(H_{ML} - H_L S)^2}{H_M - H_L} \quad (11-41)$$

这样, 能量的计算需要计算积分  $H_M, H_L, H_{ML}$  和  $S$ 。要能合理地估算库仑积分  $H_M, H_L$  和交换积分  $H_{ML}$ , 一个简单的办法是以原子价态电离能代表库仑积分, 而电离能可以从原子光谱中测得其值, 并总结出如下的经验关系式, 用于计算任意组态和电荷时金属离子上的价态电离能:

$$H_n = VSIE = Aq^2 + Bq + C$$

其中,  $H_n$  指库仑积分, 即  $H_M, H_L$ ;  $VSIE$  指价态电离能 (Valence state ionization energy);  $q$  是电荷;  $A, B, C$  是组态相关参数。

然而,  $H_{ML}$  是不可能获得其实验值的, 通常是使用与  $H_M, H_L$  联系起来的办法克服这个困难的。关于这一点, 最先是由 Wolfsberg 和 Helmholtz 采用的下面的一个关系式:

$$H_{ML} = FS_{ML} \cdot \frac{H_M + H_L}{2} \quad (11-42)$$

其中  $F$  是一常数, 接近于 2。这个方程对于小分子相当令人满意地

成立。其弱点是  $F$  值仍然需凭经验“人为”地选取，而计算结果对于  $F$  的大小却非常敏感。当选  $F=2$  时， $E_2, E_1$  分别为

$$E_2 = H_M + \frac{H_L^2}{H_M - H_1} S^2$$

$$E_1 = H_L - \frac{H_M^2}{H_M - H_1} S^2$$

这样， $E_2$  高出  $H_M$  和  $E_1$  低于  $H_1$  的值都与  $S^2$  成比例。重叠积分  $S$  与键型有关。例如  $A_{1g}$ 。

$$|\varphi_M\rangle = \varphi$$

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$$

因为 6 个配位体的  $p_z$  轨道是  $\sigma$  型轨道。那么有

$$S(A_{1g}) = \langle \varphi | \varphi_{1g}^A \rangle = \sqrt{6} S(s, z)$$

同理

$$S(E_g) = \langle \varphi_{g,2} | \varphi_{g,2}^E \rangle = \sqrt{3} S(d, z)$$

$$S(T_{1u}) = \langle \varphi_p | \varphi_{1u}^T \rangle = \sqrt{2} S(p, z)$$

这样所有点群不可约表示的重叠积分  $\langle \varphi_M | \varphi_L \rangle$  都可以化为双粒子间的重叠积分。而这些数值已列成表可查，于是分子轨道的能量就可以计算了。

## 习 题

1. 请证明：

$$(1) \hat{S}_+ \psi(L, M_L, S, M_S) = \hbar \sqrt{(S+M_S+1)(S-M_S)} \psi(L, M_L, S, M_S + 1);$$

$$(2) \hat{S}_- \psi(L, M_L, S, M_S) = \hbar \sqrt{(S-M_S+1)(S+M_S)} \psi(L, M_L, S, M_S - 1).$$

2. 导出  $d^1$  组态的谱项。

3. 导出  $p^1 d^1$  组态的谱项。

4. 导出  $nd^2$  组态  $^3P$  谱项  $\psi(1, 1, 1, 1)$  及  $\psi(1, 1, 1, 0)$ 。

5. 导出  $nd^3$  组态  ${}^4F$  谱项  $\psi(3, 2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$  及  $\psi(3, 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ 。

6. 设  $\Psi_a, \Psi_b$  为两个行列式波函数, 即

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\mu} (-1)^{\mu} P_{\mu} \{ \psi_1'(1) \psi_2'(2) \cdots \psi_n'(n) \}$$

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P_{\nu} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_n(n) \}$$

当  $\Psi_a = \Psi_b$  时, 请证明:  $\langle \Psi_a | \sum_i \hat{h}(i) | \Psi_a \rangle = \sum_i \langle \psi_i(i) | \hat{h}(i) | \psi_i(i) \rangle$ , 其中  $\hat{h}(i)$  是单电子 Hamilton 算符。

7. 若两行列式波函数  $\Psi_a$  和  $\Psi_b$  中只有一个自旋轨道不同, 假定第  $k$  个不同, 请证明:

$$\langle \Psi_a | \sum_i \hat{h}(i) | \Psi_b \rangle = \langle \psi_k'(k) | \hat{h}(k) | \psi_k(k) \rangle$$

同时请证明, 当  $\Psi_a$  和  $\Psi_b$  中有两个或两个以上自旋轨道不同时, 有

$$\langle \Psi_a | \sum_i \hat{h}(i) | \Psi_b \rangle = 0$$

8. 计算  $d^2$  组态中各谱项的能量(以 Racah 参量表示)。

9. 推出  $d^1$  组态各谱项的能量(以 Racah 参量表示)。

10. 请证明:

$$\chi_l(\varphi) = e^{i\varphi} + e^{i(l-1)\varphi} + \cdots + e^{-i(l-1)\varphi} + e^{-i\varphi} = \frac{\sin \frac{2l+1}{2}\varphi}{\sin \frac{\varphi}{2}}$$

## 第 12 章 轨道和光谱

近年来,红外、拉曼、紫外、核磁、顺磁、光电子能谱等测试仪器已走进实验室,它们已成为鉴定基团、确定分子结构、研究反应机理和催化作用过程等的重要工具。而这些谱学的理论基础是量子力学和群论。本章着重讨论物质的电子结构与其谱图之间的关系。

### 12.1 紫外和可见吸收光谱

紫外和可见吸收光谱又称为电子光谱,它反映分子中某电子吸收一定能量(1~20 eV)从一个分子轨道跃迁到能量较高的空轨道。一般有机分子的化学键主要是  $\sigma$  键和  $\pi$  键,组成这些键的是  $\sigma$  电子和  $\pi$  电子。此外还有未成键的  $n$  电子,它们比成键电子受原子核束缚小,活动性较大。正是这些电子跃迁形成了有机化合物的紫外和可见光谱。通常  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  的跃迁处于紫外和可见光区。

紫外吸收光谱是以波长  $\lambda$  (nm) 为横坐标,以摩尔消光系数  $\epsilon$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 为纵坐标,作出的  $\lambda$ - $\epsilon$  关系曲线的图谱。由 Lambert-Beer 定律,可得

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl \quad (12-1)$$

其中,  $D$  为光密度;  $I_0$  为入射光强度;  $I$  为透射光强度;  $C$  为浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );  $l$  为样品池厚度 (cm)。

由 (12-1) 式可进行定量分析。在用分子光谱研究分子结构时

常用  $\epsilon-\nu$  图。

### 12.1.1 苯分子的能级和电子光谱

苯分子属于  $D_{6h}$  群，现以 6 个 C 原子的  $2p_z$  轨道为基，造出的可约表示列在  $D_{6h}$  群部分特征标表的最下面一行。

$D_{6h}$  群的部分特征标表

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_6$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$A_{1g}$	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
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0
$\Gamma$	6	0	0	0	-2	0	0	0	0	-6	0	2

将可约表示  $\Gamma$  向不可约表示分解，得

$$\Gamma = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$$

用这 4 个不可约表示特征标分别构成的投影算符作用于选定的某原子轨道（如  $\varphi_1$ ），可造出 6 个分子轨道，经归一化后为

$$\psi_1(A_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\psi_2(E_{1g}, 1) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\psi_3(E_{1g}, 2) = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_4(E_{2u}, 1) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_5(E_{2u}, 2) = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_6(B_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

按照不同不可约表示的基正交，相同不可约表示中不同行的基也

正交,故以  $\phi_1, \dots, \phi_6$  为基得到的久期行列式是对角化的,因此相应的能量可通过积分求得

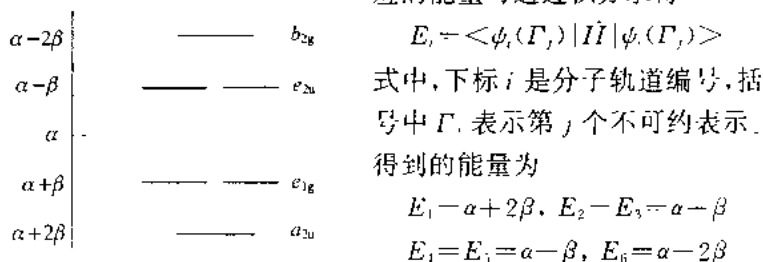


图 12-1 苯分子  $\pi$  电子的能级图

并绘出了  $\pi$  电子离域的能级图。苯分子的基态构型为:  $(a_{2u})^1 (e_{1g})^4 (e_{2u})^0 (b_{2g})^0$ 。离域  $\pi$  电子的总能量为  $6\alpha + 8\beta$ 。比 3 个乙烯的能量和  $6\alpha + 6\beta$  要低  $2\beta$ 。由于离域能的存在,所以苯分子的基态是稳定的。根据光谱项的讨论,苯分子基态的电子谱项为  ${}^1A_{1g}$ 。当从  $e_{1g}$  轨道激发 1 个电子到  $e_{2u}$  轨道上,这时组态为  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1 (b_{2g})^0$ 。这时  $(e_{1g})^3$  和  $(e_{2u})^1$  各给出一个唯一的谱项  ${}^2E_{1g}$  和  ${}^2E_{2u}$ 。

根据直积谱项公式,可以得出

$$[(e_{1g})^3 : {}^2E_{1g}] \otimes [(e_{2u})^1 : {}^2E_{2u}] = (e_{1g})^3 (e_{2u})^1 : \sum_{s'} 2s' + 1 (E_{1g} \otimes E_{2u})$$

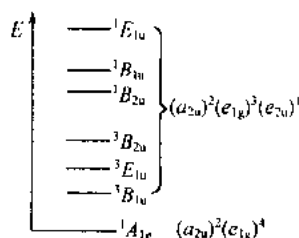
式中,  $s' = 1, 0$ 。

$$E_{1g} \otimes E_{2u} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$$

这样给出电子组态  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1$  的 6 个谱项为

$${}^3B_{1u}, {}^3B_{2u}, {}^3E_{1u}$$

$${}^1B_{1u}, {}^1B_{2u}, {}^1E_{1u}$$



由Hund规则,对于相同谱项,三

重态比单重态能值低。上述6个谱项的能量经具体计算可以得到。这些能值的高低如图12-2所示。

从苯的紫外吸收光谱图可以看到 4 个谱带,在 180 nm 处有一

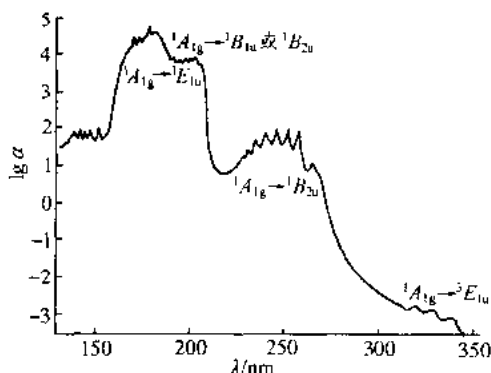


图 12-3 苯的电子光谱图

个最强的吸收峰,在 200 nm 和 260 nm 处各有一个稍弱的谱带,还有一个很弱的峰在 300 nm 之外。

当我们忽略轨-旋作用时,讨论电子光谱可以从对称性选律和自旋选律两个方面进行。分子光谱的自旋选律认为,分子只能在两个自旋( $S$ )和自旋分量( $M_S$ )相同的电子状态之间进行光谱跃迁或给出较大的跃迁几率。也就是说,由 $^1A_{1g}$ 不可能跃迁 $^3B_{1u}$ , $^3E_{1u}$ 和 $^3B_{2u}$ 。在此基础上,我们来讨论对称性选律。若 $\psi_i$ 和 $\psi_k$ 是轨道运动波函数,当 3 个积分

$$\langle \psi_i | \hat{\mu}_x | \psi_k \rangle, \langle \psi_i | \hat{\mu}_y | \psi_k \rangle, \langle \psi_i | \hat{\mu}_z | \psi_k \rangle$$

不全为 0 时,才能发生跃迁。

若设 $\Gamma_i$ 和 $\Gamma_k$ 是 $\psi_i$ 和 $\psi_k$ 所属点群的不可约表示,而 $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ (实际是 $x, y, z$ )所属的不可约表示为 $\Gamma_{xyz}$ ,当 $\Gamma_i \otimes \Gamma_{xyz}$ 直积表示包含 $\Gamma_k$ 不可约表示时,上述积分才不会全为 0。故对称性选律认为:若直积表示 $\Gamma_i \otimes \Gamma_{xyz}$ 包含 $\Gamma_k$ 不可约表示时,则电子从 $\psi_i$ 态到 $\psi_k$ 态的光谱跃迁才是对称性允许的。从 $D_{6h}$ 群的特征标表可以看到, $\hat{\mu}_z$ 属于 $A_{2u}$ , $(\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y)$ 属于 $E_{1u}$ ,即 $\Gamma_{xyz} = A_{2u} \oplus E_{1u}$ ,则直积

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_{xyz} = A_{1g} \otimes (A_{2u} \oplus E_{1u}) = A_{2u} \oplus E_{1u}$$

$\Gamma_i$ 表示苯分子基态 $\psi_i$ 所属不可约表示,即 $A_{1g}$ 。从上式可以预计, $\psi_k$

所属的不可约表示要么是 $A_{2u}$ , 要么是 $E_{1u}$ 。由上述分析可得出下表结论。

	对称性允许	对称性禁阻
自旋允许	${}^1E_{1u}$	${}^1B_{1u}, {}^1B_{2u}$
自旋禁阻	${}^3E_{1u}$	${}^3B_{1u}, {}^3B_{2u}$

从对称性和自旋允许跃迁应是 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ , 它正是光谱图中 180 nm 的强吸收带。

实际上, 在分子的电子状态由 $\psi_i$ 跃迁到 $\psi_k$ 的同时, 振动状态也从基态 $\psi_0$ 跃迁到某正则振动方式的基本振动状态 $\psi_m(Q_m)$  ( $Q_m$ 表示正则坐标)。由于振动基态波函数 $\psi_0$ 属于全对称不可约表示 $\Gamma_0$ , 所以有 $\Gamma_i \otimes \Gamma_0 = \Gamma_i, \Gamma_k \otimes \Gamma_0 = \Gamma_k$ 。当积分

$$\langle \psi_i | \hat{\mu}_x | \psi_k \psi_m \rangle, \langle \psi_i | \hat{\mu}_y | \psi_k \psi_m \rangle, \langle \psi_i | \hat{\mu}_z | \psi_k \psi_m \rangle$$

不全为 0, 才发生跃迁。也就是当 $\Gamma_i \otimes \Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_k$ 直积表示包含 $\Gamma_0$ , 不可约表示时, 上述积分才不全为 0, 这样的选律称为振动-电子跃迁选律。由这一选律产生电子光谱带通常都比对称性选律产生的要弱。

现在来看苯分子能否从 ${}^1A_{1g}$ 跃迁到 ${}^1B_{1u}$ 和 ${}^1B_{2u}$ 。对于苯分子的 $\Gamma_i \otimes \Gamma_{xyz} \otimes \Gamma_k$ 有

$$A_{1g} \otimes \Gamma_{xyz} \otimes B_{1u} = (A_{2u} \oplus E_{1u}) \otimes B_{1u} = B_{2g} \oplus E_{2g}$$

$$A_{1g} \otimes \Gamma_{xyz} \otimes B_{2u} = (A_{2u} \oplus E_{1u}) \otimes B_{2u} = B_{1g} \oplus E_{2g}$$

而由苯的振动分析, 对于面内正则振动的分类有

$$\Gamma_{Q_{pi}} = 2A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus 4E_{2g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_{1u}$$

对于面外的正则振动的分类有

$$\Gamma_{Q_{pz}} = 2B_{2g} \oplus E_{1g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_{2u}$$

因此包含有 $\Gamma_0$ , 即 $B_{2g}$ 和 $E_{2g}$ 。这样 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ 和 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ 的跃迁可能就是出现在 180 nm 和 260 nm 处的两个吸收带。

在 330 nm 处的很弱的吸收带, 可能是对称性允许、自旋禁阻

的 $A_{1g} \rightarrow {}^2E_{1g}$ 跃迁。当苯中掺杂 $O_2$ 和 $NO$ 等顺磁性分子时,这个谱带很敏感,说明这是一个自旋不守恒的跃迁。

## 12.1.2 2-吡啶酮与2-羟基吡啶异构体的确定

吡啶及其2-取代衍生物的紫外光谱波数 $\nu$ 与我们<sup>[1]</sup>用CNDO/2方法计算的前线轨道能级差 $\Delta E$ 列在表12-1中。将表中前8个化合物的紫外光谱波数 $\nu$ (以 $1.986 \times 10^{-23} J$ 为单位,下同)与 $\Delta E$ (以 $1.6022 \times 10^{-19} J$ 为单位,下同)进行线性回归,结果为

$$\nu \times 10^{-4} = 2.1019 \cdot \Delta E + 2.5049 \quad (12-2)$$

$$r = 0.255$$

由关系式(12-2)计算的波数值及其相对误差也列在表12-1中。

表 12-1 吡啶的2-取代衍生物紫外光谱·波数及前线轨道能级差

名称	$\Delta E$ / $1.6022 \times 10^{-19} J$	$\nu / 1.986 \times 10^{-23} J$		
		实验值	理论值	相对误差
吡 啶	0.6037	39063	37756	3.35%
2-氟吡啶	0.6007	38835	37692	2.94%
2-甲基吡啶	0.5935	38241	37541	1.83%
2-氯吡啶	0.5660	37951	36962	2.61%
2-吡啶甲酸	0.5516	37807	36659	3.04%
2-乙酰吡啶	0.5332	37594	36272	3.52%
2-羟基吡啶	0.5863	33784	37389	-10.67%
2-氨基吡啶	0.5577	33784	36787	-8.89%
2-吡啶酮	0.4883	33784	34671	-2.63%
2-吡啶亚胺	0.4683	33784	33882	-0.29%

\* 溶剂: 甲醇。

[1] 罗明道, 徐顺, 焦庚辛. 2-取代吡啶衍生物的CNDO/2计算和分子光谱研究. 化学学报, 1986, 44: 975

由表 12-1 所列数据可以看出,在回归分析中 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶的误差较大,分别为  $-10.67\%$  和  $-8.89\%$ , 它们的紫外光谱波数小于由  $\Delta E$  计算出来的理论波数值。

产生如此大的误差的原因,可能是这两种化合物是以其互变异构体的形式存在,为了检验这一设想,故又选用氯仿为溶剂,测量了 2-羟基吡啶的红外光谱,同时也测量了氯仿的红外光谱作为背景扣除。结果发现 2-羟基吡啶在  $1700\sim 1600$  ( $1.986\times 10^{-23}\text{J}$ ) 之间有强的羰基伸缩振动吸收,此羰基的峰位向低波数移动,可以断定它与共轭体系相连。由 2-羟基吡啶的红外光谱、紫外光谱以及 2-羟基吡啶、吡啶酮的 CNDO/2 计算,可以确定在测量条件下,试样主要是以互变异构体吡啶酮的形式存在。

2-氨基吡啶和 2-羟基吡啶的紫外光谱波数相同,故 2-氨基吡啶也应该有类似的结构。对 2-氨基吡啶设想的互变异构体也进行了 CNDO/2 处理,并且认为测得的紫外光谱主要是它们的互变异构体产生的。根据这一想法,运用 2-吡啶酮和 2-吡啶亚胺的前线轨道能级差(表 12-1 中)代替 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶的数据,再进行线性回归,结果为

$$\begin{aligned}\nu \times 10^{-4} &= 3.9465 \cdot \Delta E + 1.5400 & (12-3) \\ r &= 0.951\end{aligned}$$

由关系式 (12-3) 计算的部分波数值及其相对误差也列在表 12-1 中。

考虑互变异构体后的线性回归方程的相关系数由原来的 0.255 提高到 0.951, 最大相对误差由原来的  $-10.67\%$  减小到  $3.06\%$ , 这进一步证实对 2-羟基吡啶和 2-氨基吡啶存在互变异构体推断的正确性。

关系式 (12-3) 说明吡啶的 2-取代衍生物的紫外光谱波长的位置与 HOMO 到 LUMO 的跃迁相联系, 因此前线轨道能级的变化和紫外光谱  $\nu$  的变化相一致。

## 12.2 红外和拉曼光谱

### 12.2.1 分子振动的 Schrödinger 方程

一个振动分子的复杂、混乱内部运动是由许多简单的振动叠加而成的。这些简单的振动通称为正则振动或正则振动方式。一个分子的正则方式可用第  $i$  个原子的质量加权位移坐标  $q_i$  来表示

$$q_i = A_{ik} \cos(2\pi\nu_k t + \epsilon_i)$$

而正则坐标  $Q$  可以写成  $q_i$  的线性组合, 即

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} C_{ik} q_i, \quad C_{ik} = A_{ik} / \left( \sum_i A_{ik} \right)^{1/2} \quad (12-4)$$

群论方法应用到分子振动问题中去是由于分子的正则振动方式及正则坐标有一定对称性。如果假定分子中的原子是静止的, 则分子存在一定数目的对称元素。然而实际分子中的原子是在振动的, 因此对称元素被认为是存在于分子的平衡构型中。

一个原子有 3 个自由度,  $N$  个原子的分子有  $3N$  个自由度, 非线性分子有  $3N-6$  个振动自由度, 线性分子有  $3N-5$  个自由度, 正则振动方式数等于该分子所具有的振动自由度数。

当采用正则坐标时, 振动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi^v}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2 \Psi^v = E^v \quad (12-5)$$

令

$$\begin{aligned} \Psi^v(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) &= \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \cdots \Psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) \\ &= \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_i(Q_i) \end{aligned}$$

对于分子振动的 Hamilton 算符  $\hat{H}^v(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N})$  假定可以写成单个正则振动 Hamilton 算符  $\hat{H}_i(Q_i)$  的加和, 即

$$\hat{H}^v = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i(Q_i)$$

振动能量可写成

$$E^v = \sum_{i=1}^{3N-6} E_i$$

于是,经分离变量后仅含一个正则坐标  $Q_i$  的振动方程为

$$-(\hbar^2/2)(\partial^2 \Psi_i(Q_i)/\partial Q_i^2) + (1/2)\lambda_i Q_i^2 \Psi_i(Q_i) = E_i \Psi_i(Q_i) \\ i=1, 2, \dots, 3N-6 \quad (12-6)$$

这个方程就是一维谐振子的 Schrödinger 方程。其解为

$$E_i = [n_i + (1/2)]h\nu_i \quad (12-7)$$

$$\Psi_i(Q_i) = N_i e^{-(1/2)\alpha_i Q_i^2} H_{n_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i) \quad (12-8)$$

其中  $N_i$  是归一化常数;  $\alpha_i = (2\pi/\hbar)\lambda_i^{1/2} = (4\pi^2/\hbar)\nu_i$ ,  $\nu_i = \lambda_i^{1/2}/2\pi$  (基频),  $n_i = 0, 1, 2, \dots$ , 振动量子数;  $H_{n_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i)$  是 Hermite 多项式。

非线性多原子分子的振动能级在谐振子近似中为

$$E^v = \sum_{i=1}^{3N-6} [n_i + (1/2)]h\nu_i \quad (12-9)$$

相应的振动波函数为

$$\Psi_{n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}}^v = N e^{-(1/2) \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i Q_i^2} \prod_{i=1}^{3N-6} H_{n_i}(\alpha_i^{1/2} Q_i) \quad (12-10)$$

当  $n_1 = n_2 = \dots = n_{3N-6} = 0$  时, 得最低能级, 即基态, 而基态的能量为

$$E_0^v = \sum_{i=1}^{3N-6} (1/2)h\nu_i \quad (12-11)$$

基态波函数为

$$\Psi_0^v = N e^{-(1/2) \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i Q_i^2} \quad (12-12)$$

$N$  为归一化因子。当  $n_1 = n_2 = \dots = n_{k-1} = 0, n_k = 1, n_{k+1} = n_{k+2} = \dots = n_{3N-6} = 0$  时的振动能级为基本能级, 其能量为

$$E_k^v = E_0^v + h\nu_k \quad (12-13)$$

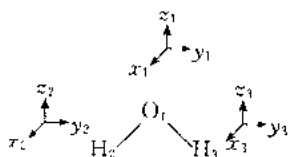
因此, 在基态和基本能级间的跃迁中产生的吸收辐射或发射辐射的频率是  $(E_k^v - E_0^v)/\hbar = \nu_k$ , 为第  $k$  个基本频率。其相应的波函数为

$$\Psi_k^* = \Psi_{00\dots 0} \propto \Psi_0^* H_1(a_k^{-1/2} Q_k) \propto \Psi_0^* Q_k \quad (12-14)$$

分子红外光谱和拉曼光谱是受基态和基本能级间的跃迁支配的,但实际上能观察到的基频数目达不到  $3N-6$ ,这是因为有些  $\lambda$  值是相等的(致使基本能级简并),选择定则也限制了某些跃迁。

## 12.2.2 水蒸气分子的红外光谱

水分子属于  $C_{2v}$  群,坐标由下表示之。



水分子的坐标

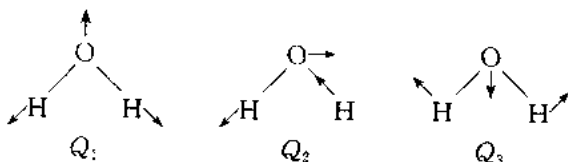
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_y$
$\Gamma$	9	-1	1	3	

当把  $C_{2v}$  群的对称操作作用到  $(x_1, y_1, \dots, y_3, z_3)$  上得到可约表示  $\Gamma$  (见  $C_{2v}$  群表) 向不可约表示分解:

$$\Gamma = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

扣除 3 个平动:  $A_1, B_1, B_2$  和 3 个转动:  $A_2, B_1, B_2$ , 还剩 3 个振动:  $2A_1, B_2$ 。

水分子的正则振动方式有



这些正则方式具有两个重要的性质:

① 可以把表示原子瞬时位移的每一个矢量看成是 3 个基矢的合成矢量。

② 每一个正则方式形成了一个不可约表示的基。

例如:当  $C_{2v}$  群的群元素分别作用在  $Q_1$  上时,有  $E Q_1 = 1 \cdot Q_1$ ,  $C_2 Q_1 = 1 \cdot Q_1$ ,  $\sigma_{xz} Q_1 = 1 \cdot Q_1$ ,  $\sigma_{yz} Q_1 = 1 \cdot Q_1$ 。看出所得的 1, 1, 1, 1 与  $A_1$  不可约表示特征标相同,因此  $Q_1$  属于  $A_1$  不可约表示。同理,  $Q_2, Q_3$  分别属于  $B_2, A_1$  不可约表示。

判断是否有振动能级间的跃迁,可以根据选择定则  $\langle \Psi_0^v | \hat{u} | \Psi_k^v \rangle$  积分来判断。 $\Psi_0^v$  是基态波函数; $\Psi_k^v$  是  $\Psi_0^v$  与  $Q_k$  的乘积,即  $\Psi_k^v \propto \Psi_0^v Q_k$ ,  $Q_k$  属于某个不可约表示  $\Gamma^k$ 。所以实际上判断

$$\langle \Psi_0^v | x | \Psi_0^v Q_k \rangle, \langle \Psi_0^v | y | \Psi_0^v Q_k \rangle, \langle \Psi_0^v | z | \Psi_0^v Q_k \rangle$$

是否为 0。由上述分析,若  $x$  与  $Q_k$  属于同一不可约表示,则

$$\langle \Psi_0^v | x | \Psi_k^v \rangle \approx \langle \Psi_0^v | x | \Psi_0^v Q_k \rangle \neq 0$$

就可能发生基频跃迁。将  $Q_1, Q_2, Q_3$  分别代入选择定则,有

$$\langle \Psi_0^v | z | \Psi_0^v Q_1 \rangle \neq 0$$

$$\langle \Psi_0^v | y | \Psi_0^v Q_2 \rangle \neq 0$$

$$\langle \Psi_0^v | z | \Psi_0^v Q_3 \rangle \neq 0$$

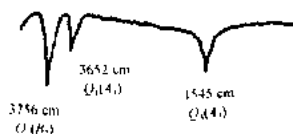


图 12-4 水蒸气的红外光谱图

所以有 3 个跃迁发生,可能有 3 个谱带。这与水蒸气的红外光谱 (见图 12-4) 相一致。基于力常数就可以判断 3 个吸收带,通常弯

曲振动所需的能量比伸缩振动小。从而可以肯定  $1545 \text{ cm}^{-1}$  为弯曲振动带 ( $Q_3$ ), 而对称伸缩振动的能量比不对称伸缩振动的小, 所以  $3652 \text{ cm}^{-1}$  为对称伸缩振动带 ( $Q_1$ ),  $3756 \text{ cm}^{-1}$  为不对称伸缩振动带 ( $Q_2$ )。

关于水分子力常数的计算,可按 Wilson 等提出的  $F, G$  矩阵法,即

$$|FG - E\lambda| = 0 \quad (12-15)$$

其中  $F$  是一种力常数矩阵,这样把振动的位能引入了方程。 $G$  是包含原子的质量和原子的某些空间关系的矩阵,因而就将动能引入了方程。 $E$  是单位矩阵,  $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ 。

水分子的内坐标:两个 O—H 距离  $r$  的振动位移  $\Delta r_1$  和  $\Delta r_2$  是属于  $A_1 \oplus B_1$ ; HOH 角  $\Delta\theta$  属于  $A_1$  不可约表示。用  $P^{A_1}$  和  $P^{B_1}$  投影算符作用  $\Delta r_1$  上可以得到:  $S_2 = (1/2)(\Delta r_1 + \Delta r_2)$ ,  $S_3 = (1/2)(\Delta r_1 - \Delta r_2)$ 。于是水分子振动的对称坐标为

$$\begin{array}{ll} A_1 & \begin{cases} S_1 = \Delta\theta \\ S_2 = (1/2)(\Delta r_1 + \Delta r_2) \end{cases} \\ B_1 & S_3 = (1/2)(\Delta r_1 - \Delta r_2) \end{array}$$

假定各原子核作谐振动。分子位能

$$2V = \sum_{i,k} f_{ik} S_i S_k \quad (12-16)$$

式中  $S_i$  和  $S_k$  是在内坐标内变化,  $f_{ii}$  和  $f_{kk}$  以及求和是对所有的  $i$  和  $k$ 。如  $f_{ii} S_i^2$  项是表示一个给定键伸缩的位能或一个给定角弯曲的位能。而交叉项则表示这些运动之间的相互作用能。 $f_{ik}$  称为力常数。对水分子  $f$  矩阵为

	$\Delta r_1$	$\Delta r_2$	$\Delta\theta$
$\Delta r_1$	$f_r$	$f_{rr}$	$f_{r\theta}$
$\Delta r_2$	$f_{rr}$	$f_r$	$f_{r\theta}$
$\Delta\theta$	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	$f_\theta$

若将内坐标写成列矩阵  $S$  和行矩阵  $S'$ , 则有

$$2V = S' f S \quad (12-17)$$

若力常数在对称坐标内表示为  $F$ , 对称坐标的列矩阵为  $S$ , 行矩阵为  $S'$ , 则

$$2V = S' F S \quad (12-18)$$

$S'$  和  $S$  之间的关系有

$$S' = U S \quad (12-19)$$

式中矩阵  $U$  是

$$\begin{array}{ccc} & \Delta r_1 & \Delta r_2 & \Delta\theta \\ \begin{matrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

$U$  是正交矩阵, 其转置矩阵  $U' = U^{-1}$  (逆矩阵)。于是式(12-19)可写成

$$S = U^{-1} S = U' S \quad (12-19)'$$

和

$$S' = (U' S)' = S' U \quad (12-20)$$

式(12-17)和式(12-18)相等, 得

$$S' F S = S' F S \quad (12-21)$$

将式(12-20)和式(12-19)'代入式(12-21), 有

$$F = U F U^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_r & f_\pi & f_\theta \\ f_r & f_r & f_\theta \\ f_\theta & f_\theta & f_\theta \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2} f_\theta & 0 \\ \sqrt{2} f_\theta & f_r + f_\pi & 0 \\ 0 & 0 & f_r - f_\pi \end{bmatrix} \quad (12-22)$$

$F$  矩阵中有一个是关于两个  $A_1$  振动的  $2 \times 2$  的方块因子, 另一个是关于  $B_1$  振动的一维因子。

同样,  $G$  矩阵有

$$G = U g U' \quad (12-23)$$

$g$  矩阵为

$$\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{bmatrix}$$

且  $g_{11} = g_{22}$ ,  $g_{13} = g_{23}$ , 将  $U, U'$  代入式(12-23), 得

$$G = \begin{bmatrix} g_{33} & \sqrt{2} g_{13} & 0 \\ \sqrt{2} g_{13} & g_{11} + g_{12} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11} - g_{12} \end{bmatrix}$$

最常用的  $g_{ij}$  已列成一般表示式的表。这里

$$g_{11} = \mu_H + \mu_O, \quad g_{12} = \mu_O \cos \theta$$

$$g_{13} = -(\mu_O/r) \sin \theta, \quad g_{33} = 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O \cos \theta)/r^2$$

$\mu_H$  为 H 原子质量的倒数, 等等。这样  $G$  矩阵就成为

$$G = \begin{pmatrix} \frac{2(\mu_H + \mu_O - \mu_O \cos \theta)}{r^2} & -\frac{\sqrt{2}\mu_O}{r} \sin \theta & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}\mu_O}{r} \sin \theta & \mu_H + \mu_O(1 + \cos \theta) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H + \mu_O(1 - \cos \theta) \end{pmatrix}$$

这与  $F$  矩阵分块是对应的。

对水分子来说, 利用  $\theta = 104^\circ 31'$  和  $r = 0.0958 \text{ nm}$  得到

$$G = \begin{pmatrix} 234.858 & -0.8934 & 0 \\ -0.8934 & 1.047 & 0 \\ 0 & 0 & 1.078 \end{pmatrix} \text{ ①}$$

这样水分子的久期方程可分解为

$$A_1: \begin{pmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{\theta r} \\ \sqrt{2}f_{r\theta} & f_r + f_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 234.858 & -0.8934 \\ -0.8934 & 1.047 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} = 0$$

$$B_1: 1.078(f_r - f_\pi) = \lambda$$

可借助反复渐近法求其力常数。

### 12.2.3 力常数的量化计算

量子力学计算力常数, 是计算沿某一正则坐标的几个点体系的总能量, 然后令其值与一多项式值相吻合。由此得到具有适当单位的平方项系数, 就是计算的力常数。鄢国森<sup>②</sup> 等对分子振动力常

① 此矩阵是以  $r = 0.0958 \text{ nm}$  为单位计算得到的。

② 鄢国森等, 分子振动力常数计算  $A$  矩阵和  $F$  矩阵的性质, 高等学校化学学报, 1986, 7: 351

数计算的  $A$  矩阵和  $F$  矩阵的性质和大分子振动的一般价力常数计算方法进行了研究。Dewar 等<sup>①</sup>用 MINDO/2、Sustman 等<sup>②</sup>用 NDDO 方法计算了力常数。将计算的拉伸力常数与实验值一并列入表 12-2。

表 12-2		计算的和实验力常数的比较		单位: $10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
分子		MINDO/2	NDDO	实验值
$\text{C}_2\text{H}_6$	C—C	5.4	13.2	4.5
	C—H	5.6	15.2	4.8
$\text{C}_2\text{H}_4$	C=C	10.1	25.4	9.6
	C—H	5.8	15.2	5.1
$\text{C}_2\text{H}_2$	C≡C	15.9	36.8	15.8
	C—H	6.3	16.1	5.9
$\text{C}_6\text{H}_6$	C=C	9.4	22.6	7.6

从表 12-2 可见, 用 MINDO/2 计算的力常数与实验值相接近, 而 NDDO 法计算的偏差较大。当然, 从头计算法计算的力常数是与实验值很接近的。黎乐民等<sup>③</sup>用诱导自洽场计算了力常数。另外, 杨频<sup>④</sup>从 Heilmann-Feynman 定理研究过力常数等。

#### 12.2.4 振动频率的量化计算

对于共轭分子, HMO 法计算的键级与波数的平方  $\omega^2$  之间存在一个线性关系:

① Dewar MJS, et al. Ground states of  $\sigma$ -bonded molecules. R. J. Am. Chem. Soc., 1970, 92: 590

② Sustmann R. Molecular orbital calculations on carbonium ions. J. J. Am. chem. Soc., 1969, 91: 5350

③ 黎乐民等. 用诱导自洽方法计算振动力常数的研究. 化学学报, 1993, 51: 754

④ 杨频. Heilmann-Feynman 定理在化学键研究中的应用——双原子键的三中心静电模型. 化学学报, 1979, 37: 53

$$\tilde{\nu}^2 = \tilde{\nu}_0^2 + \tilde{\nu}_1^2 P_{\mu\nu} \quad (12-24)$$

式中,  $P_{\mu\nu}$  是  $\mu$  与  $\nu$  原子间的键级。

从头计算法<sup>①</sup> 和最大重叠对称轨道 (Maximum overlap symmetry orbital, 即 MOSMO) 法<sup>②</sup> 计算的一些化合物振动频率列于表 12-3。

表 12-3		一些简单化合物的振动频率		单位: $\text{cm}^{-1}$
分子	实测值	ab initio 计算法	MOSMO 计算值	
HF	3962	4038	3694	
CO	2142	2138	1671	
CH <sub>4</sub>	3019( $t_2$ )	3302	3514	
	2917( $a_1$ )	3197	3297	
	1534( $e$ )	1703	1488	
	1306( $t_2$ )	1488	1209	
H <sub>2</sub> O	3756( $b_1$ )	4188	3899	
	3657( $a_1$ )	4070	3690	
	1595( $a_1$ )	1826	1380	

Meger 等对于一些氢化物分子的振动频率进行了从头计算 (见表 12-4)。

甲硝胺及其同位素衍生物的谐性力场和振动光谱<sup>③</sup> 和  $\gamma$ -吡啶甲酸的谐性力场和振动光谱<sup>④</sup> 已用从头计算法进行了研究。

① Hehre W J, et al. Ab initio molecular orbital theory. New York: Wiley-Intersciences, 1986

② Zhan Chang-Gao. Molecular equilibrium geometries and vibrational frequencies by maximum overlap symmetry molecular orbital method. Inter. J. Quantum Chem., 1992, 41: 773

③ 肖鹤鸣等. 硝胺及其甲基衍生物的从头算研究. ■. 化学学报, 1992, 50: 1063

④ 范康年, 潘石麟等.  $\gamma$ -吡啶甲酸及其同位素衍生物的谐性力场和振动光谱的从头计算研究. 化学学报, 1995, 53: 637

表 12-4

振动频率的从头计算<sup>②</sup>单位:  $\text{cm}^{-1}$ 

分子	计算值	实验值	分子	计算值	实验值
LiH	1401.5	1405.7	NaH	1172.3	1172.2
BcH	2064.6	2060.8	MgH	1492.3	1497.0
BH	2352.1	2366.9	AlH	1691.7	1682.6
CH	2841.7	2858.5	SiH	2034.7	2041.8

注: Meger W, et al. PNO-CL and CEPA studies of electron correlation effects II. J. Chem. Phys., 1975, 63: 2356

### 12.2.5 含金属原子化合物的振动光谱

据报道, 铑能催化合成气加氢形成多种产物, 该反应所生成的活性中间物——铑羰基氢化物的红外光谱在  $2\,020 \sim 2\,045\text{ cm}^{-1}$  范围内, 且随着氢原子数目的增加, 其红外光谱向低波数移动。对于含 Rh—H 键的 Rh 的配合物, 多个 Rh—H、C—O 在  $2\,020 \sim 2\,045\text{ cm}^{-1}$  的实验光谱变化实难辨其归属。

探求形成多氢铑羰基氢化物的结构及其变化规律, 田安民等<sup>①</sup>采用从头计算法, 对 Rh 的 36 个内层电子采用相对论有效芯势, 外层价轨道采用  $3s3p4d/1s1p1d$  收缩高斯基, C, H, O 使用 6-31G 基, 对氢还加 1 个  $a_s=0.1219$  的弥散函数, 振动分析采用 ab initio 数值法。计算表明: 形成 1, 2, 3 氢铑羰基氢化物是可能的。在所计算的所有铑羰基氢化物的振动模式中均有一个与 Rh—H 有关的振动模式强度最大, 且随着羰基氢化物中 H 数目的增加, 其相对强度越来越大, 并发生红移; C—O 伸缩振动的强度则随 H 数目的增加而逐渐减小, 且逐渐蓝移。计算还说明: 随着铑羰基氢化物中 H 数目的增加,  $2\,050\text{ cm}^{-1}$  附近的 C—O 伸缩振动强度逐渐降低, 最后消失; 同在  $2\,000\text{ cm}^{-1}$  附近生成的新谱带为 Rh—H

① 田安民等, 铑羰基氢化物的量子化学研究, 高等学校化学学报, 1995, 16: 626

的各振动模式的叠加。这是  $2050\text{ cm}^{-1}$  附近 IR 谱红移的本质。对于 3 氢铑羰基氢化物的两种对称性结构计算中,其 Rh—H 伸缩频率分别为  $2017\text{ cm}^{-1}$  和  $2136\text{ cm}^{-1}$ , 均与  $\text{H}_2$  在 Rh 上化学吸附实验值  $2013\text{ cm}^{-1}$  相接近。

对于  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  的振动光谱,有人采用循环矩阵方法使  $G$ 、 $F$  矩阵的循环子矩阵对角化<sup>①</sup>, 以使问题简化。

## 12.2.6 氢键红外光谱的量化研究

红外光谱研究氢键的报道很多。用量子化学方法探求形成氢键时的红外光谱的变化规律是有意义的。对异腈与羟基化合物形成氢键体系,用 CNDO/2 和 *ab initio* 方法计算结果表明它们两者可以形成相当强的氢键,该体系氢键键能的减弱与 OH 键的伸缩振动红外光谱的红移有明显的平行关系。

Latajka 等<sup>②</sup> 用 6-31G\*\* 基组等全优化计算了  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HOH}$  氢键体系的几何构型和振动频率。表 12-5 中列出了用 +VP\* 方法计

表 12-5  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HOH}$  和氘化合物的振动频率  
和绝对强度的 +VP\* 基组计算值

$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HOH}$		$\text{H}_3\text{N}\cdots\text{DOD}$		$\text{D}_3\text{N}\cdots\text{DOD}$	
$\nu/\text{cm}^{-1}$	$A/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$A/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$A/\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$
669	215	513	152	483	118
443	124	362	77	315	60
181	59	158	42	133	27
219	37	202	16	160	16
115	3.3	112	3.3	102	4.2
50	0.5	37	0.3	36	0.3

① Gellei B. Determination of molecular symmetry coordinates using Circulant matrices. J. Mol. Struct., 1984, 114: 21

② Latajka Z, et al. Structure, energetics, and vibrational spectrum of  $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HOH}$ . J. Phys. Chem., 1990, 94: 217

算此体系的振动频率和绝对强度。 $+VP^+$  基组是由  $6-31G^{**}$  加上扩展的  $sp$  壳层(非氢中心)。表中还列出氧的化合物。

Wojcik 从分析振动 Hamilton  $\hat{H}$  和质子伸缩振动波函数出发,建立理论模型,阐明了气相  $(CH_3)_2O \cdots HCl$  体系中  $Cl-H$  伸缩振动的红外光谱。

### 12.2.7 拉曼光谱

量子化学和实验证明,只要振动转动过程分子的极化率有较大变化(因为受光的交变电场作用时分子转向和变形而引起诱导偶极矩变化),就可观察到拉曼光谱。例如:  $CO_2$  分子有 4 种振动方式(一个对称伸缩振动,一个反对称伸缩振动,两个弯曲振动),有 3 个振动在红外光谱中观察出来,对称伸缩振动没有红外活性。然而对称伸缩时,两个  $C=O$  键同时伸长或缩短,分子的极化率发生了变化,因而可在拉曼光谱中观察到。又如,非极性双原子分子  $N_2, O_2$  等虽然没有红外光谱,但可观察到拉曼光谱。因此两者是互相补充的。 $H_2O$  是较差的拉曼散射物,所以很多含水体系可以从拉曼光谱获得有用信息。激光为拉曼光谱研究提供了理想的、强的单色源,推动拉曼光谱的发展。拉曼光谱对研究水溶性的生物活性化合物很有价值。

基频拉曼活性的定则可描述为:如果所包含的这个正则方式与分子的极化率张量的一个或多个的组分是属于相同的不可约表示,则这个基频跃迁将是拉曼活性的。数学表达为

$$\langle \Psi_0^v | P | \Psi_m^v \rangle \neq 0$$

可能有拉曼活性。 $P$  是极化率张量的组分,是一种笛卡儿坐标的函数,即  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ 。

拉曼光谱中,仅在对于对称中心  $i$  的对称性相同的两态之间才能发生跃迁( $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$ );在红外光谱中,仅在对于对称中心  $i$  的对称性相反的两态之间才能发生跃迁( $g \leftrightarrow u$ )。这称为相互排斥定则。

## 12.3 核磁共振

原子核中的质子和电子一样作自旋运动,且是量子化的。不同核的自旋量子数  $I$  不同,可以为 0 (如  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  等)、半整数 (如  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  等) 为  $\frac{1}{2}$  时,核自旋磁量子数  $m_I$  为  $\pm \frac{1}{2}$ ,只能有两种取向。当取向  $\mu_N$  与外加磁场  $H_0$  平行时,能量  $E_1$  低;当  $\mu_N$  与  $H_0$  反向平行时,能量  $E_2$  高,如图 12-5,两者之差为  $\Delta E$ ,当外来电磁波频率  $\nu$  满足下式

$$\Delta E = h\nu = 2\mu_N H_0 \quad (12-25)$$

低能级的核就会吸收电磁波,跃迁到高能级,这称为核磁共振

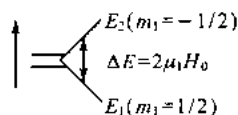


图 12-5  $I = \frac{1}{2}$  核在外磁场  $H_0$  中的能级

(Nuclear Magnetic Resonance), 常记为 NMR。其道理和吸收光谱类似,但频率在无线电波范围。它可用来测定分子结构,判别同分异构体,研究反应速率和分子内旋转等。

### 12.3.1 NMR 的量子力学描述

在量子理论中,核磁矩与磁场之间相互作用的 Hamilton 算符  $\hat{H}$  为

$$\hat{H} = \mu_N \cdot H_0 \quad (12-26)$$

其中,  $\mu_N = \gamma \hat{I} \hbar$ 。代入上式得

$$\hat{H} = -\hbar H_0 \cdot \hat{I}$$

这里  $\hat{I}$  为自旋算符,  $\gamma$  是经典进动角动量与外加磁场大小之比,称为旋磁比。按照量子力学自旋角动量的一般性质,其能级为

$$E_m = -\hbar m H_0 \quad (12-27)$$

式中  $m$  取值由  $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ , 共有  $2I+1$  个能级。负号

表示磁矩与磁场同向时能量较低,反向时能量较高,垂直时能量为零。

从能级  $m$  到  $m'$  之间每单位时间的感应跃迁几率为

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 |\langle m | \hat{I}_x | m' \rangle|^2 \delta(\gamma_{mm'} - \gamma) \quad (12-28)$$

式中,  $\nu H_1$  为射频场在  $x$  方向上的大小,而  $H_0$  是在  $z$  方向;  
 $\langle m | \hat{I}_x | m' \rangle$  为核自旋算符  $x$  分量的矩阵元,只是在  $m = m' \pm 1$   
 时不等于零; $\delta(\gamma_{mm'} - \gamma)$  是 Dirac delta 函数( $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$ ,当  
 $x \neq 0$  时,  $\delta(x) = 0$ )当  $\gamma_{mm'} = \gamma$  时,才不等于零。

### 12.3.2 化学位移

同一种核,由于在分子中的环境不同,核磁共振吸收峰的位置发生变化,这就称为化学位移。核由于外围电子的存在,与外磁场的相互作用受到屏蔽,使核实际感受的有效磁场  $H$  比外加磁场  $H_0$  略小一些,表示为

$$H = (1 - \sigma) H_0 \quad (12-29)$$

这里,  $\sigma$  为屏蔽常数(对质子约为  $10^{-5}$ ),它随核在分子中所处的环境不同而变化。同一核在分子中不同环境下的  $\sigma$  值不同,故  $H$  不同,因此产生核磁共振吸收峰位置不同,这就是化学位移。

通常,选择适当的物质作标准,它在外磁场中有一个有效磁场  $H_{\text{标}}$ ,对于测量样品的质子也有一个有效磁场  $H_{\text{样}}$ ,于是,化学位移定义为

$$\begin{aligned} \delta_i &= \frac{H_{\text{标}} - H_{\text{样}}}{H_{\text{标}}} \times 10^6 = \frac{\sigma_{\text{样}} - \sigma_{\text{标}}}{1 - \sigma_{\text{标}}} \times 10^6 \\ &\approx (\sigma_{\text{样}} - \sigma_{\text{标}}) \times 10^6 \end{aligned} \quad (12-30)$$

$\delta_i$  的单位是 ppm,即百万分之一。 $\sigma_{\text{标}}$ 、 $\sigma_{\text{样}}$  分别为标准和样品的屏蔽常数。质子谱通用的标准物是四甲基硅(( $\text{CH}_3$ )<sub>4</sub>Si)记为 TMS,令其  $\delta = 0$ 。 $\delta$  是最常用的一种化学位移标度,在图谱中  $\delta$  从右至左数值增大。有些文献采用  $\tau$  为标度,它规定 TMS 质子的  $\tau = 10$  ppm,

和  $\delta$  的关系为

$$\tau = 10.0 - \delta$$

一般质子化学位移 ( $\delta$  或  $\tau$  值) 的变化范围约 10 ppm。 $^{13}\text{C}$  化学位移的范围是 600 ppm。当参考物为  $\text{CS}_2$  和苯时,  $^{13}\text{C}$  核位移  $\delta_c = (\sigma_{\text{样}} - \sigma_{\text{标}}) \times 10^6$  ppm; 当参考物采用 TMS 时,  $\delta_c$  与式 (12-30) 一致。

屏蔽常数的微扰法和变分法的处理, 文献已作了介绍。屏蔽常数的计算和数学推导已进行了研究。这里只介绍一个求屏蔽常数的式子:

$$\sigma_{\text{Niu}} = \langle \Psi^0 | \hat{H}_{\text{Nu}}^{(1,0)} | \Psi \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_{\text{N}}^{(0,10)} | \Psi_{\text{N}}^{(1,00)} \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_t^{(1,00)} | \Psi_{\text{Nu}}^{(0,1,0)} \rangle + \dots \quad (12-31)$$

式中

$$\hat{H}^0 = - \sum_i \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_N Z_N e^2 r_{iN}^{-1} \right) + \sum_{ij} e^2 r_{ij}^{-1} \quad (12-32)$$

$$\hat{H}_{\text{Nu}}^{(1,0)} = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i (r_i r_{iN} \hat{\partial}_{iu} - r_{iN} r_{iN}) r_{iN}^{-3} \quad (12-33)$$

$$\hat{H}_t^{(1,00)} = \frac{e\hbar^2}{2mc} \sum_i L_{it} \quad (12-34)$$

$$\hat{H}_{\text{N}}^{(0,10)} = \frac{e}{mc} \sum_i L_{iN} r_{iN}^{-3} \quad (12-35)$$

$$L_{it} = i\hbar (r_i \times \nabla_i)_t \quad (12-36)$$

$$L_{iN} = -i\hbar (r_{iN} \times \nabla_i)_t \quad (12-37)$$

其中,  $\nabla$  为电子的梯度算符;  $r_{iN}$ ,  $r_{ij}$ ,  $r_{MN}$  分别是电子-核、电子-电子、核-核之间距离。

$$\Psi^0(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_n(n) \quad (12-38)$$

$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu} \varphi_{\mu}$ ,  $\varphi_{\mu}$  是原子波函数。

上述脚标 N 代表核;  $t, u$  代表  $x, y, z$  方向的分量。

Pople 采用近似处理, 得

$$\sigma_{\text{Niu}}^d = \frac{e^2}{mc^2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \langle \varphi_{\mu} | (r \cdot r_{iN} \hat{\partial}_{iu} - r_{iN} r_{iN}) r_{iN}^{-3} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (12-39)$$

$$\sigma_{N\mu}^p = -\frac{2e^2\hbar^2}{m^2c^2} \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{vac}} (\epsilon_l - \epsilon_j)^{-1} \sum_{\mu' \neq \mu} \sum_{\nu' \neq \nu} [(C_{\mu\nu}C_{\mu'\nu'} - C_{\mu'\nu}C_{\mu\nu'}) \times (C_{\mu'\nu}C_{\mu\nu'} - C_{\mu\nu}C_{\mu'\nu'}) \langle \varphi_i | L_{N\mu} r_N^{-3} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_p | L_{N\mu} | \varphi_i \rangle] \quad (12-40)$$

对各个取向进行平均,便得到核 N 的屏蔽常数

$$\sigma_N = \sigma_{NN}^d + \sigma_{NN}^p + \sum_{M \neq N} \sigma_{MN} + \sigma_N^{\text{deloc}} \quad (12-41)$$

式中,  $\sigma_{NN}^d$  与  $\sigma_{NN}^p$  为局部原子的抗磁和顺磁贡献;  $\sigma_{MN}$  为原子 M 对屏蔽原子 N 的贡献;  $\sigma^{\text{deloc}}$  为环电流产生的效应。

式(12-41)常常用来解释核磁屏蔽和化学位移。局部抗磁屏蔽  $\sigma_{NN}^d$  来源于原子 N 内各轨道中的电子环流。

$$\sigma_{NN}^d = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \langle \varphi_{\mu} | r^{-1} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (12-42)$$

其中  $P_{\mu\mu}$  为原子中电子的集居数。因此原子中电子密度增加,核磁屏蔽也增大。

$\sigma_{NN}^p$  是局部顺磁电流对屏蔽的贡献。此项的产生是由外磁场的作用、基态与激发态混合的结果,并且式(12-40)中只有包括  $p, d, \dots$  原子轨道时,原子积分才有非零值。

屏蔽常数的数值计算可采用从头计算法、EHMO、CNDO、INDO等方法, Ellis 等采用 INDO 计算的  $^{13}\text{C}$  屏蔽常数与实验值较接近。游效曾等<sup>①</sup> 应用 MNDO 近似和规范不变的原子轨道(GIAO)计算了化学位移,提出了 MNDO/GIAO 微扰算法及单电子算符  $1/r_m$  等的简单有效积分法。优化选择 MNDO 的  $\beta_{\mu}$  参数为

$$\beta_s^H = -18.85, \quad \beta_p^C = -27.25, \quad \beta_p^C = -16.18$$

其他 MNDO 参数保持不变。表 12-6 列出部分化合物  $^{13}\text{C}$  化学位移值。

① 游效曾等,核磁共振化学位移的 MNDO/GIAO 微扰法计算,化学学报,1986, 14:1077

表 12-6

 $^{13}\text{C}$  化学位移数据

单位: ppm

化 合 物	$\sigma_A$	$\delta_{\text{MNDX}}$	$\delta_{\text{INDO}}$	$\delta_{\text{exp}}$
$\text{CH}_4$	35.63	0.00	0.00	0.00
$\text{C}^*\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	29.57	6.07	11.77	4.89
$\text{C}_2\text{H}_6$	27.23	8.41	12.25	8.00
$\text{C}^*\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	25.68	9.96	13.41	19.94
$\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_3$	18.96	16.67	23.61	20.11
$\text{C}^*\text{H}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	22.81	12.83	16.57	21.51
$\text{C}^*\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	20.46	15.18	17.35	24.11
$\text{C}_2\text{H}_2$	-45.03	80.67	74.58	75.94
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{C}^*\text{H}_2$	-87.99	123.62	120.03	118.21
$\text{C}_2\text{H}_4$	-95.00	130.64	124.87	126.27

由表 12-6 中数据看出, 用 MNDO/CIAO 法计算的化学位移的平均绝对误差为 6.35 ppm, 最大误差为 16.97 ppm, 而相应的 INDO 法分别为 12.16 和 32.15 ppm。MNDO/CIAO 计算的结果和实验数据之间有良好的线性关系。

### 12.3.3 耦合常数

核自旋耦合常数  $J_{MN}$  与两个核 M, N 的旋磁比  $\gamma_M, \gamma_N$  成正比, 在理论上多用简化耦合常数  $K_{MN}$  进行讨论, 两者的关系为

$$J_{MN} = \frac{h}{2\pi} \gamma_M \gamma_N K_{MN} \quad (12-43)$$

核自旋-自旋耦合相互作用有 5 种情况: ① 核磁矩-磁矩  $\mu_M, \mu_N$  的直接相互作用; ② 电子-核磁矩  $\mu_e, \mu_N$  的相互作用; ③ 核磁矩-电子轨道角动量(有角动量便有磁矩)的相互作用; ④ 核磁矩通过中介电子产生的磁矩的相互作用; ⑤ 费米接触作用。由文献给出的耦合常数表示为

$$K_{MNu} = \langle \Psi^0 | \hat{H}_{MNu}^{(020)} | \Psi^0 \rangle + \langle \Psi^0 | \hat{H}_{Mu}^{(010)} | \Psi_{Nu}^{(010)} \rangle \\ + S_i^{-1} \langle \Psi^0 | \sum_i S_{ii} \hat{H}_{Niu}^{(011)} | \Psi_M^{(011)} \rangle + \dots \quad (12-44)$$

式中,

$$\hat{H}_{MNu}^{(020)} = (r_{MN}^2 \delta_{MN} - r_{MN} r_{MNu}) r_{MN}^{-5} + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i r_{Mi} r_{iNu} r_{iM}^{-3} r_{iN}^{-3} \quad (12-45)$$

$$\hat{H}_{Niu}^{(011)} = (8\pi/3) \delta(r_{iN}) + (r_{iN}^2 \delta_{iu} - 3r_{iN} r_{iNu}) r_{iN}^{-5} \quad (12-46)$$

$S$  是自旋。采用近似的分子轨道,式(12-44)变为

$$K_{MNu} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{MNu}^{(020)} | \Phi_0 \rangle \\ - \sum_{k \neq 0}^{\infty} (E_k - E_0)^{-1} \{ \langle \Phi_0 | \hat{H}_{Mu}^{(010)} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \hat{H}_{Nu}^{(010)} | \Phi_0 \rangle \\ + \langle \Phi_0 | \sum_i S_{ii} \hat{H}_{Niu}^{(011)} | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | \sum_i S_{ii} \hat{H}_{Niu}^{(011)} | \Phi_0 \rangle \} \quad (12-47)$$

式中,  $\hat{H}_{MN}^{(020)}$  项为核磁矩之间的直接相互作用与核磁矩通过中介电子而发生的相互作用;  $\hat{H}^{(010)}$  项为核磁矩与电子轨道角动量之间的相互作用;  $\hat{H}^{(011)}$  项为电子-核磁矩之间的相互作用与费米接触项。

表 12-7 列出了 SOS-PT (Sum-Over-States Perturbation Theory) 与 INDO-CI 波函数计算的某些重原子的耦合常数。

表 12-7 用 SOS-PT 与 INDO-CI 计算的部分重原子耦合常数/Hz

类型	分子	接触项	轨道项	偶极项	轨道加偶极项	合计 $J_{MN}$	$J_{MN}$ 观测值
$^1\text{CC}$	$\text{C}_2\text{H}_2$	69.43	4.13	2.84	6.97	76.40	171.5
	$\text{C}_2\text{H}_4$	29.70	-3.76	0.93	-2.83	26.92	67.6
	$\text{C}_2\text{H}_6$	11.99	-0.55	0.30	-0.25	11.74	34.6
$^1\text{CF}$	$\text{CH}_3\text{F}$	-126.30	-4.15	6.92	2.77	-123.5	-107.5
	$\text{CH}_2\text{F}_2$	-132.64	-12.54	4.50	-8.04	-140.7	-234.8
	$\text{CHF}_3$	-125.53	-17.51	3.30	-14.22	-139.7	-274.3
	$\text{CH}_4$	-85.33	-20.17	2.40	-17.77	-103.1	-259.2

关于  $J_{CH}$  耦合常数有人用 INDO 方法进行了计算, 表 12-8 列出了几个化合物的  $J_{CH}$  的计算值和实测值。也有人在近似计算基础上, 由 C 原子上 s 轨道成分的多少来计算  $J_{CH}$  的值。

表 12-8 几个化合物的  $J_{CH}$  的 INDO 计算值和实测值<sup>①</sup>

分子	INDO 计算的 $J_{CH}$	实测的 $J_{CH}$
$CH_4$	122.91	125.0
$CH_3-CH_3$	122.12	124.9
$CH_2=CH_2$	156.70	156.2
$CH\equiv CH$	232.65	248.7

## 12.4 电子自旋共振

电子自旋共振(简称 ESR)又称为电子顺磁共振(简称 EPR), 它只能研究含一个或多于一个未偶电子自旋的物质, 如溶液和晶体中的顺磁性过渡金属离子、有机三重态分子、自由基等。

### 12.4.1 简单体系的 ESR 谱

先考虑简单情况。具有自旋磁矩  $\mu_S$  的孤立电子与外磁场  $H_0$  相互作用, 其 Hamilton 算符为

$$\hat{H}_S = -H_0 \cdot \hat{\mu}_S = g_e \beta_e \hbar^{-1} H_0 \cdot \hat{S}_z = g_e \beta_e \hbar^{-1} H_0 \hat{S}_z \quad (12-48)$$

其中取  $z$  轴与  $H_0$  平行。Bohr 磁子  $\beta_e$  定义为  $\beta_e = e\hbar/2mc$ ,  $m$  为电子质量。 $\hat{H}_S$  的本征函数是电子自旋函数  $\alpha$  和  $\beta$ , 其本征值为  $\pm(1/2)g_e\beta_e H_0$ 。若电子受到频率为

$$\nu = g_e \beta_e H_0 \hbar^{-1} \quad (12-49)$$

<sup>①</sup> Alsenoy C Van, et al. A CDOE/INDO LMO study of the nuclear spin-spin coupling constants between directly bonded C-H and C-C atoms. Theor. Chim. Acta., 1980, 55: 87

的电磁波照射,则在此两能级间产生吸收跃迁。在  $H_0 = 10000\text{G}$ 、时,ESR 共振频率是  $28\,000\text{MHz}$ ,属于微波范围。

对于分子中的未偶电子,必须对式(12-49)加以修正,使之包括内磁场同电子的作用。对于含有一个未偶电子的足够稀的有机自由基溶液,内部磁场唯一的重要来源是自由基内的自旋不为零的核磁矩。对不太稀的溶液,必须考虑分子间的自旋磁矩的相互作用。

考虑一个具有磁矩  $\mu_e$  的电子与一个具有自旋磁矩  $\mu_N$  的核相互作用。设  $\mu_N$  处于坐标原点,  $r$  为从原点到  $(x, y, z)$  的矢量,  $\mu_N$  在  $(x, y, z)$  产生的磁场  $H(r)$  为  $H(r) = -\mu_N/r^3 + 3(r \cdot \mu_N)r/r^5$ ,  $H(r)$  和在  $r$  处的电子相互作用能  $E$  为  $-\mu_e \cdot H(r)$ ;

$$E = \hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_N/r^3 - 3(\hat{\mu}_e \cdot r)(\hat{\mu}_N \cdot r)/r^5, \quad r \neq 0 \quad (12-50)$$

得出的 Hamilton 算符除了含有电子和核的自旋坐标外,还含有电子的空间坐标  $r$ 。这里只涉及不含电子的空间坐标的自旋波函数和自旋 Hamilton 算符。为得到自旋 Hamilton 算符必须把对应式(12-50)的 Hamilton 对电子空间波函数  $\psi(x, y, z)$  进行平均:

$$\hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_N \int (|\psi|^2/r^3) dxdydz - 3 \int [|\psi|^2 (\hat{\mu}_e \cdot r)(\hat{\mu}_N \cdot r)/r^5] dxdydz \quad (12-51)$$

为了解决  $r \approx 0$  时式(12-51)的困难,采用将核看成是一个半径为  $\epsilon$  的旋转小球的模型,认为核球内部的磁场是均匀的。可以证明核球内电子几率密度和核磁场间的相互作用能量算符

$$\hat{H}_c = -(8\pi/3) |\psi(0)|^2 \hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_N \quad (12-52)$$

此项称为 Fermi 接触项。由模型看出 Fermi 接触能是各向同性的。式中  $\psi(0)$  为电子空间波函数在  $r=0$  处的值。

在完全的分子  $\hat{H}$  中,包含电子的空间坐标和动量,Hamilton 中的接触项必须对电子空间波函数  $\psi$  积分,

$$\int \psi^* \hat{H}_c \psi dxdydz$$

以得到式(12-52)。为满足这个要求,  $\hat{H}_c'$  形式为

$$\hat{H}_c' = -(8\pi/3)\hat{\mu}_e \cdot \hat{\mu}_N \delta(r) \quad (12-53)$$

式中  $\delta(r) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$  是三维 Dirac  $\delta$  函数。

电子和核自旋磁矩之间相互作用是式(12-51)和(12-52)两项之和。对于液体, 分子的快速转动使来自式(12-51)项的相互作用能平均为零。只需考虑式(12-52)。现在处理含一个未偶电子的有机自由基。将  $\mu_e = -g_e\beta_e\hbar^{-1}S$  和  $\mu_N = g_N\beta_N\hbar^{-1}I$  代入式(12-52)中, 得

$$\hat{H}_c = g_e g_N \beta_e \beta_N (8\pi/3\hbar^2) |\psi(0)|^2 \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (12-54)$$

式中  $\beta_N$  是核磁子(有时用  $\beta_p$  表示)。 $\hat{S}$  和  $\hat{I}$  分别为电子和核自旋算符。接触项与外加分子的磁场无关, 其形式可写为

$$\hat{H}_c = (hA/\hbar^2) \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (12-55)$$

$$A = (8\pi/3h) g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi(0)|^2 \quad (12-56)$$

式中  $A$  为超精细偶合常数, 单位 Hz。

一个未偶电子和一个核的体系在外磁场中的自旋 Hamilton 算符应包括电子与磁场, 核与磁场, 电子与核的相互作用, 即

$$\hat{H}_B = g_e \beta_e \hbar^{-1} H_0 \cdot \hat{S} - g_N \beta_N \hbar^{-1} H_0 \cdot \hat{I} + hA \hbar^{-2} \hat{S} \cdot \hat{I} \quad (12-57)$$

$H_0$  取为  $z$  方向, 并利用升降算符  $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ ,  $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ ;  $\hat{S}_- = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_+ = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ , 有

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_e \beta_e \hbar^{-1} H_0 \hat{S}_z - g_N \beta_N \hbar^{-1} H_0 \hat{I}_z + hA \hbar^{-2} \hat{S}_z \hat{I}_z \\ & + (1/2) hA \hbar^{-2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \end{aligned} \quad (12-58)$$

为简单起见, 设核为一质子。选以下 4 个电子-质子自旋函数为基函数

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \alpha(e)\alpha(N), & \varphi_2 &= \alpha(e)\beta(N) \\ \varphi_3 &= \beta(e)\alpha(N), & \varphi_4 &= \beta(e)\beta(N) \end{aligned} \quad (12-59)$$

建立久期行列式。这些函数是  $\hat{S}_z$  和  $\hat{I}_z$  的本征函数, 是零级波函数。对于有机自由基, 与  $H_0 = 5000\text{G}$  时之  $g_e \beta_e / h = 14000\text{MHz}$  相比,  $A$  的范围通常为  $0 \sim 500\text{MHz}$ 。因此式(12-58)中含有  $A$  的项

很小,可以用一级微扰理论处理。包括一级修正在内的能量为

$$\langle \varphi_i | \hat{H}_B | \varphi_i \rangle, \quad i=1,2,3,4 \quad (12-60)$$

利用自旋波函数的正交归一性,可得

$$\begin{aligned} E_1 &= (1/2)g_e\beta_e H_0 - (1/2)g_N\beta_N H_0 + (1/4)hA \\ E_2 &= (1/2)g_e\beta_e H_0 + (1/2)g_N\beta_N H_0 - (1/4)hA \\ E_3 &= -(1/2)g_e\beta_e H_0 - (1/2)g_N\beta_N H_0 + (1/4)hA \\ E_4 &= -(1/2)g_e\beta_e H_0 + (1/2)g_N\beta_N H_0 + (1/4)hA \end{aligned} \quad (12-61)$$

ESR跃迁是由电子的 $\mu_e$ 与入射的微波辐射交变磁场 $H_1$ 的相互作用所引起的,实验装置是使 $H_1$ 与 $H_0$ 垂直,选择规则由积分

$$-H_1 \langle \varphi_i | \hat{\mu}_{1x} | \varphi_j \rangle = g_e \beta_e \hbar^{-1} H_1 \langle \varphi_i | \hat{S}_x | \varphi_j \rangle \quad (12-62)$$

决定。因 $\hat{S}_x \alpha = (\hbar/2)\beta$ ,  $\hat{S}_x \beta = (\hbar/2)\alpha$ ,所以能级1和3、2和4之间的跃迁是允许的。电子自旋反转而核自旋保持不变。跃迁频率为

$$\nu_{3 \rightarrow 1} = \frac{g_e \beta_e H_0}{h} + \frac{1}{2}A, \quad \nu_{4 \rightarrow 2} = \frac{g_e \beta_e H_0}{h} - \frac{1}{2}A \quad (12-63)$$

得到间隔为 $A$ 的双重线;因为能级间距比 $KT$ 小得多,所以两条线的强度相等。观察到的谱线与 $A$ 的符号无关。

现计算最简单的自由基氢原子的 $A$ 。氢原子基态波函数平方为 $|\psi(0)|^2 = 1/\pi a_0^3$  ( $a = 0.0529 \text{ nm}$ ),所以基态氢原子 $A_H$ 为

$$A_H = (8\pi/3h)g_e g_N \beta_e \beta_N (1/\pi a_0^3) = 1420.5 \text{ MHz} \quad (12-64)$$

与实验超精细分裂 $1420.4 \text{ MHz}$ 很接近。当然 $H_0 = 0$ 时,要解久期行列式来求得能量。

对于一个未偶电子与几个自旋为 $1/2$ 的核相互作用的情况,自旋Hamilton中超精细耦合项为

$$\frac{hA}{\hbar^2} \sum_{i=1}^n \hat{S} \cdot \hat{I}_i \quad (12-65)$$

在这种情况下,ESR谱由以 $g_e \beta_e H_0 / \hbar$ 为中心的 $n+1$ 条多重线所组成,相邻谱线间隔是 $A$ ,且相对强度由二项式系数给出。例如 $\text{C}_6\text{H}_5^-$ 的ESR谱示于图12-6。

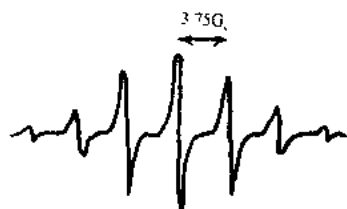


图 12-6  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  的一级微分 ESR 谱相对强度

$$1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$$

对于  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  等一类芳香自由基的电子-质子的偶合常数的非零值可解释如下：两个自旋相同的电子间的相互作用与自旋相反的两个电子相比是不同的，在具有  $\alpha$ -自旋和  $\beta$ -自旋电子数目不相等的分子中，对  $\alpha$ -自旋和  $\beta$ -自旋的电子采用稍微不同的空间分子轨道集合(UHF 法)比配对电子占据同一个空间 MO 能给出更好的波函数和能量。在自由基中， $\alpha$  电子的数目与  $\beta$  电子的数目差 1。对于自由基的  $\sigma$  MO ( $\sigma$  MO 在苯环质子处有非零的几何密度)，两个配对电子不是占据完全相同的空间 MO，因此，自旋为  $\alpha$  的电子的几率密度之和与  $\beta$ -自旋的电子的几率密度之和稍有不同，使在质子处产生一个净的未偶的  $\sigma$  电子密度，从而给出所要求的接触作用。现已清楚，在  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  自由基离子中，未偶  $\pi$  电子自旋为  $\alpha$ ，环上每个质子具稍微过剩的带有  $\beta$  自旋的未偶电子。(若自由基的一特定核具有与未偶电子自旋相反的过剩电子，则称此核有负的自旋密度。)从而在  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$  和类似的芳烃中电子-质子超精细偶合常数是负的。

关于各向异性  $g$  因子和各向异性超精细分裂的自旋体系的 Hamilton 算符的表示，在此就不赘述了。

#### 12.4.2 超精细耦合常数的计算

##### 1) 偶环烯烃自由基

关于未偶  $\pi$  电子和芳香自由基环上的一个质子的偶合常数

A<sub>HH</sub>, McConnell 等<sup>①</sup> 提出下列方程:

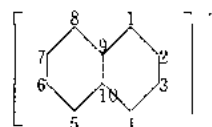
$$A_{HH} = Q\rho_{\pi,C} \quad (12-66)$$

式中  $\rho_{\pi,C}$  是与所指的氢原子成键的 C 原子上未偶  $\pi$  电子的自旋密度,  $\rho_{\pi,C}$  定义为  $\pm 1$  乘以未偶  $\pi$  电子在此 C 原子上的分数。 $\rho_{\pi,C}$  的正负号根据此 C 原子上的净未偶自旋的方向与分子的自旋矢量相同或相反而定。半经验常数  $Q$  近似等于  $-23G$ 。

对于萘负离子, 可用 HMO 法计算出萘分子  $\pi$  分子轨道, 未偶电子放在中性萘分子的最低空轨道  $\psi_6$  上, 其组合情况为

$$\psi_6 = 0.1253(\varphi_1 - \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_8) + 0.2629(-\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_6 + \varphi_7)$$

式中  $\varphi$  为 C 的  $2p_z$  AO, C 原子编号如右图所示。第  $i$  个 C 原子上的未偶电子的分数可由  $\psi_6$  中  $\varphi_i$  的系数的平方求得。我们得出,  $\alpha$  碳原子 (1, 4, 5, 8) 之  $\rho_{\pi,C} =$



0.1809,  $\beta$  碳原子 (2, 3, 6, 7) 之  $\rho_{\pi,C} = 0.0691$ 。计算的耦合常数列在表 12-9 中, 与实验值相吻合。其中还列了两个化合物正、负离子的自旋密度和耦合常数。

由表 12-9 看出, 计算的  $A_i$  与实测值吻合得很好。ESR 谱的总宽度  $Q$  值不同, 与过剩电荷的影响有关。尽管 HMO 和 McConnell 都较粗糙, 但还是较好地反映了其内在联系。

## 2) 杂芳化合物的 ESR 谱

用 HMO 方法计算偶交替共轭杂环烃分子的电荷密度, 然后计算  $A_i$  和  $Q$ , 与实测值很接近。表 12-10 列出了含 N 杂环化合物有关原子的电荷密度、 $A_i$  的计算值与实测值。

以吡嗪为例加以说明, 吡嗪有 2 个等性氮原子和 4 个等性质子。两个等性氮原子给出  $2nI+1=5$  条 ( $n=2, I=1$ ) 谱线, 每条谱线又由于 4 个等性质子分裂为 5 条, 总共 25 条谱线 (图 12-7)。

① McConnell H M, et al. Theory of isotropic hyperfine interaction in  $\pi$ -electron radicals. J. Chem. Phys., 1958, 28:107

表 12.9

一些偶共轭交替烃的 ESR 谱<sup>†</sup>

化合物	离子	位置	HMO 自旋密度	$A_i$ 实测值/G	McConnell $a/G$	$A_i/G$
	负	$\alpha$	0.1810	4.95	27.2	4.95*
		$\beta$	0.0691	1.87		1.88
	负	$\alpha$	0.1934	5.41(5.34)	28.0	5.41*
		$\beta$	0.0967	2.76(2.74)		2.70
	负	$\gamma$	0.0483	1.53(1.51)	34.4	1.36
		$\alpha$		6.65(6.53)		6.65*
		$\beta$	同上	3.12(3.06)		3.30
	正	$\beta$		1.40(1.38)		1.66
		$\gamma$				

注：用 McConnell 公式计算时，用一个质子的实测分裂值（打“\*”）作依据来推出  $Q$  值，然后用这个  $Q$  值来求其它位置上质子的分裂值。 $Q$  值虽不恒定，但负离子大都在 26~30G 左右，而正离子在 34~38G 间。

表 12.10

含氮杂环化合物的  $A_i$  值

化合物	位置	实测值 $A_i/G$	HMO 法 电荷密度	$Q/G$	$A_i$ 计算值 /G
	N	7.22	0.272	26.5	7.22*
	C	2.66	0.114		3.01
	1	5.64	0.218		5.64*
	2	3.32	0.128	26.0	3.31
	5	2.32	0.085		2.20
	6	1.00	0.085		2.20
	9	5.14	0.209		5.14
	1	1.93	0.059	24.7	1.46
	2	1.61	0.048		1.18
	9	3.96	0.118		

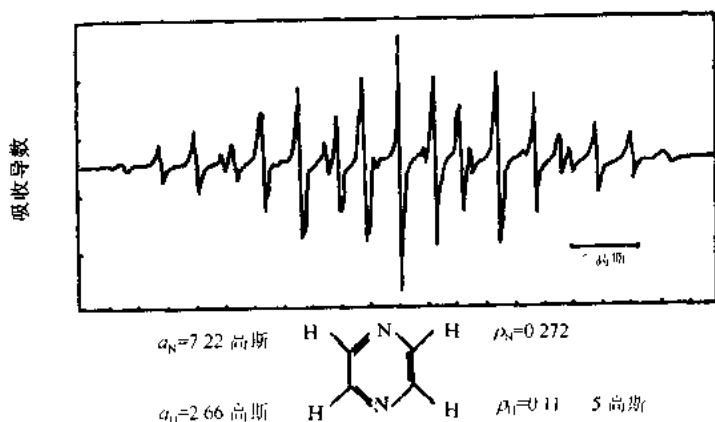


图 12-7 吡嗪负离子的 ESR 谱

如果将 N 的库仑积分取为  $\alpha + 0.75\beta$ , 用 HMO 法计算吡嗪的  $\pi$  MO 能级为  $-2.295, -1.545, -1.00, 0.544, 1.00, -1.790\beta$ ; 最低反键轨道  $\psi_4$  为

$$\psi_4 = 0.524(\phi_1 + \phi_4) + 0.338(\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$$

由此得:  $\rho_N = 0.272, \rho_C = 0.114$ 。实测  $A_N$  为  $7.22\text{G}$ ,  $Q$  值为  $7.22/0.272 = 26.5$ 。若  $Q$  值与核无关, 用此  $Q$  值推测  $A_H = 26.5 \times 0.114 = 3.02\text{G}$ , 与实测值  $2.66\text{G}$  较接近。

HMO 理论之所以在偶交替烃中取得成功, 原因就是这些烃基本上都是正自旋密度(苊例外)。而在奇交替烃中由于有负自旋密度, 简单的 HMO 法就不能应用, 必须采用考虑了电子相关效应的分子轨道理论。

为了使 HMO 法应用于奇交替烃, 有人采用微扰理论来改进自旋密度值。Löwdin 也证明奇交替烃的  $\rho^*$  和  $\rho_{\#}^*$  间存在如下关系:


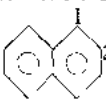
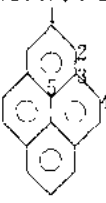

$$\rho^* = (1 + \rho_{\#}^*)C_0^{*2} - \rho_{\#}^* \quad (12-67)$$

其中  $C_0^*$  是非键轨道在 \* 号位置上的线性组合系数。与实验值  $a^*$ 、 $a_{\#}^*$  相结合, 可得波谱总宽度。

### 3) INDO 法计算耦合常数

INDO 法不仅可以计算  $\pi$  自由基, 也可以计算  $\sigma$  自由基, 取得较好的结果<sup>①</sup>。表 12-11 中列一些  $\sigma$ 、 $\pi$  自由基耦合常数的实验值和计算值。

表 12-11 一些自由基实测耦合常数与计算值的比较

$\sigma$ 型 自由基	位置	实验值 A/G	INDO 计算值 A/G	$\pi$ 型自由基	位置	实验值 A/G	INDO 计算值 A/G
苯基 	1	17.4	18.7	萘负离子基 	1	4.95	-5.3
	2	5.9	6.1		2	1.87	-0.9
	3	1.9	3.9	蒽负离子基 	1	4.75	-5.5
乙烯基 	1	16.0	17.1		2	1.09	2.5
	2	68.0	55.1		3	2.08	-1.9
	3	34.0	21.2				

除对  $^1\text{H}$  的各向同性超精细耦合常数计算外, 还计算了  $^{13}\text{C}$ 、 $^{14}\text{N}$ 、 $^{17}\text{O}$  等的各向同性超精细耦合常数。表 12-12 列出  $^{13}\text{C}$  的计算值, 并与实验值比较。

#### 12.4.3 自旋探针

ESR 技术作为一种近代生物物理方法已广泛地应用于生命科学中的各个领域。自旋探针方法是一项特殊的 ESR 技术。

① Pople J. A., et al. Approximate self-consistent molecules-orbital theory. V. J Chem. Phys., 1967, 47: 2026

表 12.12

 $^{13}\text{C}$  各向同性超精细耦合常数

自 由 基	原 子	$A$ 计算值/G	$A$ 实验值/G
甲 基		45.0	(+)38.34
一氟甲基		92.7	(+)54.80
二氟甲基		145.1	(+)148.80
三氟甲基		184.6	(+)271.60
乙 基	$-\text{CH}_3$	-12.4	(- )13.57
	$\text{CH}_2$	39.9	(+)39.07

颜达予等<sup>①</sup>合成了一种咪唑类氮氧自由基(F)(见下图)。它的 $^{15}\text{N}$ 核的ESR超精细分裂常数 $A$ 灵敏地依赖于介质的 $\text{H}^+$ 浓度,因此可以探测生命过程中生物体内的pH行为。

F在不同pH值水溶液中的ESR谱由图12-8示之。量出超精细耦合常数 $A_{\text{N(II)}}$ ,定义二级ESR谱参数 $A/B=\eta$ ,  $A$ 和 $B$ 分别表示二谱线的高度。由图看出,pH值越大, $A$ 越大而 $\eta$ 越小。

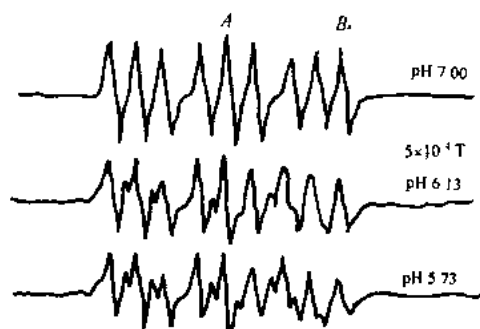
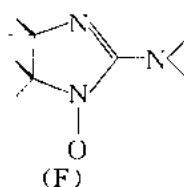
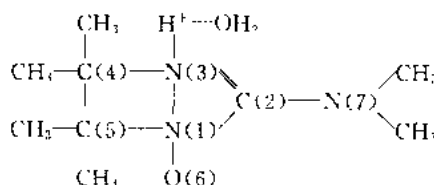


图 12-8 F 在不同 pH 值的水溶液中的 ESR 谱

① 颜达予等. 生命科学用自旋探针咪唑类氮氧自由基的量子化学研究. 科学通报, 1995. 40 : 231

由同类化合物的 $^{15}\text{N}$ 标记原子 ESR 自旋谱研究可推测,此 ESR 谱中的超精细一级分裂由 N(1)的自旋引起(参考几何结构图)。为进一步了解超精细结构 pH 相关性的本质,还应确定  $\text{H}_3\text{O}^+$  是复合在 N(1)还是 N(3)上,用(MNDO/UHF,RHF)方法对咪唑类氮氧自由基及其  $\text{H}_3\text{O}^+$  复合物进行了计算,计算时对分子所有的键长、键角及二面角进行优化。其几何结构由下图示之。



令 F 表示上述咪唑类氮氧自由基,及  $\text{FN}(1) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{FN}(7) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{FO}(6) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  各表示  $\text{H}_3\text{O}^+$  在 N(1)位、N(3)位及 O(6)位上的复合物。首先关心的是  $\text{H}_3\text{O}^+$  复合在什么位置上。表 12-13 列出了它们的计算生成热  $\Delta H$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 及各个  $\text{H}_3\text{O}^+$  复合物的生成热与 F 的生成热差  $\Delta\Delta H$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。由  $\Delta H$  及  $\Delta\Delta H$  的值可清楚地看出,在 N(3)位上 F 的  $\text{H}_3\text{O}^+$  复合物最稳定,可以认为在实际情况下大部分复合物以  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  存在。

表 12-13 (MNDO/UHF,RHF)计算的  $\Delta H$  及  $\Delta\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

	F	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{FN}(1) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{FN}(7) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{FO}(6) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$
$\Delta H$	128.3940	561.3426	500.3964	729.7072	596.4593	564.3304
$\Delta\Delta H$	—	—	-189.3486	39.9618	-93.2856	-125.4146

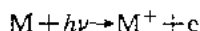
其次关于  $\text{H}_3\text{O}^+$  复合前后有关各键几何参数的变化,  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  的几何结构特点,见结构示意图,  $\text{H}_3\text{O}^+$  的  $\text{H}^+$  与 N(3)形成了化学键,键长为 0.1006 nm,  $\text{H}_2\text{O}$  的 O 与  $\text{H}^+$  形成了氢键,距离为 0.3235 nm。C(2)—N(3)之间的距离由原来 F 中的 0.13011

nm 变为  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  中的 0.1353 nm, 即有从双键变为单键的倾向, 其他各键在复合物生成前后没有什么变化, 并且都是常规的。

计算表明, 在 F 及  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  中 N(1) 上的自旋密度都比 N(3) 上的大得多, 这就解释了为什么  $A_{\text{N}(1)}$  为一级分裂而  $A_{\text{N}(3)}$  则为二级分裂。在  $\text{FN}(1) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  中则未表现出这种对应关系。还有,  $\text{FN}(3) \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  中 N(3) 及 N(1) 上的电子自旋密度都各比 F 中的要小, 这表示  $\text{H}_3\text{O}^+$  的复合会使 N(3) 及 N(1) 上的超精细分裂常数变小, 这也就解释了为什么 pH 的增加会使  $A_{\text{N}(1)}$  变大的原因。

## 12.5 光电子能谱

光电子能谱 PES 是测量分子吸收高能(X 射线或紫外)光子时光电离发射的电子之能量。分子 M 的光电离过程为



把分子 M 中第  $i$  个轨道上被束缚的电子打出去所需的能量是该电子的结合能或电离能  $I_i$ 。入射光除了这部分能量外, 还有一部分能量转化为发射电子的动能  $E_k$  和分子离子的动能  $E'_k$ , 于是有下列关系:

$$I_i = h\nu - E_k - E'_k \quad (12-68)$$

分子离子的质量比电子的大很多, 按动量守恒原理, 离子得到的  $E'_k$  小得可以忽略不计, 这样实际上是

$$I_i = h\nu - E_k \quad (12-69)$$

由此式可见, 若使用固定频率( $\nu$ )的激发源, 会产生多种动能的光电子。由于原子或分子中电子的能量是量子化的, 所以光电子有一个动能分布, 由一系列分立的能带组成。具有不同动能的光电子通过能量分析器被区分开来, 并经检测、记录, 得到讯号强度, 即光电子数  $n(E)$ 。将分子的电离能  $I$  为横坐标, 单位时间发射的电子数  $n(E)$  为纵坐标, 即得光电子能谱。X 射线做激发源的光电子能谱

称为 X 射线光电电子能谱(XPS),用紫外光做激发源的称为紫外光电子能谱(UPS),光电电子能谱是目前用以获得原子或分子能级直接量度的最好技术,为分子轨道理论提供了坚实的实验基础。这里只举例介绍分子轨道理论与光电电子能谱间的关系。

### 12.5.1 PES 的谱带精细结构

当单色光照射到基态分子(通常处于最低振动能级)时,具有能量  $h\nu$  的光子可击出一个光电子和一个可以跃迁到某个较高的振动能级和较高的转动能级的正离子。式(12-68)可写为

$$h\nu = I_i + E_k + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}} + E'_k \quad (12-70)$$

式中  $E_k$  是光电子的能量;  $\Delta E_{\text{vib}} = E(M^+)_{\text{vib}} - E(M)_{\text{vib}}$ ;  $\Delta E_{\text{rot}} = E(M^+)_{\text{rot}} - E(M)_{\text{rot}}$ ;  $E'_k$  是正离子的平动能。

在紫外光电子能谱中,  $I_i = 5 \sim 20$  eV,  $\Delta E_{\text{vib}}$  为几百毫电子伏,  $\Delta E_{\text{rot}}$  为几个毫电子伏。  $\Delta E_{\text{rot}}$  引起的超精细结构一般落在光电电子能谱仪分辨率之外,观测不到。  $E'_k$  更小,所以式(12-70)中后两项可以忽略。于是

$$I_i = h\nu - E_k - \Delta E_{\text{vib}} \quad (12-71)$$

由于产生的正离子的振动态可能是基态( $v=0$ )也可能是激发态,按照 Frank-Condon 原理:“电子运动远比核运动迅速,故可假设在电子跃迁时核间距不变。”因此,分子受激跃迁到正离子振动态,以能量最低而又具有相同的核间距的振动态的几率最大。图 12-9 (引自邵美成,《结构化学》下册,人民教育出版社,1979)示出双原子分子由基态跃迁到正离子有几种可能的情况。第一种可能是分子电离为正离子  $M^+$  后核间平衡距离基本上不变(对应于分子中非键或弱成键,弱反键电子被电离),此时跃迁几率最大,而跃迁到正离子激发态的几率很小(因为离子振动激发态波函数对称性与振动基态不同,所以跃迁几率差别很大),这时光电电子能谱将产生一个很强的峰,旁边振动激发态引起的峰很弱。第二种可能是分子受激变为正离子  $M^+$  后核间平衡距离增大(对应于成键分子轨

道的电子被电离)或减小(对应于反键分子轨道的电子被电离,正离子为  $M^+$ ),这时正离子处于某个振动激发态(核间距不变而能量又最低的振动态)的几率最大,但其它振动态出现的几率也不小,于是出现多个振动峰组成的谱带形成 PES 的振动精细结构。常把谱带最高峰处对应的电离能称为垂直电离能  $I_v$ ,它相当于分子由基态激发到正离子的某个几率最大的振动态(核间平衡距离改变时  $\nu > 0$ ,不变时  $\nu = 0$ )所需要的能量,而把分子由基态激发到正离子振动基态( $\nu = 0$ )所需要的能量称为绝热电离能  $I_a$ 。

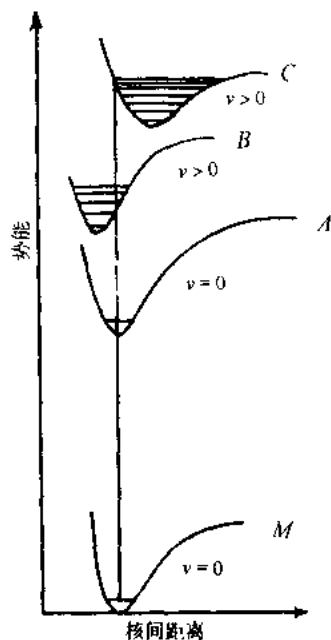


图 12-9 双原子分子受激为正离子  
( $M^+$ :核间平衡距离)

这里以 HCl 为例<sup>①</sup>加以说明。卤化氢(HX)分子的分子轨道是由  $H_{1s}$  和  $X_{np}$  原子轨道线性组

合而成,  $X_{ns}$  轨道与  $H_{1s}$  轨道能量差别较大,在化学成键中不起重要作用。图 12-11 是 HCl 的 MO 能级图,  $H_{1s}$  和  $Cl_{3p}$  轨道沿  $x$  轴指向重叠形成成键与反键  $\sigma$  的 MO, H 原子无合适能量的轨道与 Cl 的  $3p_y, 3p_z$  轨道相作用,这一对 AO 作为 HCl 分子的一对简并的  $\pi$  型非键 MO,它们对键轴都有一个节面,因而其上的一对电子几乎完全定域在 Cl 原子上,即为 Cl 的孤对电子。

由图 12-10 可见,最高占据 MO 是二重简并的  $\pi$  轨道,是非键轨道,由前所述应是 UPS 谱的最低电离能谱带的尖峰,即图 12-11

① 王殿勋. 紫外光电子能谱与分子轨道. 化学通报, 1981, (7): 29

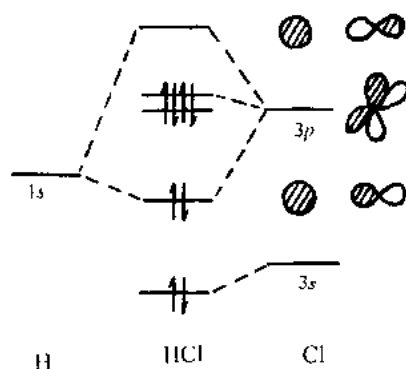


图 12-10 HCl 的 MO 能级图

的 A 峰。说明是非键轨道上的电子电离。较高电离能谱带 B 显示扩展的振动级组,是与强成键 MO 电子电离有关,即 HCl  $\sigma$  轨道上的电子被电离的象征。要打出 Cl 的 3s 轨道上的电子需要超过 HeI 光子的能量,所以 HeI 谱未呈现出来。

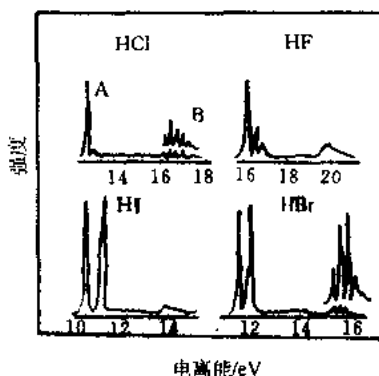


图 12-11 卤化氢的 HeI 光电子能谱

对于多原子分子,  $I_{ia}$  常不易确定, 实验上某谱带的最强峰易于

定位,因而电离能的实验值常用  $I_n$  表示。

### 12.5.2 电离能的计算<sup>①</sup>

计算电离能的正确方法是分别确定离子和分子的总能量并求其差。通常是借助前述的 Koopman 定理(即  $I_n = -E_i^{\text{SCF}}$ ),计算的轨道能与实验得到的  $I_n$  相对应。

必须指出, Koopman 原理尚有三个近似:

(1) 冻结轨道近似——光电离过程中,轨道没有重排,因而计算的轨道能与实验电离能偏差较大,而包括电子重排的计算所给出的结果符合较好。

(2) 相关能近似——电子有保持分离的倾向,就是说它们的运动是相关的。通常离子的相关能比中性分子要小,所以从分子和离子各自的 Hartree-Fock SCF 计算的总能量差因相关能忽略而比实验电离能要小。Meyer 对  $\text{H}_2\text{O}$  做了考虑相关效应的计算,给出的三个最外层的占有 MO 能与实验符合较好。

(3) 相对论性能量近似——因 Hartree-Fock 理论本身没考虑相对论性效应。当应用 Koopman 原理时,同样假定了分子和离子中的相对论性能量相同并且电离能是以静电能量之差给出的。那么,按照维里定理,内层电子有很大的动能,而相对论性效应随电子动能增大而增加,故不同亚层的相对论性效应将不同,忽略相对论性效应的计算给出了与实验电离能较大的偏差。

有关电离能的计算举例介绍如下:

#### 1) 小分子 电离能的计算

表 12-14 列出了  $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_4$  分子的实验电离能和各种量子化学计算方法计算的相应 MO 的能量本征值的负值。表中实验电离能数值后未有括号说明的是表示垂直电离能  $I_n$ ,等于绝热电离能  $I_{n,0}$ 。

<sup>①</sup> 王殿勋,紫外光电子能谱与分子轨道,化学通报,1981,(7),29

实验电离能和从头算、CNDO、INDO、  
EHMO 法获得的 Koopman 本征值的比较

分子	轨道	实验电离能/eV	从头算	本征值 CNDO	INDO	EHMO
HF	1 $\pi$	16.06	12.65	21.3	20.1	14.7
	3 $\sigma$	18.6( $I_a$ ) 19.5( $I_v$ )	15.39	23.1	22.3	18.7
	2 $\sigma$	39.0	40.19	45.5	45.3	38.7
	1 $\sigma$	686	711.52	-	-	-
CH <sub>4</sub>	1 $t_2$	12.6( $I_a$ ) 14.0( $I_v$ )	14.75	19.7	19.5	13.5
	2 $a_1$	23.0( $I_v$ )	25.37	34.5	35.1	21.9
	1 $a_1$	290	206.80	-	-	-

## 2) 三卤代甲烷的计算

戴树珊等<sup>①</sup>用 SCF- $X_\alpha$ -SW 方法对三卤甲烷各分子的价电子能级和内层电子能级作了全电子计算,并对所有的价电子能逐一进行了“过渡态”自洽迭代计算,取得了相应的电离能,结果与实验值满意地符合,见表 12-15。

表 12-15 中列出的弛豫效应  $\Delta E_i$ , 定义为  $\Delta E_i = E_i - E_{i,0}$ , 其中  $E_i$  是第  $i$  个  $X_\alpha$  能级值,  $E_{i,0}$  是该能级“过渡态”能量(即电离能的负值),  $\Delta E_i$  视为弛豫效应大小的量度。可以看出,电子从深能级电离时,体系的弛豫效应一般地大于从浅能级电离时的弛豫效应,这与一般观念相同。对照波函数的组成还可看出,在各分子中最强的成键轨道上(对  $\text{CHF}_3$  是  $2e$ , C—F 键;对其余分子是  $2a_1, 3a_1$ , 均为 C—H 键)电子电离时,有着较大的弛豫。另外,与通常认为体系中电子愈多,弛豫效应愈显著的观念相反。计算结果指出,由

① 戴树珊等. 三卤代甲烷光电子能谱的 SCF- $X_\alpha$ -SW 计算. 分子科学与化学研究. 1984, 4, 170

CHF<sub>3</sub> 过渡到 CHI<sub>3</sub> 时,弛豫效应系统地减少,这表明在较重分子中电子状态主要受高核电荷的制约,外层电子的得失所引起的变化相对减小。

表 12-15 SCF-X<sub>α</sub>-SW 法计算的电离能与实验值的比较

分子	电 离 能		弛 豫 效 应		$\Delta E_i = E_i - E_{i,d}$	波函数成分
	实验	计算				
CHF <sub>3</sub>	14.80	4a <sub>1</sub>	14.11	4a <sub>1</sub>	4.37	0.68F+0.12C+0.20H
	15.50	1a <sub>2</sub>	15.18	1a <sub>2</sub>	4.46	1.00F
	16.20	4e	15.45	4e	4.41	1.00F
	17.24	3e	16.10	3e	4.34	1.00F
	19.84	3a <sub>1</sub>	19.62	3a <sub>1</sub>	4.48	0.56F+0.26C+0.18H
		2e	20.05	2e	4.52	0.78F+0.22C
	24.44	2a <sub>1</sub>	23.26	2a <sub>1</sub>	4.25	0.63F+0.30C+0.07H
	11.48	1a <sub>2</sub>	11.05	1a <sub>2</sub>	3.13	1.00Cl
CHCl <sub>3</sub>	11.91	4a <sub>1</sub>	11.22	4a <sub>1</sub>	3.11	1.00Cl
	12.01	4e	11.35	4e	3.10	1.00Cl
	12.85	3e	11.87	3e	3.06	1.00Cl
	15.99	2e	15.14	2e	3.31	0.72Cl+0.28C
	16.96	3a <sub>1</sub>	16.28	3a <sub>1</sub>	3.63	0.46Cl+0.36C+0.18H
	19.80	2a <sub>1</sub>	20.60	2a <sub>1</sub>	3.76	0.48Cl+0.34C+0.18H

丁德增等<sup>①</sup>用 X<sub>α</sub> 方法计算了对四面体烷(Ⅰ)、四甲基四面体烷(Ⅱ)和四特丁基四面体烷(Ⅲ)的电离能。李俊清等<sup>②</sup>用多重散射 X<sub>α</sub> 方法研究了 CH<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>Li<sub>4</sub> 和 (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的电离能和稳定性。

### 3) 较大分子的计算

环芳类化合物 UPS 的研究以往都是在 Hoffmann 提出的 Through-Space (T-S) 和 Through-Bond (T-B) 相互作用的概念基

① 丁德增等, 计算四面体烷(Ⅰ)、四甲基四面体烷(Ⅱ)和四特丁基四面体烷(Ⅲ)电离能与光电子能谱的 X<sub>α</sub> 研究, 分子科学与化学研究, 1984, 4:153

② 李俊清等, 四面体 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>Li<sub>4</sub> 和 (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的自洽场多重散射 X<sub>α</sub> 研究, 分子科学与化学研究, 1984, 4:161

础上,应用 HMO 方法分析前线分子轨道的相互作用,由 Koopmans 定理计算 MO 的电离能。孙家钟等<sup>①</sup>用重叠模型多重散射 X. 方法分析对位环芳([2,2] Paracy Clophane)及其氟代化合物(1,1,2,2,9,9,10,10-Octafluoro [2,2] Paracy Clophane)和 1,5-Cyclooctadiyne 分子的前沿分子轨道的相互作用,Through-Space 和 Through-Bond 相互作用对分子能级的影响,考虑分子中苯环发生弯曲对分子轨道相互作用的影响,进一步用过渡态方法计算分子轨道的电离能,计算结果和实验较符合。

刘洪霖等<sup>②</sup>用 XPS 测试了气态肼的内层电子能谱、Auger 电子能谱和价带电子能谱,并用从头计算法指认了能谱。李笃等<sup>③</sup>用 CNDO/2 方法计算了酞菁的 XPS 谱。

无机化合物的光电子能谱,游效曾已综述报道,并对含金属原子的 NiCO 的光电子能谱进行了量子化学研究。

徐光宪等将由光电子能谱得到的偶多烯、偶多炔及其取代物的各级电离能与相应的同系能级因子作图,得到良好的线性关系。还发现同系非共轭体系,如正烷烃  $C_nH_{2n+2}$ , 以及通式为  $X-(CH_2)_n-Y$  ( $X, Y = H, OH, \text{卤素}, C=C, C\equiv C$  等),  $X-\underline{(CH_2)_n}-Y$  等体系,其各级电离能也符合同系能级线性规律。

## 习 题

1. 1,3-丁二烯基态的  $\pi$  电子基态为  $\Psi_1 = \phi_{x1}^2 \phi_{x2}^2$ , 而另外4个可能的激发态为  $\Psi_2 = \phi_{x1}^2 \phi_{x2}^2 (\phi_{x3}^*)^2$ ,  $\Psi_3 = \phi_{x1}^2 \phi_{x2}^2 (\phi_{x4}^*)^2$ ,  $\Psi_4 = \phi_{x1}^2 \phi_{x2}^2 (\phi_{x3}^*)^2$ ,  $\Psi_5 = \phi_{x1}^2 \phi_{x2}^2 (\phi_{x4}^*)^2$ 。

(a) 试求 1,3-丁二烯的 s-反式, s-顺式及线性几何异构体处于上述的基

① 孙家钟, 刘韩星等. 环芳类化合物紫外光电子能谱的 X. 理论研究. 化学学报, 1994, 52: 29

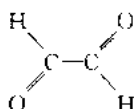
② 刘洪霖等. 气态肼的三种电子能谱和量子化学研究. 化学学报, 1985, 43: 322

③ 李笃, 刘中立. 酞花菁分子结构及其 X 光电子能谱的 CNDO 研究. 分子科学学报, 1981, (2): 13

态和 4 种激发态时的对称性。

(b) 从对称性的选择定则出发, 确定每种异构体从基态至每一激发态的电子跃迁, 哪些是允许的, 哪些是禁阻的。

2. 试由分子对称性探讨 *s*-反式乙二醛



中  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁是允许的或是禁阻的; 并请写出为分子对称性所允许的跃迁的强度积分公式和求出其非零项(设两个  $n$  分子轨道纯粹由平面内氧原子上的  $p$  轨道所构成)。

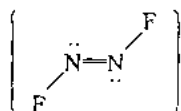
3. 由蔡的能级(见第 10 章习题)讨论 4 个允许的最大吸收波长的跃迁发生在哪些能级间。

4. (a) 设  $\text{F}-\text{Cl}$  的伸缩振动频率为  $\tilde{\nu} = 313.5 \text{ cm}^{-1}$ , 若原子量  $F = 19$ ,  $\text{Cl} = 35$ , 试求  $\text{F}-\text{Cl}$  键的力常数。

(b) 若  $F = 19$ ,  $\text{Cl} = 37$ , 而  $\text{F}-\text{Cl}$  键的力常数与(a)中一样, 试求  $\text{F}-\text{Cl}$  键的伸缩振动频率。

5. 证明如下所示的  $\text{CO}_3^{2-}$  的振动方式属于点群  $D_{3h}$ 。

6. 请给出反式  $\text{N}_2\text{F}_2$ 。



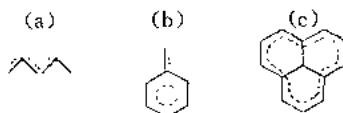
分子真正正则振动构成的表示, 并指出哪些是属于红外-活性, 哪些是属于拉曼活性的。

7. 已知磁场强度为 14 100 高斯时苯质子和 TMS 质子的频率间距为 436.2 Hz。试问化学位移是多少?

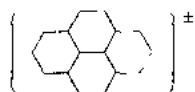
8. 在磁场强度为 20 000 高斯和室温条件下, 试计算自旋排列与磁场方向一致的质子所占的分数是多少?

9. 已知  $^{13}\text{C}$  的磁矩为 0.702 玻尔核磁子, 试计算  $^{13}\text{C}$  谱在 10 000 高斯时发生核磁共振的吸收频率。为什么  $^{13}\text{C}$  谱比质子谱检测灵敏度低得多?

10. 用 HMO 法预示戊二烯基(a), 半基(b)和周蔡基(c)的 ESR 谱。

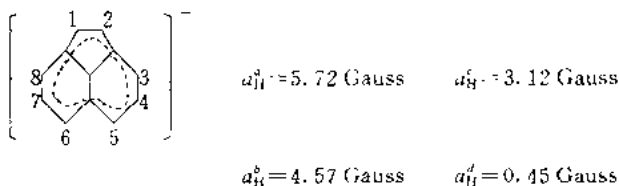


11. 用 HMO 法解释苤



基负离子和基正离子的 ESR 谱为什么几乎相同。



12. 已知苤烯的基负离子具有如下的偶合常数:



分子轨道  $\psi_j$  的系数  $C_{j\mu}$  为

$\mu$	1	2	3	4	5	6	7	8
	0.32	-0.32	0.39	0.12	-0.42	0.42	-0.12	-0.39

试求出等价质子组的偶合常数  $a_H^s$ 。

13. 从轨道图像(HMO 法)说明苤烯  和高苤烯  的光电子能谱相似的原因。

14. 由文中给出水分子基态的电子组态, 请预测水的光电子能谱应有几个谱带? 第一电离能谱带应对应哪一个 MO?

15. 由第 10 章给出的苯分子的成键 HMO 系数, 计算其第一谱带和第二谱带的电离能, 并与光电子能谱的实测值(9.3 eV 和 12.5 eV)相比较(参考乙烯的成键 MO,  $H_{\omega}$  一个电子定域在一个乙烯单位上的能量, 其值为 -9.99 eV)。

## 附录 1 常用物理常数

真空中的光速	$c=2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$
Planck 常数	$h=6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar=1.0545887 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Boltzmann 常数	$k=1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadro 常数	$N_A=6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
基本电荷	$e=1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$
Bohr 半径	$a_0=0.52917706 \times 10^{-10} \text{ m}$
电子 $g$ 因子	$g_e=2.002319313$
质子 $g$ 因子	$g_p=5.585691$

能量单位换算因数	$1 \text{ eV}=1.6021892 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ eV/粒子}=96.485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$1 \text{ erg}=6.02203 \times 10^{13} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 附录 2 点群特征标表

### 1. 无轴群

$C_1$	$E$
$A$	1

$C_s$	$E$	$\sigma_h$	
$A'$	1	1	$x, y, R_z, x^2, y^2$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y, xz, yz$

$C_2$	$E$	$i$	
$A_g$	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	$z, R_x, x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_z, R_y, yz, xz$

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$		$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$
$A$	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y), (R_x, R_y)$		$(yz, xz)$		$(x^2 - y^2, xy)$	
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$						

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_1^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
$A$	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & -1 & -\epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & -1 & -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$							
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -\epsilon & 1 & -\epsilon^* & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & -\epsilon^* & 1 & -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(x^2 - y^2, xy)$						

$C_7$	$E$	$C_7$	$C_3^2$	$C_2^2$	$C_3^4$	$C_2^4$	$C_7^6$		$\epsilon = \exp(2\pi i/7)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^3 & \epsilon^{3*} & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^{3*} & \epsilon^2 & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$		$(xz, yz)$		$(x^2 - y^2, xy)$			
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^{3*} & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^3 & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{3*} & \epsilon^3 & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^{1*} & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$								
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^3 & \epsilon^* & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^{1*} \\ 1 & \epsilon^{3*} & \epsilon & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon^3 \end{Bmatrix}$								

$C_8$	$E$	$C_8$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$C_8^3$	$C_8^5$	$C_8^7$		$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & i & -1 & -i & -\epsilon^* & -\epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -i & -1 & i & -\epsilon & -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$									
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$									
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon & i & -1 & -i & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & -\epsilon^* & -i & -1 & i & \epsilon & \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$									

### 3. $D_n$ 群

$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$			
$A$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$	
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$	
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$	
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$	
$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$				
$A_1$	1	1	1			$x^2+y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$			
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$		
$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x^2-y^2$	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$xy$	
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$ $(xz, yz)$	
$D_5$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$			
$A_1$	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	1	-1	$z, R_z$		
$E_1$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$	
$E_2$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0		$(x^2-y^2, xy)$	
$D_6$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$
$B_1$	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

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$			
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$	
$A_2$	1	1	-1	$R_z$		
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$	
$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	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	$(x, y), (R_x, R_y)$
$C_{6v}$	$E$	$2C_3$	$2C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$E_1$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$
$E_2$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	0	
$C_{6v}$	$E$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	
$E_1$	2	1	-1	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$
$E_2$	2	-1	-1	0	0	

# 5. $C_{2h}$ 群

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$\sigma_v$		
$A_g$	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	$x, y$	

$C_{3h}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_6$	$S_6^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A'$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E'$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & 1 \\ \epsilon^* & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & 1 \\ \epsilon & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(x, y)$	$x^2 - y^2, xy$
$A''$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E''$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & -1 \\ \epsilon^* & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & -1 \\ \epsilon & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & \epsilon \\ -1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & -\epsilon^* \\ -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$\sigma_h$	$S_4$	$S_4^3$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1		$x^2 - y^2, xy$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & 1 \\ -i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & 1 \\ i & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -i \\ -1 & i \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	-1	1	-1		
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & -1 \\ i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & i \\ -1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & 1 \\ -i & 1 \end{Bmatrix}$	$(x, y)$	





# 6. $D_{24}$ 群

$D_{24}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$

$D_{24}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$A_1'$	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	$(x, y)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$

$D_{16}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

$D_{16}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	$R_z$
$E_1'$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$
$E_2'$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$(R_x, R_y)$
$E_1''$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	
$E_2''$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	

$D_{\text{ph}}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$y^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	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		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	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	$\sigma_z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	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	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

$D_{16}$	$E$	$2C_8$	$2C_3$	$2C_4$	$C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$	$i$	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	$\sigma_A$	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		$x^2+y^2, z^2$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
$A_{2g}$	1	1	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	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1		
$E_{1g}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(R_z, R_x)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0		$(x^2-y^2, xy)$
$E_{3g}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	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	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1		
$E_{1u}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0		
$E_{3u}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7.  $D_{2d}$  群

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	
$A_1$	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	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(xz,yz)$

$D_{2d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$	
$A_{1g}$	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	$(x^2-y^2,xy)$ $(xz,yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x,y)$

$D_{ad}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	$C_2$	$4C_2'$	$4\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$A_1'$	1	-1	1	1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	$(xz, yz)$

$D_{ad}$	$E$	$2C_3$	$2C_6^2$	$5C_2$	$i$	$2S_6^5$	$2S_6$	$5\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{1g}$	1	1	1	-1	1	1	1	-1	$R_z$
$E_{1g}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2g}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$z$
$E_{1u}$	2	$2\cos 70^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$
$E_{2u}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	

$D_{6d}$	$E$	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	$C_2$	$6C_2'$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2,z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$R_1$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$z$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	$(x,y)$
$E_1$	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	$(x^2-y^2,xy)$
$E_2$	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0	
$E_3$	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0	
$E_4$	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0	
$E_5$	2	$-\sqrt{3}$	1	0	1	$\sqrt{3}$	2	0	0	$(R_x, R_y)$

# 8. $S_4$ 群

$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$	
$A$	1	1	1	1	$x^2+y^2,z^2$
$B$	1	-1	1	-1	$x^2-y^2,xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$(xz, yz)$
			$(x,y), (R_x, R_y)$		

$S_6$	$E$	$C_1$	$C_2^3$	$i$	$S_6^3$	$S_6$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	
$A_8$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$	
$E_8$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	1 1	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	$(R_z, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$ $(xz, yz)$	
$A_6$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$		
$E_6$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	-1 -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$(x, y)$		
$S_8$	$E$	$S_8$	$C_4$	$S_8^3$	$C_2$	$S_8^6$	$C_4^3$	$S_8^3$	$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_z$ $z$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$i$ $-i$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-\epsilon$ -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$-i$ $i$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	$(x, y)$ $(R_z, R_y)$
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$i$ $-i$	-1 -1	$-i$ $i$	1 1	$i$ $-i$	-1 -1	$-i$ $i$	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$-i$ $i$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	-1 -1	$\epsilon^*$ $\epsilon$	$i$ -1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$(xz, yz)$

# 9. 立方体群

$T$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	1	$(2x^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T$	3	0	0	-1	$(xy, xz, yz)$

$T_h$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$i$	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	1	1	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\epsilon$ $\epsilon^*$	$\epsilon^*$ $\epsilon$	1	-1	$-\epsilon$ $-\epsilon^*$	$-\epsilon^*$ $-\epsilon$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	
$T_g$	3	0	0	-1	1	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_u$	3	0	0	-1	-1	0	0	1	$(xz, yz, xy)$

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	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	$(xy, xz, yz)$

$O$	$E$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
$A_2$	1	-1	1	1	-1	
$E$	2	0	2	-1	0	$(2x^2-x^2-y^2, y^2, x^2-y^2)$
$T_1$	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$
$T_2$	3	-1	-1	0	1	$(xy, xz, yz)$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	
$T_{2u}$	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

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}$	$\infty C_2$	$\infty \sigma_v$	
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	1	$z$
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos \varphi$	...	0	$R_z$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\varphi$	...	0	$(x, y), (R_x, R_y)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\varphi$	...	0	$(xz, yz)$ $(x^2 - y^2, xy)$
...	...	...	...	...	

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}$	$\infty C_2$	$\infty \sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C_2$	
$\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	-1	$R_z$
$\Pi_g$	2	$2\cos \varphi$	...	0	2	$-2\cos \varphi$	0	$(R_x, R_y)$
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\varphi$	...	0	2	$2\cos 2\varphi$	0	$(xz, yz)$ $(x^2 - y^2, xy)$
...	...	...	...	...	...	...	...	
$\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	-1	$z$
$\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	1	$(x, y)$
$\Pi_u$	2	$2\cos \varphi$	...	0	-2	$2\cos \varphi$	0	
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\varphi$	...	0	-2	$-2\cos 2\varphi$	0	
...	...	...	...	...	...	...	...	

# 11. 二十面群

$I_k$	$E$	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$i$	$12S_6$	$12S_6^5$	$20S_6$	$15\sigma$	
$A_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$T_{10}$	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{20}$	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	
$G_5$	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	$(2x^2 - y^2 - z^2, y^2 - x^2 - z^2, xy, yz, xz)$
$H_5$	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	
$A_5$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	
$T_{10}$	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	$(x, y, z)$
$T_{20}$	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	1	
$G_5$	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
$H_5$	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

对于纯转动群  $I$ , 左上角方框内是特征标表; 当然, 下标  $g$  应该去掉, 并且  $(x, y, z)$  被指定为  $I_1$  表示的基。

### 附录 3 $d$ 电子库仑积分和交换积分的 Racah 参量表示

$M$		$J$	$K$
$\pm 2$	$\pm 2$	$A+4B+2C$	$A+4B+2C$
$\pm 2$	$\mp 2$	$A+4B+2C$	$2C$
$\pm 2$	$\pm 1$	$A-2B+C$	$6B+C$
$\pm 2$	$\mp 1$	$A-2B+C$	$C$
$\pm 2$	$0$	$A-4B+C$	$4B+C$
$\pm 1$	$\pm 1$	$A+B+2C$	$A+B+2C$
$\pm 1$	$\mp 1$	$A+B+2C$	$6B+2C$
$\pm 1$	$0$	$A+2B+C$	$B+C$
$0$	$0$	$A+4B+3C$	$A+4B+3C$

## 主要参考书目

- 1 Pauling L 等著, 陈洪生译. 量子力学导论 (及其在化学上的应用). 北京: 科学出版社, 1961
- 2 唐敖庆, 杨忠志, 李前树. 量子化学. 北京: 科学出版社, 1982
- 3 徐光宪, 黎乐民. 量子化学 (上册). 北京: 科学出版社, 1980
- 4 Eyring H 等著, 石宝林译. 量子化学. 北京: 科学出版社, 1981
- 5 Levine I N 著, 宁世光, 余敬曾, 刘尚长译. 量子化学. 北京: 人民教育出版社, 1981
- 6 Pilar F L. Elementary Quantum Chemistry. McGraw-Hill, 1968
- 7 Dirac P A M 著, 陈咸亨译. 量子力学原理. 北京: 科学出版社, 1979
- 8 刘若庄等. 量子化学基础. 北京: 科学出版社, 1983
- 9 Orchin M 等著, 徐广智译. 对称性、轨道和光谱. 北京: 科学出版社, 1980
- 10 唐敖庆, 江元生等. 分子轨道图形理论. 北京: 科学出版社, 1980
- 11 Murrell J N 等著, 文振翼, 姚惟馨等译. 原子价理论. 北京: 科学出版社, 1978
- 12 封继康. 基础量子化学原理. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 13 Dewar M J S 著, 戴树珊, 刘有德译. 有机化学分子轨道理论. 北京: 科学出版社, 1979
- 14 刘范. 原子结构与简单共价分子. 武汉: 华中师范大学出版

- 社, 1988
- 15 李俊, 田安民. 量子化学. 成都: 四川大学出版社, 1989
  - 16 Cotton F A 著. 刘春万, 游效曾, 赖伍江译. 群论在化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1975
  - 17 唐有祺. 对称性原理 (二). 北京: 科学出版社, 1979
  - 18 赖城明. 量子有机化学导论. 北京: 高等教育出版社, 1987
  - 19 Pople J A 等著. 江元生译. 分子轨道近似方法理论. 北京: 科学出版社, 1978
  - 20 朱永, 韩世纲, 朱平仇. 量子有机化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1983
  - 21 Orgel L 著. 游效曾等译. 过渡金属化学导论. 北京: 科学出版社, 1986
  - 22 (日) 福井谦一著. 李荣森译. 化学反应与电子轨道. 北京: 科学出版社, 1985
  - 23 杨频, 高孝恢. 性能—结构—化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987
  - 24 金松寿. 量子化学基础及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1980