



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
国家级精品课程配套教材

结构化学

(第二版)

厦门大学化学系物构组 编

林梦海 谢兆雄 执笔



科学出版社
www.sciencep.com

厦门大学化学系列教材

- | | |
|----------------|------|
| * 结构化学 (第二版) | 林梦海等 |
| **无机元素化学 | 刘新锦等 |
| * 综合化学实验 (第二版) | 王尊本 |
| 基础化学实验 (一) | 蔡维平 |
| * 高分子科学简明教程 | 董炎明等 |
| 高分子化学学习指导 | 何旭敏等 |
| 高分子物理学习指导 | 董炎明等 |

* 普通高等教育“十一五”国家级规划教材

**新版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高等教育出版中心

010-64002239

chem@mail.sciencep.com

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-021813-1



9 787030 218131 >

定价: 35.00 元(含光盘)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
国家级精品课程配套教材

结 构 化 学

(第二版)

厦门大学化学系物构组 编

林梦海 谢兆雄 执笔

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材、2004 年国家级精品课程配套教材。

本书以卢嘉锡先生于 20 世纪 50 年代为厦门大学开设的“物质结构”内容为蓝本,汇集了几代人的教学经验,既保留了经典的结构化学内容,又注重吸收最新的科研成果,主要包括量子力学基础、原子结构、分子对称性与点群、双原子分子、多原子分子结构、晶体学基础、金属和合金结构、离子化合物等内容。本书的特点是突出重点,基础概念阐述清楚;围绕难点,联系化学现象或化学概念,做到深入浅出。此外,本书还配有习题及部分习题参考答案,便于学习。

书中所附光盘含网络课程内容、晶体模型(动画)、科学家生平及例题、测试题等,既有助于加深学生对教材的理解,又可拓展学生的知识面。

本书可作为高等院校化学、材料化学、生物化学、药物化学等专业本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/厦门大学化学系物构组编. —2 版. —北京:科学出版社,2008
普通高等教育“十一五”国家级规划教材·国家级精品课程配套教材

ISBN 978-7-03-021813-1

I. 结… II. 厦… III. 结构化学—高等学校—教材 IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 061103 号

责任编辑:丁 里 王志欣 刘俊来 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

装 订 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 6 月第 二 版 印张:21 插页:2

2008 年 6 月第五次印刷 字数:390 000

印数:8 001—12 000

定价:35.00 元(含光盘)

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

第二版前言

《结构化学》自 2004 年出版后,得到众多读者厚爱,连续印刷 4 次,第二版被教育部定为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”。

这次修订再版,对第 1、2、4、6 章进行了修改、补充,第 7 章重新撰写,第 8 章也有部分内容重新编写。全书习题根据本校教学实践,并参考国内外相关教材,进行了大量筛选,重新编写。书后附录 7 和附录 8 也重新编写。

本次再版工作得到课程主讲教师谢兆雄、徐昕、曹泽星、蒋亚琪等老师的大力支持,提出了许多宝贵意见。谢兆雄老师编写了第 7 章和附录 7,林梦海老师编写了其余部分。校对工作得到蒋亚琪、谭凯老师大力支持,出版过程中丁里编辑等付出了辛勤劳动,在此一并表示感谢。

由于时间仓促,而且一些习题初次使用,定有不妥之处,恳请同行、读者指正。

林梦海 谢兆雄

2008 年 5 月于厦门大学

第一版前言

结构化学(原称“物质结构”)是卢嘉锡先生于 20 世纪 50 年代从国外归来后,为厦门大学化学系开设的一门基础课。他精心组织教材,撰写教案,并建立模型实验室,使学生受益匪浅。以后,张乾二教授接班讲授“物质结构”。60 年代,他们编写讲义并在厦门大学开办“物质结构”研讨班,为全国培养了一批结构化学人才。60~90 年代,林连堂、胡盛志、施彼得、周牧易、王银桂等教授先后讲授“结构化学”,不断丰富与完善教学内容。近年,中青年教师执教,又增添了一些新的科研成果。本书是根据厦门大学半个世纪的教学积累,并吸收兄弟院校优秀教材的精华编写而成的。

结构化学是一门在原子、分子水平上讨论物质微观结构的课程。它以量子化学为基础,结合无机化学、有机化学的实验事实,讨论原子、分子的化学键理论。主要内容包括四大部分:量子力学基础、原子结构、分子结构(双原子、多原子分子)、晶体结构(金属、离子晶体)。通过学习使学生了解:“化学键决定结构,结构决定性质”,从而在高层次上解释各种化学现象。

本书在编写过程中不仅注意描述的科学严密性,还注意内容的时代性。在分子结构中加入了 Hückel 图形理论、团簇纳米结构。固态结构主要介绍晶体结构,也适当介绍了准晶、非晶结构特点,还增加一些功能材料的结构介绍。本书中某些内容如“群的表示理论”、“配位场强弱场方案”等,可能超过教学大纲要求,可作为学生加深原理解、拓宽知识面的选学内容。

本书教材部分除 7.4 节、7.5 节为谢兆雄编写外,其余均由林梦海执笔编写,习题部分由林银钟编写。全书由张乾二先生审定。编写过程中文字输入得到王艺平、夏飞、李春森、林玉春等研究生的帮助,图片绘制得到洪家岁、王炯、曹志霖、柯宏伟等研究生大力支持,谢兆雄、徐昕、蒋亚琪、宋凌春、谭凯等老师认真进行校对工作。多媒体光盘由陈明旦、林银钟老师率王艺平、林玉春、张健、黄仲彪、李春森、蔡巍、洪家岁、林红、魏赞斌等同志制作。编写过程中还得到科学出版社王志欣、刘俊来、吴伶伶同志的大力支持,在此一并表示感谢。

由于执笔者水平有限,且时间仓促,定有不少失误,恳请同行批评指正。

林梦海 林银钟
2004 年 1 月于厦门

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 量子力学的诞生	1
1.1.1 19 世纪末的物理学	1
1.1.2 三个重要实验	1
1.1.3 德布罗意物质波	4
1.1.4 “测不准”关系	6
1.2 量子力学的基本假设	7
1.2.1 假设 I——状态波函数和概率	7
1.2.2 假设 II——力学量与线性自共轭算符	9
1.2.3 假设 III——Schrödinger 方程	11
1.2.4 假设 IV——态叠加原理	12
1.2.5 假设 V——Pauli 不相容原理	13
1.3 量子力学的简单应用	14
1.3.1 一维势箱中的自由粒子	14
1.3.2 三维势箱中的自由粒子	17
1.3.3 应用	18
1.4 量子力学的一些基本概念	19
1.4.1 全同粒子	19
1.4.2 表象	20
1.4.3 隧道效应	20
1.4.4 维里定理	22
习题 1	24
参考文献	26
第 2 章 原子结构	27
2.1 类氢离子的 Schrödinger 方程	27
2.1.1 引言	27

2.1.2 变数分离	29
2.1.3 解 Φ 方程	29
2.1.4 Θ 方程的解	30
2.1.5 R 方程的解	31
2.2 类氢离子波函数及轨道能级	32
2.2.1 量子数的物理意义	32
2.2.2 主量子数 n 与能级	34
2.2.3 径向分布函数	35
2.2.4 角度分布函数	38
2.3 多电子原子的结构	41
2.3.1 核外电子排布与电子组态	41
2.3.2 中心力场近似和自洽场方法	42
2.3.3 电离能与电子亲和能	44
2.3.4 电负性	48
2.4 原子光谱项	49
2.4.1 定义	49
2.4.2 原子光谱项的推导	50
2.4.3 组态的能级分裂	53
2.4.4 基态光谱项	54
习题 2	55
参考文献	57
第 3 章 分子对称性与点群	58
3.1 对称元素与点群	58
3.1.1 对称性、对称操作与对称元素	58
3.1.2 旋转轴与转动	60
3.1.3 对称面与反映	61
3.1.4 对称心与反演	61
3.1.5 映转轴与旋转反映	62
3.1.6 对称点群	62
3.2 分子对称点群	65
3.2.1 对称点群分类	65
3.2.2 C_n 群	65
3.2.3 C_{nv} 群	66

3.2.4 C_{nh} 群	67
3.2.5 D_n 群	67
3.2.6 D_{nh} 群	69
3.2.7 D_{nd} 群	71
3.2.8 S_n 群	73
3.2.9 高阶群	73
3.2.10 分子点群的判别	77
3.3 群的表示理论	79
3.3.1 可约表示与不可约表示	79
3.3.2 特征标表	80
3.3.3 应用	82
3.4 分子对称性与旋光性偶极矩	84
3.4.1 分子旋光性	84
3.4.2 分子偶极矩	86
习题 3	89
参考文献	91
第 4 章 双原子分子	92
4.1 化学键理论简介	92
4.1.1 原子间相互作用力	92
4.1.2 化学键理论	92
4.1.3 结构与性质的关系	94
4.2 变分法与 H_2^+ 分子结构	94
4.2.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质	94
4.2.2 变分法解 Schrödinger 方程	95
4.2.3 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的物理意义	98
4.3 分子轨道理论和双原子分子结构	99
4.3.1 分子轨道理论	99
4.3.2 双原子分子轨道的特点	100
4.3.3 同核双原子分子	102
4.3.4 异核双原子分子	105
4.4 价键理论和 H_2 分子结构	107
4.4.1 价键理论	107
4.4.2 H_2 的价键处理	108

习题 4	111
参考文献	113
第 5 章 多原子分子结构(一)	114
5.1 杂化轨道理论	114
5.1.1 杂化轨道波函数	114
5.1.2 杂化轨道的方向	115
5.1.3 成键能力	116
5.1.4 应用	117
5.2 价电子对互斥理论	119
5.3 离域 π 键	122
5.3.1 一般 π 键	122
5.3.2 离域 π 键	122
5.3.3 共轭效应	124
5.4 HMO 方法	125
5.4.1 HMO 方法简介	125
5.4.2 丁二烯的 HMO 处理	126
5.4.3 电荷集居与分子图	127
5.4.4 环烯烃体系	129
5.5 分子轨道先定系数法	130
5.5.1 介绍	130
5.5.2 偶数碳链分子	133
5.5.3 奇数碳链分子	134
5.5.4 共轭环链之一	135
5.5.5 共轭环链之二	137
5.5.6 复杂共轭体系	138
5.6 共价键能与半径	140
5.6.1 共价键键能	140
5.6.2 键长和共价半径	141
5.6.3 范德华半径	142
5.7 前线轨道理论和轨道对称守恒原理	143
5.7.1 前线轨道理论	143
5.7.2 分子轨道对称守恒原理	145
习题 5	149

参考文献	151
第 6 章 多原子分子结构(二)	152
6.1 缺电子多中心键	152
6.1.1 硼烷的结构	152
6.1.2 Lipscomb 的拓扑结构	153
6.1.3 封闭硼笼 $B_nH_n^{2-}$ 与 Wade 规则	154
6.1.4 其他缺电子多中心键	155
6.2 配合物的化学键	156
6.2.1 简介	156
6.2.2 σ 键配合物的结构	159
6.2.3 金属羰基配合物(σ - π 配键)	161
6.2.4 烯烃配位化合物	162
6.3 配位场理论	163
6.3.1 中心离子电子组态的谱项	163
6.3.2 原子轨道在不同环境中的能级分裂	164
6.3.3 弱场方案	166
6.3.4 强场方案	167
6.4 过渡金属原子簇化合物	169
6.4.1 簇合物中 M-M 间多重键	169
6.4.2 金属簇合物的几何构型与电子计数法	170
6.5 原子团簇	172
6.5.1 富勒烯碳笼	172
6.5.2 碳纳米管	175
6.6 次级键	176
6.6.1 非金属原子间次级键	176
6.6.2 非金属-金属原子间次级键	177
6.6.3 金属原子间次级键	178
6.7 氢键	179
6.7.1 氢键产生的条件和影响	179
6.7.2 几种重要化合物的氢键	180
习题 6	184
参考文献	186

第7章 晶体学基础	187
7.1 晶体结构的周期性和点阵	187
7.1.1 晶体及其性质	187
7.1.2 周期性点阵结构	188
7.1.3 晶胞	192
7.1.4 实际晶体	193
7.2 晶体的宏观对称性	194
7.2.1 七个晶系	194
7.2.2 14种空间点阵形式	195
7.2.3 32个晶体学点群	197
7.2.4 晶面与米勒指数	198
7.3 晶体的微观结构	201
7.3.1 晶体结构的对称元素和对称操作	201
7.3.2 空间群	204
7.4 晶体的X射线衍射	206
7.4.1 引言	206
7.4.2 X射线的产生与散射	207
7.4.3 衍射方向	208
7.4.4 倒易点阵与反射球	211
7.4.5 衍射强度	212
7.4.6 系统消光	213
7.4.7 X射线相干散射理论简介	215
7.5 X射线衍射的应用	217
7.5.1 单晶衍射法	217
7.5.2 多晶衍射法	219
7.5.3 应用	219
习题7	224
参考文献	227
第8章 金属和合金结构	228
8.1 金属键理论	228
8.1.1 自由电子模型	228
8.1.2 能带理论	229
8.2 等径球密堆积	231

8.2.1 等径球密堆积	232
8.2.2 密堆与空隙	233
8.3 金属单质结构	235
8.3.1 金属单质结构	235
8.3.2 金属原子半径	236
8.4 合金的结构	238
8.4.1 金属固溶体	239
8.4.2 金属化合物	240
8.4.3 金属间隙化合物	242
8.5 准晶	243
8.5.1 准晶的发现	243
8.5.2 各种准晶	245
8.5.3 二十面体密堆	247
8.6 非晶态合金	247
8.6.1 简介	247
8.6.2 非晶态合金的结构特征	249
8.6.3 非晶态合金的制备与分类	250
8.6.4 性能与应用	251
8.7 液晶	252
8.7.1 简介	252
8.7.2 热致液晶	253
8.7.3 溶致液晶	254
8.7.4 液晶的应用	255
习题8	257
参考文献	259
第9章 离子化合物	261
9.1 晶格能	261
9.1.1 晶格能的静电模型	261
9.1.2 晶格能的热力学模型	263
9.2 几种典型的二元离子晶体结构	263
9.2.1 NaCl 型	263
9.2.2 CsCl 型	264
9.2.3 ZnS 型	264

9.2.4	CaF ₂ 型	265
9.2.5	TiO ₂ 型	266
9.3	离子半径	266
9.3.1	引言	266
9.3.2	离子半径与周期表	268
9.3.3	离子堆积规则	269
9.4	离子极化	270
9.4.1	离子极化的概念	270
9.4.2	离子极化对结构的影响	271
9.5	多元离子化合物	273
9.5.1	主要多元离子化合物	274
9.5.2	Pauling 规则	275
9.5.3	硅酸盐的结构	276
9.6	功能材料晶体	278
9.6.1	高温超导晶体	278
9.6.2	非线性光学晶体	280
9.6.3	磁性材料	282
9.6.4	功能转化材料	284
	习题 9	285
	参考文献	288
	附录	289
附录 1	实习	289
附录 2	单位、物理常数和换算因子	292
附录 3	原子轨道能级/ <i>R</i> (实验测定)	295
附录 4	32 个晶体学点群极射赤道平面投影图	296
附录 5	点群特征标表	298
附录 6	晶体的 230 个空间群的记号	308
附录 7	国际晶体结构数据库概况	310
附录 8	部分习题参考答案	312

第 1 章 量子力学基础

1.1 量子力学的诞生

1.1.1 19 世纪末的物理学

经典物理学发展到 19 世纪末,已形成一个相当完善的体系。在机械力学方面有牛顿(Newton)三大定律,热力学方面有吉布斯(Gibbs)理论,电磁学方面有麦克斯韦(Maxwell)方程统一解释电、磁、光等现象,而统计方面有玻耳兹曼(Boltzmann)的统计力学。当时物理学家很自豪地说,物理学的问题基本解决了,一般的物理现象都可以从以上某一学说获得解释。但有几个物理实验还没找到解释的途径,而恰恰是这几个实验为我们打开了一扇通向微观世界的大门。

1.1.2 三个重要实验

1. 黑体辐射

几乎吸收全部入射光线辐射的表面称为黑体表面。带小孔的空腔可作为黑体表面的一个例子,它几乎完全吸收入射辐射。通过小孔进去的光线碰到内表面时部分吸收,部分漫反射,反射光线再次被部分吸收和部分漫反射……只有很小部分入射光有机会再从小孔中出来,如图 1-1 所示。

19 世纪末,人们已对黑体辐射实验进行了仔细测量,发现辐射强度对腔壁温度 T 的依赖关系,各种温度在不同波长处有一极大值 λ_{\max} (图 1-2)。根据维恩(Wien)定律 $\lambda_{\max} T = C_0$,辐射强度与腔壁形状和材料无关。但还需要找出用波长与温度来表达能量的表达式。

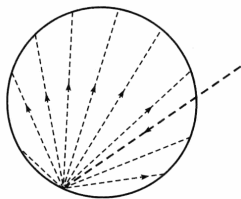


图 1-1 黑体辐射示意图

1900 年 12 月 14 日,普朗克(Planck)在德国物理学会的一次会议上提出了黑体辐射定律的推导。在推导辐射强度作为波长和温度函数的理论表达式时,普朗克做了一个特别基本的假定,从而背离了经典物理学。这个假定的精髓可以说明如下:一个自然频率为 ν 的振子只能够取得或释放成包的能量,每包的大小为 $E = h\nu$,这里的 h 是一个自然界的新的基本常数。根据这一假定,Planck 推导出一个

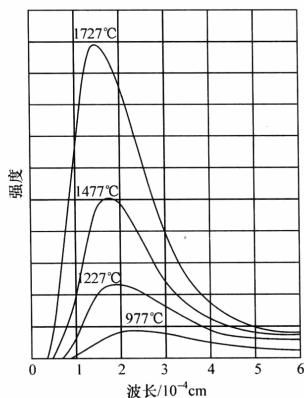


图 1-2 辐射强度对温度的依赖

式中的 $E(\lambda, T)$ 为黑体腔内在温度 T 和波长 λ 处单位波长间隔中的辐射能强度; k 为 Boltzmann 常量; c 为光速; h 为一个新的自然常量, 等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 后人称之为 Planck 常量。

2. 光电效应

物理学家进行的光电实验装置如图 1-3 所示。

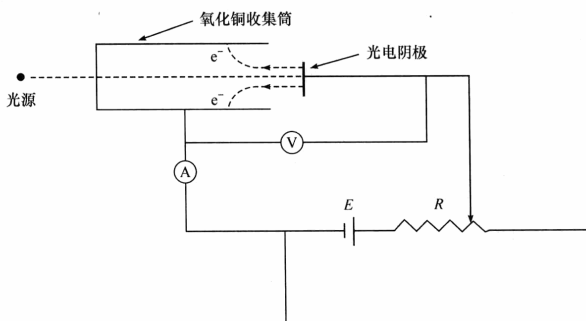


图 1-3 光电效应示意图

光照射在金属表面, 某些时候有电子从表面逸出。使人惊奇的是: 逸出电子的动能与光的强度无关, 但却以非常简单的方式依赖于频率。增大光的强度, 只增加了单位时间内发射的电子数, 但不会增加电子的能量。经典力学对此难以解释。1905 年, 爱因斯坦(Einstein)提出, 如果光的行为是一束粒子流, 每个光子具有能

表达式:

$$\frac{\lambda_{\text{max}}}{c} kT = \frac{C_0}{c} k = 0.2014h \quad (1-1)$$

Planck 本人在接受这个背离经典物理学的假定时是非常勉强的。在他做出伟大的发现之后, 还一直试图在经典力学基础上解释黑体辐射现象。关于这些无效的努力, 他后来说他并不认为它们是无用劳动, 由于反复失败, 才使他最后相信: 不可能在经典物理学内求得说明。

Planck 辐射定律完整的形式表达如下:

$$E(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \quad (1-2)$$

式中: $E(\lambda, T)$ 为黑体腔内在温度 T 和波长 λ 处单位波长间隔中的辐射能强度; k 为 Boltzmann

量 $h\nu$ (ν 为频率), 则以上结果可以解释。他预计从金属表面逸出的电子动能可用式(1-3)计算:

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

式中: W 是一个电子逸出表面所需最低能量(也称功函数)。这种解释被实验所证实。

众所周知, 早在 17 世纪对光的本性有 Newton 的微粒说与惠更斯(Huygens)的波动说。由于光的衍射与干涉现象, 波动说一度占上风。Einstein 又提出光子说, 即光是波粒二象性的, 圆满地解释了光电效应。光子学说的内容如下:

(1) 光是一束光子流, 每一种频率的光的能量都有一个最小单位, 称为光子, 光子的能量与光子的频率成正比, 即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-4)$$

式中: h 为 Planck 常量; ν 为光子的频率。

(2) 光子不但有能量, 还有质量(m), 但光子的静止质量为零。按相对论的质量联系定律, 即

$$\epsilon = mc^2 \quad (1-5)$$

光子的质量为 $m = h\nu/c^2$, 所以不同频率的光子有不同的质量。

(3) 光子具有一定的动量(P), $P = mc = h\nu/c = h/\lambda$, 光子有动量在光压的实验中得到证实。

(4) 光的强度取决于单位体积内光子的数目, 即光子密度。

光子说能解释实验观测的结果: 当 $h\nu < W$ 时, 电子没有足够能量逸出金属表面, 不发生光电效应; $h\nu = W$ 时, 光子的频率 ν 为产生光电效应的临界频率; $h\nu > W$ 时, 金属中逸出电子具有一定动能, 它随 ν 的增加而增加。

Planck 黑体辐射与 Einstein 的光电效应联系起来, 称为 Planck-Einstein 关系式, 即

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-6)$$

3. 原子光谱

1911 年, 卢瑟福(Rutherford)提出原子结构模型, 即原子由原子核与电子组成, 原子核是一个很小的带正电的核, 电子带负电绕核旋转。按照经典力学, 原子不可能是一个静止体系, 电子与核的电场相互作用, 不断辐射能量, 最后将螺旋状地落入原子核。但从原子光谱观察, 在没有外力作用时, 原子不发生辐射; 受到光、电等作用时, 原子也只发射自己特有的频率, 不会连续辐射。

氢原子在可见光区观察到四种波长的谱线(图 1-4), 以后又发现红外、紫外区的其他谱线。巴尔麦(Balmer)、里德堡(Rydberg)等发现它们符合式(1-7):

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (1-7)$$

式中: R 为 Rydberg 常量。

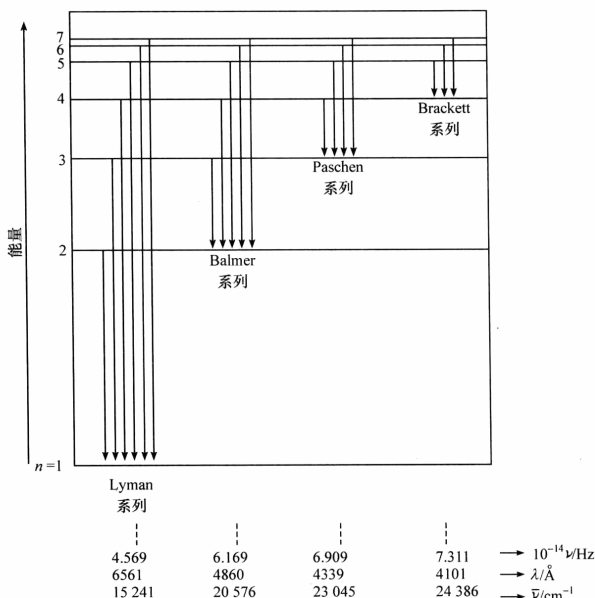


图 1-4 氢原子可见光谱线

为了解释原子光谱, 1913 年玻尔(Bohr)提出原子结构理论, 该理论基于经典力学。为了解释电子不致落入原子核, Bohr 引入一个量子条件——电子所处的轨道是一些特别的轨道, 只有吸收或放出能量与 Planck-Einstein 关系式相符, 电子才能从一个轨道跃迁到另一个轨道。

1.1.3 德布罗意物质波

Einstein 为了解释光电效应提出了光子说, 即光子是具有波粒二象性的微粒, 这一观点在科学界引起很大震动。1924 年, 年轻的法国物理学家德布罗意(de Broglie)由此受到启发, 大胆提出这种现象不仅对光的本性如此, 而且也可能适用

于其他微粒。他说:“整个世纪来,在光学上,比起波动研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图像想得太多,而忽略了波的图像?”从这种思想出发,de Broglie 假定,适合光子的 $E=h\nu$ 和 $\lambda=\frac{h}{P}$,也适用于电子和其他实物微粒。根据这些公式,de Broglie 预言电子的波长在 10^{-10}m 数量级。

1927年,戴维逊(Davison)和革末(Germer)的电子衍射实验证实了 de Broglie 的假设。电子的 de Broglie 波长为

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (1-8)$$

电子运动速度由加速电子运动的电场势 V 决定,即 $T=\frac{1}{2}mv^2=eV$,故

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1-9)$$

Davison 等估算了电子的运动速度,若将电子加压到 1000V,电子波长应为几十皮米,这样尺寸的波长一般光栅无法检验出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中原子间距,所以选择了金属 Ni 的单晶为衍射光栅。将电子束加速到一定速度去轰击金属 Ni 的单晶靶,观察到完全类似 X 射线的衍射图案,证实了电子确实具有波动性。图 1-5 为电子射线通过 CsI 薄膜时的衍射图案,一系列的同心圆称为衍射。

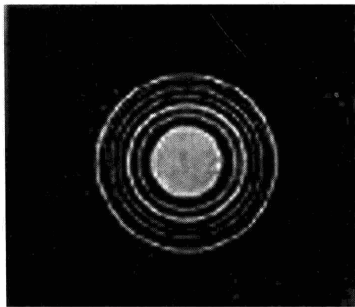


图 1-5 电子衍射图

这是首次用实验证实 de Broglie 物

质波的存在。后来采用中子、质子、氢原子等各种粒子流,都观察到了衍射现象,证明了不仅光子具有波粒二象性,微观世界里的所有微粒都具有波粒二象性,波粒二象性是微观粒子的一种基本属性。微观粒子既没有明确的外形,又没有确定的轨道,我们得不到一个粒子、一个粒子的衍射图案,只能用大量的微粒流做衍射实验。实验开始时,只能观察到照相底片上一个个点,未形成衍射图案,等到时间足够长、通过粒子数目足够多时,照片才能显出衍射图案,显示出波动性。可见微观粒子的波动性是一种统计行为。

微粒物质波与宏观的机械波(水波、声波)不同,机械波是介质质点的振动产生的;与电磁波也不同,电磁波是电场与磁场的振动在空间的传播(图 1-6)。微粒物质波只能反映微粒出现概率,故也称为概率波。为了证实电子、中子等微粒具有物

质波而设计的电子衍射、中子衍射实验,后来发展为测定晶态、非晶态等物质结构的有力工具,成为 X 射线衍射实验的补充。

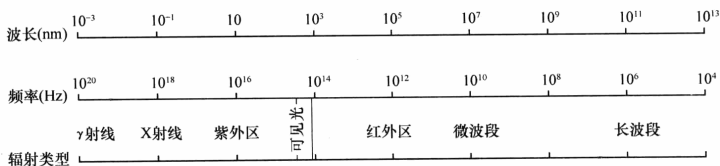


图 1-6 不同类电磁波的波长与频率

1.1.4 “测不准”关系

1. 宏观世界与微观世界的区别

在经典物理学中宏观物体的位置和动量是可以同时准确测定的。在微观世界中微粒具有波粒二象性,测定这种属性的衍射实验,得到的仅是一种统计分布,并不是具体某一个微粒的位置。对微粒只能进行统计测定,来源于两个事实:一个是微观粒子与宏观物体的区别;另一个则是在微观世界中我们仍沿用经典物理的术语,如位置、动量、能量、角动量等,用经典量如 $10^{-26} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 等来描述微观粒子的运动。因此,描述只能是近似的,关于这点可联想一下电子衍射实验,我们给定加速电子的电压和衍射光栅(晶体)的狭缝,而电子运动并没有惟一地被确定,而是以不同的概率分布值达到底片的各点,这种近似性可用“测不准”关系来描述。

2. “测不准”关系

宏观世界与微观世界的力学量之间有很大区别,前者在取值上没有限制,变化是连续的,而微观世界的物理量变化是量子化的,变化是不连续的。在不同状态测定微观粒子,可能得到不同的结果,对于能得到确定值的状态称为“本征态”,而有些状态只能测到一些不同的值(称为平均值),称为“非本征态”。例如,当电子处在坐标的本征态时,测定坐标有确定值,而测定其他一些物理量如动量,就得不到确定值;相反,若电子处在动量的本征态时,动量可以测到准确值,坐标就测不到确定值,而是一个平均值。海森堡(Heisenberg)称两个物理量的这种关系为“测不准”关系。设坐标测不准量为 Δx ,动量测不准量为 ΔP_x ,则测不准量会大于 Planck 常量 h 的数量级,即

$$\Delta x \Delta P_x \geq h/4\pi \quad (1-10)$$

物理学家发现,不仅坐标与动量这一对物理量有这种测不准关系,在能量与时间这一对物理量中也存在同样的关系:

$$\Delta E \Delta t \geq h/4\pi \quad (1-11)$$

这说明“测不准”关系在微观世界是一个普遍规律,需要有一个专门研究微观粒子运动规律的学说,量子力学就在这样的环境中诞生了。

3. “测不准”关系的应用

宏观世界是由宏观量的微观体系组成的。既然微观体系有“测不准”关系,那么在宏观体系也应该存在。这种观点是正确的,但由于宏观、微观数量级相差太大,因此“测不准”关系在宏观体系中感觉不出来。

例如,在原子、分子中运动的电子,质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 速率约 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据“测不准”关系 $\Delta x \approx \frac{h}{\Delta P_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.28 \times 10^{-10} \text{ m}$, 电子位置的“测不准”程度为 10^{-10} m 数量级。这一尺寸是分子中原子间距的尺寸,这样的误差显然是不能忽略的。在宏观世界中,即使是一个微尘(质量 $m \approx 10^{-10} \text{ kg}$), 运动速率约 $10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据“测不准”关系 $\Delta x \approx \frac{h}{\Delta P_x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{10^{-10} \text{ kg} \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.626 \times 10^{-22} \text{ m}$, 微尘的位置不确定量为 10^{-22} m , 比原子间距还要小 12 个数量级, 在宏观世界当然不被觉察。“测不准”关系既是微观世界的一个独特现象,也被我们作为是否要用量子力学处理体系的区分依据。若从“测不准”关系计算获得该体系测不准量相对很小,我们就用经典力学来处理,若“测不准”量不可忽略,则必须用量子力学来研究该体系。

1.2 量子力学的基本假设

量子力学的基本假设像几何学中的公理一样,是不能被证明的。公元前 300 年欧几里得(Euclidean)按照公理方法写出《几何原本》一书,奠定了几何学的基础。20 世纪 20 年代,狄拉克(Dirac)、Heisenberg、薛定谔(Schrödinger)等在量子力学假设的基础上构建了整个量子力学大厦。

假设虽然不能直接证明,但也不是凭科学家主观想像出来的,它来源于实验,并不断被实验所证实。

1.2.1 假设 I——状态波函数和概率

微观体系的任何状态都可以用一状态波函数 φ 来表示。微观粒子无准确的外形,无确定的运动轨迹,都具有波粒二象性。为了描述它们的运动状态和在空间出现的概率可能性,而选择状态波函数 φ 来表示。 φ 是体系包含的所有微粒的坐标 $(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$ 和时间 t 的函数,即状态函数随坐标与时间两个变量变化,即

$$\varphi \equiv \varphi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t) \quad (1-12)$$

对一个处于三维直角坐标空间的粒子, 状态波函数表示为 $\varphi(x, y, z, t)$, 而在球坐标空间表示为 $\varphi(r, \theta, \phi, t)$ 。

(1) 为使状态波函数有确定的物理意义, 数学上要求波函数满足单值、连续、平方可积三个条件。

① 单值条件。波函数与其复共轭的乘积, 表示该微观体系在空间的概率分布, 所以 φ 必须是单值函数, 否则粒子在空间将出现不确定性。

② 连续性。状态波函数 φ 在坐标变化的全部范围内必须是连续的, 因 Schrödinger 方程是二阶微分方程, 若函数不连续, 就无法得到二阶微商。

③ 平方可积。在量子力学中要得到某体系力学量的平均值, 需对波函数进行积分。

(2) 概率与概率密度。状态波函数 φ 与它的复共轭的乘积 $\varphi^* \varphi$ 是一个概率分布函数, 称为概率密度。 $\varphi^*(q, t) \varphi(q, t)$ 表示一个坐标为 q 的粒子在 $-\infty < q < +\infty$ 运动的概率分布函数。 $\varphi^*(q, t) \varphi(q, t) d\tau$ 表示: 处在 $\varphi(q, t)$ 状态的粒子在 t 时刻, 在小体积元 $d\tau$ 附近出现的概率。每个体系或每个粒子在整个空间出现的概率之和必须等于 1。所以波函数需满足归一化条件, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = 1$$

(3) 描述化学体系中的微观粒子——电子的状态波函数, 就是我们在化学中熟悉的原子轨道、分子轨道。众所周知, C 原子的 1s、2s、2p 轨道是描述 C 原子中电子处在不同能级状态的波函数。C 原子 2s 状态波函数 φ_{2s} 有它对应的数学函数形式, φ^2 描述它的电子云在空间的分布情况。在本书中, 我们通常只讨论与时间无关的状态, 或在某一时刻的状态, 也称为定态。这时状态波函数只与坐标有关。三维空间里 n 个粒子体系的状态波函数为 $\varphi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$ 。

(4) 波函数的正交归一性。 $\varphi^* \varphi$ 的物理意义为粒子在空间出现概率密度, 所以必须满足归一化的条件, 现以 H 原子的 1s 函数为例说明如下:

$$\varphi_{1s}(\text{H}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (a_0 \text{ 为 Bohr 半径})$$

对 1s 电子的概率密度在整个空间求积分: $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{1s}^* \varphi_{1s} d\tau$ 。

直角坐标系中, 微体积元 $d\tau = dx dy dz$, 球极坐标中 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$, 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

首先对 θ, ϕ 积分, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^{\infty} e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

令 $y = \frac{2r}{a_0}$, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-y} y^2 dy$$

查 Γ 函数积分表

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi d\tau = \frac{1}{2} \Gamma(3) = \frac{1}{2} \times 2 = 1$$

说明 H 原子的 1s 电子在整个实空间出现的概率和为 1。

若两个状态波函数 $\varphi_i(x)$ 与 $\varphi_j(x)$ 乘积对整个空间取积分等于 0, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx = 0$$

称这两个函数是相互正交的。

H 原子在不同状态的波函数, 如 1s 与 2s, 2s 与 2p 等是相互正交的, 即

$$\begin{aligned} \varphi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) \\ \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{1s} \varphi_{2s} d\tau &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r}{a_0}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{4\pi}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) dr \\ &= \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}} \left(\int_0^{\infty} 2e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^2 dr - \int_0^{\infty} e^{-\frac{3r}{2a_0}} \frac{r^3}{a_0} dr \right) \end{aligned}$$

令 $\frac{3r}{2a_0} = y$, 有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{1s} \varphi_{2s} d\tau &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{16}{27} \int_0^{\infty} e^{-y} y^2 dy - \frac{16}{81} \int_0^{\infty} e^{-y} y^3 dy \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{16}{27} \Gamma(3) - \frac{16}{81} \Gamma(4) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{16}{27} \times 2! - \frac{16}{81} \times 3! \right) = 0 \end{aligned}$$

1.2.2 假设 II —— 力学量与线性自共轭算符

对于微观体系的每个可观察的物理量, 有一个对应的线性自共轭 (Hermitite) 算符。

$\frac{d}{dx}$, sin, log, +, - 等是我们熟悉的算符。在量子力学中,用一些特殊的算符来表示物理量。这些算符与状态波函数构成了量子力学体系,所以描写力学量的算符必须满足线性和自共轭两个条件:

(1) 一个算符若满足乘法分配律,则称为线性算符,即

$$\hat{R}(\varphi_1 + \varphi_2) = \hat{R}\varphi_1 + \hat{R}\varphi_2 \quad \hat{R}(c\varphi) = c(\hat{R}\varphi) \quad (1-13)$$

(2) \hat{R} 若满足式(1-14)则称为自共轭算符,即

$$\int \varphi_1^* \hat{R}\varphi_2 d\tau = \int \varphi_2 (\hat{R}\varphi_1)^* d\tau \quad (1-14)$$

例如, $\hat{R} = i \frac{d}{dx}$, $\varphi_1^* = e^{-ix}$, $\varphi_2 = e^{ix}$, 则

$$\begin{aligned} \int \varphi_1^* \hat{R}\varphi_2 d\tau &= \int e^{-ix} i \frac{d}{dx} e^{ix} dx = \int e^{-ix} i \frac{d}{dx} (e^{ix}) dx \\ &= \int e^{-ix} (i^2) e^{ix} dx = \int e^{ix} (-e^{-ix}) dx \\ &= \int e^{ix} \left(-i \frac{d}{dx}\right) (e^{-ix}) dx = \int \varphi_2 (\hat{R}\varphi_1)^* dx \end{aligned}$$

量子力学需要用线性自共轭算符,是要保证算符所对应的本征函数的本征值为实数。若干力学量与算符见表 1-1。

表 1-1 若干力学量与算符

力学量	算符
坐标	x
动量的 x 轴分量	$\hat{P}_x = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$
角动量的 z 轴分量	$\hat{M}_z = -\frac{i\hbar}{2\pi} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
动能	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2$
势能	$\hat{V} = V$
总能	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V}$

注: ∇^2 为拉普拉斯(Laplace)算符,表示对各坐标分量二级微商,下同。

由于量子力学中的算符并不满足乘法交换律,因此使用时要注意算符的前后次序。当算符前后交换后,计算结果不变时,我们说这两个算符所对应的物理量可同时测定,它们有共同的本征函数。当计算结果不同时,则说明这两个算符不能对易。

例如,坐标算符 \hat{x} 和动量算符 \hat{P}_x , 当它们先后作用在函数 $\varphi(x)$ 上:

$$\hat{x}\hat{P}_x\varphi(x) = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi(x) = -i\hbar x\varphi'(x)$$

$$\hat{P}_x\hat{x}\varphi(x) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}[x\varphi(x)] = -i\hbar\varphi(x) - i\hbar x\varphi'(x)$$

我们发现两者结果是不同的。这结果告诉我们坐标与动量不能同时测定。这也是测不准关系的另一种说明。

推论 1 若力学量可同时测定,则代表力学量的算符可以对易

我们可用泊松(Poisson)方括检测算符间的对易关系,若 F, G 两个力学量所对应的算符可以对易(Poisson 方括数值为 0),则这两个力学量可同时测定,它们具有共同的本征函数,同时有确定的本征值;反之, Poisson 方括不为 0。

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \quad (1-15)$$

1.2.3 假设Ⅲ——Schrödinger 方程

能量算符 \hat{H} 作用在某个状态波函数 φ 上,等于某个常数 E 乘以该状态波函数,即 $\hat{H}\varphi = E\varphi$ 。这是 Schrödinger 方程的最简表示形式。Schrödinger 方程是一个本征方程。 φ 所描述的与时间无关微观体系(也称定态),能量具有确定的数值 E , E 称为 \hat{H} 算符的本征值, φ 称为 \hat{H} 的本征函数。更一般的含时 Schrödinger 方程为 $\hat{H}\varphi = i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}$ ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$),但结构化学课程一般不涉及。本征方程是数学方程的一种。它的特点是算符是已知的,但状态函数与本征值都是未知的。一个方程中有多个未知数,故要用专门的数学解法。

以后研究原子、分子的电子结构都会遇到 Schrödinger 方程。首先要写出适合各种微观体系的 Schrödinger 方程。通过解该方程,得到微观体系的能量和状态波函数——原子轨道或分子轨道。

现以 H 原子的 Schrödinger 方程为例,说明如何写出 Hamilton 算符 \hat{H} 。从经典力学得知,总能量可表示为动能与势能之和,量子力学也是如此。公式如下:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1-16)$$

动能又可以写成

$$\hat{T} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hat{P}^2}{2m} \quad (1-17)$$

因为 $\hat{P}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, 有

$$\hat{P}^2 = \hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\hbar^2\nabla^2$$

H 原子中的势能是原子核与电子间的静电势,与核、电子电量成正比,与核与电子间距成反比,即

$$\hat{V} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-18)$$

氢原子的 \hat{H} 由原子核、电子的动能项与势能项组成,即

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + \hat{V}$$

式中: M 与 m 分别为核与电子的质量。

复杂的体系有多个核与许多电子,我们可对所有的核与电子的动能求和,势能项则包括电子-电子之间的排斥能、核-核之间的排斥能、电子与核之间的吸引能,即

$$\hat{H} = \sum_a \left(-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) + \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (1-19)$$

解 Schrödinger 方程要根据方程的具体情况而定,简单体系可能是二阶线性微分方程,可求其通解,再通过边界条件等得到特解,较复杂体系要用幂级数解法或特殊函数法。复杂体系一般要做许多近似后,求近似解。

1.2.4 假设Ⅳ——态叠加原理

若 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ 为某一微观体系的可能状态,由它们线性组合所得的 ψ 也是该体系可能存在的状态,即

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \dots + c_n\varphi_n = \sum_i c_i\varphi_i \quad (1-20)$$

例如,求解类氢离子的 Schrödinger 方程所得波函数 $\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, 其中 Φ 方程的通解为复函数,即

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i|m|\phi}$$

当 $l=1$ 时,复数形式的 p 轨道包含 3 个分量 p_0, p_{+1}, p_{-1} , 要在实空间表示它们,需对它们进行叠加:

$$p_0 = p_z \quad p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) \quad p_y = \frac{1}{\sqrt{2}i}(p_{+1} - p_{-1})$$

p 轨道的实表示与复表示是完全等价的,对 d 轨道也有类似情况,即线性组合后的状态,也是电子可能存在的状态。组合系数 c_i 的大小,反映了波函数 ψ 中各个 φ_i 的贡献, c_i 越大, φ_i 在 ψ 中的贡献越大。

态叠加原理是微观世界的独特现象,与经典物理无法类比。它告诉我们,体系的状态函数不是惟一的。一组原子轨道或分子轨道,经过态的叠加,可用另外一种形式来表示。例如,求解体系的 Schrödinger 方程可得一组正则分子轨道,通过相似变化,可得到一组定域分子轨道。正则轨道与定域轨道是等价的,都可用于表示体系的状态。正则轨道适合讨论分子光谱,定域轨道适合讨论化学键。

推论2 力学量的平均值

设力学量 \hat{R} 的一组本征函数为 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, 它们所对应的本征值分别为 r_1, r_2, \dots, r_n , 即

$$\hat{R}\varphi_i = r_i\varphi_i \quad (1-21)$$

当体系处于本征态 ψ (且 ψ 已归一化)

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

力学量 \hat{R} 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int \psi^* \hat{R} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \varphi_i^* \right) \hat{R} \left(\sum_i c_i \varphi_i \right) d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \varphi_i^* \right) \cdot \sum_i (c_i r_i \varphi_i) d\tau \\ &= \sum_i (c_i)^2 r_i \int \varphi_i^* \varphi_i d\tau \\ &= \sum_i |c_i|^2 r_i \end{aligned} \quad (1-22)$$

当体系处于非本征态, 可用积分计算力学量的平均值

$$\langle r \rangle = \int \psi^* \hat{R} \psi d\tau \quad (1-23)$$

推论3 自共轭算符的本征值为实数

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad \hat{A}\psi^* = a^* \psi^*$$

根据自共轭算符定义: $\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau$

$$\text{左边} = \int \psi^* a \psi d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\text{右边} = \int \psi a^* \psi^* d\tau = a^* \int \psi \psi^* d\tau$$

所以

$$a = a^*$$

即自共轭算符本征值 a 为实数。

1.2.5 假设 V——Pauli 不相容原理

在同一原子轨道或分子轨道上, 至多只能容纳两个电子, 这两个电子的自旋状态必须相反。或者说两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道。

19 世纪末到 20 世纪初, 塞曼 (Zeeman)、斯特恩 (Stern) 等分别在光谱实验中发现: H、Li、Ag 等只含一个价电子的原子光谱经过一个不均匀磁场后, 谱线分为两条。光谱的精细结构说明电子除了空间轨道运动外还有其他运动。1925 年, 乌仑贝克 (Uhlenbeck) 和古德史密斯 (Goudsmit) 提出电子自旋的假设, 认为电子具有

自旋运动,具有固定的角动量和相应的磁距。描述电子运动的状态波函数除了包括空间坐标外,还包括自旋坐标(s)。一个含有 n 个电子体系的完全波函数(定态)为

$$\varphi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \varphi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2, \dots, x_n, y_n, z_n, s_n)$$

以上为量子力学的基本假设和推论,已得到大量实验的检验,证明它是正确的。

1.3 量子力学的简单应用

1.3.1 一维势箱中的自由粒子

为了说明量子力学处理问题的方法、步骤及量子力学的一些概念,现以一维势箱中的自由粒子为例,说明如何求解 Schrödinger 方程,从而获得状态本征函数与能量本征值。

1. Schrödinger 方程

有一势箱如图 1-7 所示,势箱长度为 l ,箱内势能 $V=0$,箱外势能为无穷大,粒子可在箱中自由运动,坐标变化范围为 $0 < x < l$,

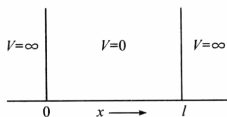


图 1-7 一维势箱的势能函数

Schrödinger 方程为

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

其中

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

箱中 $V=0$,所以能量全部为动能,即

$$T = \frac{P^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

整理后,得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2} \psi = 0$$

这属于二阶常系数微分方程 $y'' + py' + qy = 0$,它的特征方程 $r^2 + pr + q = 0$ 。

当 r_1, r_2 为实根时,通解为

$$y = c_1 e^{r_1 x} + c_2 e^{r_2 x}$$

当 r_1, r_2 为复根时,有

$$r_1 = a + bi \quad r_2 = a - bi$$

方程的通解为

$$y = e^{ax} (c_1 \cosh bx + c_2 \sinh bx)$$

现方程的根为

$$r = \pm \sqrt{q_i} = \pm \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} i$$

波函数通解为

$$\psi = c_1 \cos \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x + c_2 \sin \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} x$$

根据边界条件: 当 $x=0$ 和 $x=l$ 时, ψ 应为 0

$$\psi(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = c_1 + 0 = 0 \quad \Rightarrow c_1 = 0$$

$$\psi(l) = c_2 \sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = 0 \quad c_2 \text{ 不能再为 } 0 \text{ (否则波函数就不存在了)}$$

$$\sin\left(\frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} l = 0 \quad \Rightarrow \frac{8\pi^2 m E}{h^2} l^2 = n^2 \pi^2$$

由此可得能量数值

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

再将 E 的数值代回 ψ

$$\psi = c_2 \sin \frac{n\pi x}{l}$$

然后用归一法定出 c_2

$$\int_0^l \psi^* \psi dx = 1$$

令 $\frac{n\pi x}{l} = y$, 有

$$\begin{aligned} c_2^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx &= c_2^2 \frac{l}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 y dy \\ &= c_2^2 \frac{l}{n\pi} \left(\frac{y}{2} - \frac{1}{4} \sin 2y \right)_0^{n\pi} \\ &= c_2^2 \frac{l}{n\pi} \left(\frac{n\pi}{2} - 0 \right) \\ &= c_2^2 \frac{l}{2} = 1 \quad \Rightarrow c_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \end{aligned}$$

一维势箱中自由粒子状态波函数为

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

2. 讨论

(1) 体系的波函数与能量。

当 $n=1$ 时, 体系处于基态

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2} \quad \psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$$

当 $n=2$ 时,体系处于第一激发态

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2} \quad \psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$$

当 $n=3$ 时,体系处于第二激发态

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2} \quad \psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{3\pi x}{l}$$

.....

据此,我们可绘出状态波函数与概率密度函数的示意图,如图 1-8 所示。

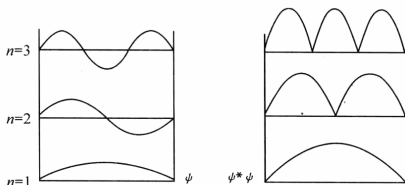


图 1-8 一维势箱内粒子的波函数与概率分布

讨论:势箱中自由粒子的波函数是正弦函数,基态时,长度 l 势箱中只包含正弦函数半个周期。随着能级升高,波函数的节点(零点)越来越多。概率分布函数告诉我们自由粒子在势箱中出现的概率大小。例如,基态时,粒子在 $x = \frac{l}{2}$ 处出现概率最大。第一激发态,粒子在 $x = \frac{l}{2}$ 处出现概率为 0,在 $x = \frac{l}{4}$ 、 $\frac{3l}{4}$ 处出现概率最大。

(2) 小结。从一维势箱中自由粒子的实例可看出量子力学处理微观体系的一般步骤:

- ① 首先写出 Schrödinger 方程的 \hat{H} 。 \hat{H} 由动能与势能两个部分组成。 n 个粒子的动能通式为 $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2$, 势能根据不同情况而异。
- ② 简单体系的 Schrödinger 方程为二阶线性微分方程,可先解出通解。
- ③ 根据边界条件定出通解中的待定系数,并用边界条件求解能量本征值。
- ④ 能量代回通解,并用归一化得到状态波函数。
- ⑤ 根据状态波函数和能量讨论体系的稳定性、概率分布、能级高低。

1.3.2 三维势箱中的自由粒子

1. 三维势箱中的粒子

将一维势箱结果推广到三维立方势箱,即势能函数 V 在 $0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c$ 范围为 0,在边界处至边界外势能函数 V 上升至 ∞ ,总波函数由三个方向波函数相乘而得,即

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

总能量也可分解为三个方向的分量

$$E = E_x + E_y + E_z$$

Schrödinger 方程可表示为

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = (E_x + E_y + E_z) \psi$$

方程可按 x, y, z 三个方向分解,同理可得

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \quad Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

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

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

2. 立方势箱中的能量简并

当 $a=b=c$ 时

$$E = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots)$$

当 $n_x = n_y = n_z = 1$ 时为基态

$$E_0 = \frac{3\hbar^2}{8ma^2}$$

$$\text{第一激发态 } n_i = n_j = 1, n_k = 2, E_1 = \frac{6\hbar^2}{8ma^2}, \text{三个方向量子数取值为} \begin{cases} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 1. \\ 2 & 1 & 1 \end{cases}$$

$$\text{第二激发态 } n_i = n_j = 2, n_k = 1, E_2 = \frac{9\hbar^2}{8ma^2}, \text{三个方向量子数取值为} \begin{cases} 2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2. \\ 1 & 1 & 2 \end{cases}$$

立方势箱中,能量最低值为 $\frac{3h^2}{8ma^2}$,也称为基态,这一能级仅与一种状态波函数相对应($n_x=n_y=n_z=1$),称为非简并态能级。次低能级为 $\frac{6h^2}{8ma^2}$ (也称第一激发态),它对应(n_x, n_y, n_z)三个量子数中的一个为 2、两个为 1 的三种状态的波函数,称之为三重简并。第二激发态对应的也是三重简并态。

1.3.3 应用

1. 利用已知的状态波函数,可求多种物理量的平均值

(1) 一维势箱中粒子沿 x 轴的动量,即

$$\begin{aligned}\langle P_x \rangle &= \int_0^l \psi_n^* \hat{P} \psi_n dx \\ &= -\frac{2}{l} \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) i\hbar \frac{d}{dx} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx \\ &= -\frac{i\hbar}{\pi l} \frac{n\pi}{l} \int_0^l \sin \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{n\pi x}{l} dx \\ &= -\frac{i\hbar n}{l^2} \cdot \frac{1}{4} \int_0^l \sin \frac{2n\pi x}{l} d\left(\frac{2n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{i\hbar n}{4l^2} \left[\cos \frac{2n\pi x}{l} \right]_0^l \\ &= 0\end{aligned}$$

(2) 一维势箱中粒子的动量平方。动量平方 \hat{P}^2 与能量算符 \hat{H} 有共同本征函数,所以可直接求解本征方程。

$$\begin{aligned}\hat{P}^2 \psi &= c\psi \quad \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 \psi = c\psi \quad -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi = c\psi \\ \text{左边} &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}\right) \\ &= \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2} \psi = \text{右边}\end{aligned}$$

所以 $c = \frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$, 即动量平方的本征值为 $\frac{n^2 \hbar^2}{4l^2}$ 。

2. 花青染料 π 电子的光谱跃迁

花青染料(一价正离子)通式为 $R_2\dot{N}^+ \leftarrow CH=CH \rangle_{\pi} CH=NR_2$, 共轭体系的键长近似为一维势箱的长度, π 电子可近似为自由粒子, n 个烯基有 $2n$ 个 π 电子, 加

上 N 原子上一对孤对电子,次甲基双键两个电子,体系带有 $2n+4$ 个 π 电子,占据 $(n+2)$ 个分子轨道,当吸收某种波长的光时,电子可从最高占据轨道第 $(n+2)$ 轨道跃迁到第 $(n+3)$ 轨道上,跃迁所需频率为

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{8ml^2}[(n+3)^2 - (n+2)^2] = \frac{h}{8ml^2}(2n+5)$$

波长为 $\lambda = \frac{8ml^2c}{h(2n+5)}$, 实验测得烯基平均键长为 248pm。

$$\lambda = 3.3 \times \frac{(248n+565)^2}{2n+5}, \text{NR}_2 \text{ 和 } \text{CH}=\text{NR}_2^+ \text{ 共长 } 565\text{pm}.$$

3 组理论计算波长与实验测得波长数据见表 1-2。

表 1-2 3 组理论计算波长与实验测得波长数据

n	$\lambda_{\text{计算}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{实验}}/\text{nm}$
1	311.6	309.0
2	412.8	409.0
3	514.0	511.0

由此可见,计算值与实验值符合得相当好。

1.4 量子力学的一些基本概念

1.4.1 全同粒子

1. 全同粒子的不可区分性

在经典力学中,一些全同粒子可能有相同的质量、相同的电量等,但宏观粒子在运动中都有自己的运动轨道,任何时刻可用粒子在空间中的坐标和动量来标记它们,虽然性质相同,但还是可以区别它们的。但在量子力学里,一些微观粒子,如一组电子、一组光子等,它们具有相同的质量、电量、自旋等,它们具有波粒二象性,服从“测不准原理”,在这样的全同粒子体系中,粒子是彼此不可区分的,当任意两个全同粒子交换时,我们无法观察到任何物理效应的变化。

2. 对称函数与反对称函数

微观系统状态可用波函数表示,一个由两个粒子组成的全同粒子体系可用 $\varphi(q_1, q_2)$ 表示,用 $\varphi(q_2, q_1)$ 表示两个粒子交换后的状态,根据不可区分性 $\varphi^2(q_1, q_2) = \varphi^2(q_2, q_1)$, 这样 $\varphi(q_1, q_2) = \pm \varphi(q_2, q_1)$, 取正号的函数称为对称函数,取负号的函数称为反对称函数。不是对称或反对称性质的波函数不能作为全同粒子的波函数。

对于两个全同粒子的讨论可推广到 n 个全同粒子系统,变化任意两个粒子是对称或反对称性的。

3. 费米子与玻色子

全同粒子波函数的对称与反对称性来源于粒子的自旋。全同粒子可分为两类。一类 n 个粒子以任何方式重新排列时,Hamilton 总是保持不变,我们称它的函数为对称函数。这类粒子自旋为整数,运动行为服从玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计规律,称为玻色子(Bosons),如光子等。另一类粒子在重新排列时,经过偶次交换 Hamilton 保持不变,经过奇次交换 Hamilton 改变符号,粒子的自旋为半整数,运动行为服从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计规律,称为费米子(Fermions),电子就属于 Fermions。

1.4.2 表象

1. 坐标表象和动量表象

1.2 节量子力学假设中,采用坐标 (x, y, z) 为自变量的波函数来描述微观粒子的状态,从坐标出发导出算符来表示力学量。这种表示方式在量子力学中称为 Schrödinger 表象或坐标表象。这种表示不是惟一的,在量子力学发展初期,Heisenberg 用动量为自变量的函数来描写状态,并用矩阵力学表示动量与能量等物理量之间的关系。后来发现这种表示与 Schrödinger 坐标表象是完全等价的。它称为 Heisenberg 矩阵力学,也称为动量表象。微观体系的同一状态用不同的描述方式,就是状态的不同表象,分别称为坐标表象、动量表象等。

2. 变换

正如几何学、经典力学中坐标系的选择不是惟一的,球坐标与直角坐标可以互相转换,坐标表象和动量表象也可以通过傅里叶(Fourier)变换相互变换。若动量波函数为 $\phi(P)$,则它与坐标波函数 $\psi(x)$ 间的变换关系为

$$\phi(P) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{h}Px\right) dx \quad (1-24)$$

1.4.3 隧道效应

在一维势箱中,若箱壁的势垒不是无穷大,则在箱外发现粒子的概率不为零。粒子虽然不能越过势垒,但部分能穿透势垒跑出箱子,这就是隧道效应。

先讨论已知能量的运动粒子经过厚度为 a 的一维方势垒的散射问题。若粒子受到的势能为

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases} \quad (1-25)$$

在经典力学中,若粒子能量大于势垒,则全部粒子飞越势垒继续前进;若能量小于势垒,则全部粒子被势垒挡回来,没有粒子能透过势垒。但在量子力学中,微观粒子能量若高于势垒,除了大部分通过还有少部分为势垒所反射;即使粒子能量小于势垒,仍有一定概率的粒子穿透势垒,这是微观粒子特有的量子效应——隧道效应(图 1-9)。

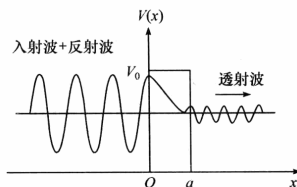


图 1-9 隧道效应示意图

将整个空间分为 3 个区域,相应的波函数分别为 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 , 满足的 Schrödinger 方程

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} &= E \psi_1 & (x < 0) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + V_0 \psi_2 &= E \psi_2 & (0 < x < a) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_3}{dx^2} &= E \psi_3 & (x > a) \end{aligned} \right\} \quad (1-26)$$

相应的波函数为

$$\psi_1 = A_1 e^{ik_1 x} + A_2 e^{-ik_1 x}$$

$$\psi_2 = B_1 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x}$$

$$\psi_3 = C_1 e^{ik_3 x} + C_2 e^{-ik_3 x}$$

当粒子 E 大于 V_0 时,波函数各项分别表示入射波、反射波、透射波。

定义透射波与入射波密度概率比为透射系数 T ,当粒子 E 小于 V_0 时,透射系数简化为

$$T = T_0 \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} a \right] \quad (1-27)$$

由式(1-27)可知,即使粒子能量小于势垒,透射系数也不会为零,粒子仍有一定概率穿过势垒。从式(1-27)可以看出:透射系数随粒子质量的增加、势垒加宽或增高而按指数递减,十分灵敏。为了对透射系数有个数量级的概念,以电子为例,取 $V_0 - E = 5\text{eV}$,计算所得透射系数见表 1-3。

表 1-3 计算所得透射系数

a/nm	0.1	0.2	0.5	1.0
T	0.1	1.2×10^{-2}	1.7×10^{-5}	3.0×10^{-10}

从表 1-3 可以看出,当势垒宽度 $a = 0.1\text{nm}$ 时(原子线度),透射系数相当大,

而当 $a=1\text{nm}$ 时,透射系数很小。所以,隧道效应只在一定条件下才比较显著,宏观实验中不易观察到。

隧道效应有广泛的应用。早期用隧道效应从理论上阐明放射性原子核 α 衰变现象。近年来,隧道效应又作为量子电子器件的理论基础而获得广泛应用。

20 世纪 80 年代,Binning 和 Rohrer 发明了扫描隧道显微镜 (STM)。金属中的自由电子由于隧道效应可以贯穿金属表面的势垒。当两种金属靠得很近而未接触(间隙约 0.1nm),只要加上适当电压(mV 级),就会产生隧道电流。

$$I \propto e^{-A\sqrt{V_a}}$$

式中: V 为平均势垒; a 为两金属间隙; A 为常数。隧道电流 I 对 a 的变化十分敏感,当宽度 a 改变一个原子线度(约 0.3nm),隧道电流将改变 1000 倍。

图 1-10 为不同工作电压得到的 Si(111)表面图。

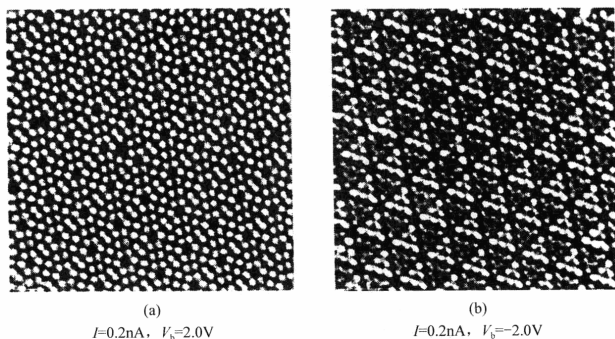


图 1-10 Si(111)清洁重构表面的 STM 图像

1.4.4 维里定理

维里(virial)定理是量子化学的基本定理之一(维里是从拉丁文 vires 引伸而来,意思是“力”)。定理告诉我们,只要知道一个体系的总能量,就可以把它的动能和势能分开。对一个处于平衡态的分子体系,只要知道其中一个的平均值,不必做繁琐的积分,就可以很方便地求出另一个。

n 个粒子体系的 Schrödinger 方程为

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + (V-E)\psi = 0 \quad (1-28)$$

式(1-28)对 x_k 进行偏微商,得

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_k \partial x_i^2} + \frac{\partial V}{\partial x_k} \psi + (V-E) \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = 0 \quad (1-29)$$

式(1-29)乘以 $x_k \psi^*$, 并对 k 求和, 得

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_k x_k \left(\psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x_k \partial x_i^2} - \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) + \sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \psi^* \psi = 0 \quad (1-30)$$

式(1-30)经过恒等变化, 并对粒子的坐标积分得

$$\int \psi^* \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \psi d\tau = \frac{1}{2} \int \psi^* \left(\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \right) \psi d\tau \quad (1-31)$$

式(1-31)左边为动能平均值, 右边对某物理量求平均值, 即

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \psi \left| \sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k} \right| \psi \right\rangle \quad (1-32)$$

当体系的势能 V 是坐标的齐次线性函数, 即

$$V(tx_1, tx_2, \dots, tx_n) = t^n V(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1-33)$$

其中 n 为一整数, 将式(1-33)对 t 求偏微商, 得

$$\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial (tx_k)} = nt^{n-1} V \quad (1-34)$$

令 $t=1$, 有

$$\sum_k x_k \frac{\partial V}{\partial x_k} = nV \quad (1-35)$$

由式(1-32)和式(1-35), 得动能与势能的关系

$$\langle T \rangle = \frac{n}{2} \langle V \rangle \quad (1-36)$$

式(1-36)是 virial 定理的简洁表达方式。

例如, 谐振子体系 $V=1/2kx^2$, 势能是坐标的 2 次方, 即 $n=2$, 则

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle$$

又

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$$

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2} E$$

对于原子、分子体系, 势能为坐标的 -1 次方, 则

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$$

即

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$$

$$\langle T \rangle = -E \quad \langle V \rangle = 2E$$

在量子化学计算程序中, 常用 virial 定理检查计算结果的准确性。

习 题 1

- 1.1 在黑体辐射中,将一个电热容器加热到不同温度,从一个针孔辐射出不同波长的波,它们的极大值如下:

$T/^{\circ}\text{C}$	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	2181	1600	1240	1035	878	763

试从其推导 Planck 常量的数值。

- 1.2 在地球表面,太阳光的强度是 $1.0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$,一个太阳能热水器水箱涂黑面直对阳光。按黑体辐射计算,热平衡时水箱内水温可达多少度(忽略水箱其他表面的热辐射)?
- 1.3 计算波长分别为 600nm(红光)、550nm(黄光)、400nm(蓝光)和 200nm(紫光)光子的能量。
- 1.4 某同步加速器,可把质子加速至具有 $100 \times 10^9 \text{ eV}$ 的动能,此时质子的速率多大?
- 1.5 Al 的电子逸出功是 4.2eV,若用波长 200nm 的光照射 Al 表面,试求:
- (1) 光电子的最大动能;
 - (2) Al 的红限波长。
- 1.6 具有 0.2nm 波长的电子和光子,它们的动能和总能量各是多少?
- 1.7 计算下列粒子的 de Broglie 波长:
- (1) 动能为 100eV 的电子;
 - (2) 动能为 10eV 的中子;
 - (3) 速度为 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的氢原子。
- 1.8 质量 0.004kg 子弹以 $500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率运动,原子中的电子以 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速率运动,试估计它们位置的不确定度,证明子弹有确定的运动轨道,可用经典力学处理,而电子运动需量子力学处理。
- 1.9 用测不准原理说明普通光学光栅(间隙约 10^{-6} m)观察不到 10 000V 电压加速的电子衍射。
- 1.10 试计算 He 原子室温时的 de Broglie 波长。
- 1.11 一个粒子的某状态波函数为 $\psi(x) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} e^{-ax^2}$, a 为常数, $-\infty \leq x \leq +\infty$,证明 $\Delta x \Delta p_x$ 满足测不准关系。
- 1.12 判断下列算符是否是线性厄米算符:
- (1) $\frac{d}{dx}$
 - (2) ∇^2
 - (3) $x_1 + x_2$
 - (4) e^{-x^2}
- 1.13 下列函数是否是 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数? 若是,求其本征值。
- (1) $\exp(ikx)$
 - (2) $\cos kx$
 - (3) k
 - (4) kx
- 1.14 氢原子 1s 态本征函数为 $\psi_{1s} = N e^{-r/a_0}$ (a_0 为 Bohr 半径),试求 1s 态归一化波函数。
- 1.15 已知函数 $\psi_1 = \sin \frac{n\pi x}{a}$ $\psi_2 = \cos \frac{n\pi x}{a}$, n, a 为常数,证明两个函数相互正交。
- 1.16 判断下列函数的奇偶性:

- (1) $\cos\theta$ (2) $\sin\theta\cos\theta$ (3) Ae^{-x} (4) $x+x^2$
- 1.17 计算 Poisson 方括 $[x, P_x], [x, P_x^2]$ 。
- 1.18 证明 Poisson 方括的下列性质:
- (1) $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$;
- (2) $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$ 。
- 1.19 计算下列算符的对易子:
- (1) $\left[\frac{d}{dx}, x\right]$ (2) $\left[\frac{d}{dx}, x^2\right]$ (3) $[a, a^+]$ $a = \frac{x+ip}{2^{1/2}}, a^+ = \frac{x-ip}{2^{1/2}}$
- 1.20 角动量算符定义为
- $$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x, \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$
- 证明:
- (1) $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$;
- (2) $[L^2, L_z] = 0$ 。
- 1.21 在什么条件下 $(\hat{p} + \hat{q})(\hat{p} - \hat{q}) = \hat{p}^2 - \hat{q}^2$?
- 1.22 计算下列波函数动量平均值:
- (1) e^{ikx} (2) $\cos kx$ (3) e^{-ax^2}
- 1.23 已知做圆周运动的粒子归一化波函数为 $\psi(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{-im\phi}$, 其中 $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, $0 \leq \phi < 2\pi$, 计算平均值 $\langle \phi \rangle$ 。
- 1.24 已知一维势箱粒子的归一化波函数为
- $$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad n = 1, 2, 3, \dots (\text{其中 } l \text{ 为势箱长度})$$
- 计算:
- (1) 粒子的能量;
- (2) 坐标的平均值;
- (3) 动量的平均值。
- 1.25 试比较一维势箱粒子(波函数同习题 1.24)基态($n=1$)和第一激发态($n=2$)在 $0.4l \sim 0.6l$ 区间内出现的概率。
- 1.26 已知三维势箱自由粒子的波函数为 $\psi(x, y, z) = A \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$, 求归一化因子 A 。
- 1.27 当自由粒子处在三维长方体势箱中($a=b<c$), 试求能量最低的前 3 个能级。
- 1.28 写出一个被束缚在半径为 a 的圆周上运动的质量为 m 的粒子的 Schrödinger 方程, 并求其解。
- 1.29 一个细胞的线度为 10^{-5} m , 其中一粒子质量为 10^{-14} g 。按一维势阱计算, 该粒子在 $n_1=100, n_2=101$ 时能级各多大?
- 1.30 一个氧分子封闭在一个盒子里, 按一维势阱计算(势阱宽度 10 cm):
- (1) 氧分子的基态能量;
- (2) 设该分子 $T=300 \text{ K}$ 时平均热运动能量等于 $3/2 kT$, 相应量子数 n 为多少?

(3) 第 n 激发态与第 $n+1$ 激发态能量相差多少?

- 1.31 若用一维势箱自由粒子模拟共轭多烯烃中 π 电子, 丁二烯、维生素 A、胡萝卜素分别为无色、橘黄色、红色, 试解释这些化合物的颜色差异。
- 1.32 若用二维箱中粒子模型, 将蒽($C_{14}H_{10}$)的 π 电子限制在长 700pm、宽 400pm 的长方箱中, 计算基态跃迁到第一激发态的波长。

参 考 文 献

- 曹阳. 1980. 量子化学引论. 北京: 人民教育出版社
- 江元生. 1997. 结构化学. 北京: 高等教育出版社
- 徐光宪, 黎乐民. 1985. 量子化学(上册). 北京: 科学出版社
- 周公度, 段连运. 1995. 结构化学基础. 第二版. 北京: 北京大学出版社
- Atkins P W. 2002. Physical Chemistry. 7th ed. London: Oxford University Press
- Brandt S, Dahmen H D. 1995. The Picture Book of Quantum Mechanics. New York: Springer-Verlag
- Murrell J N, Kettle S F A, Tedder J M. 1978. 原子价理论. 文振翼等译. 北京: 科学出版社
- Pauling L, Wilson E B. 1964. 量子力学导论. 陈洪生译. 北京: 科学出版社
- Wichmann E H. 1978. 量子物理学(伯克利物理学教程之四). 复旦大学物理系译. 北京: 科学出版社

第2章 原子结构

2.1 类氢离子的 Schrödinger 方程

2.1.1 引言

本节讨论 H 原子、 He^+ 、 Li^{2+} 等类氢离子的 Schrödinger 方程的求解。这些体系都包含一个原子核和一个电子,是两个质点相互作用的体系,Hamilton 算符 \hat{H} 包括原子核、电子的动能项,核与电子间的相互作用势能项,即

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \hat{V}_{ne} \quad (2-1)$$

处理这类问题有两种方法:①采用客观坐标;②采用相对坐标。采用客观坐标方程需要将运动分为两个部分:一部分代表原子整体移动;另一部分代表电子对核的相对运动。为了分解这两个运动,可用质心坐标代替原子核与电子的直角坐标,用球坐标表示电子对核的相对运动,即

$$x = \frac{Mx_1 + m_e x_2}{M + m_e} \quad y = \frac{My_1 + m_e y_2}{M + m_e} \quad z = \frac{Mz_1 + m_e z_2}{M + m_e} \quad (2-2)$$

$$r \sin \theta \cos \phi = x_2 - x_1 \quad r \sin \theta \sin \phi = y_2 - y_1 \quad r \cos \theta = z_2 - z_1 \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \nabla^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] + V(\theta, \phi, r) \end{aligned}$$

其中

$$\text{折合质量 } \mu = \frac{Mm_e}{M+m_e} \quad (2-4)$$

波函数可表示为

$$\Psi(x, y, z, r, \theta, \phi) = F(x, y, z) \psi(r, \theta, \phi) \quad (2-5)$$

能量表示为

$$E_T = E_n + E_e \quad (2-6)$$

Schrödinger 方程分离为平动和电子运动两个部分

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \nabla^2 F = E_n F \quad (2-7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)\right] + V(r, \theta, \phi)\psi = E_e\psi \quad (2-8)$$

由于两个部分能量相差很大, 即 $E_n \ll E_e$, 因此原子的整体运动只在讨论原子振动时才用到, 一般只讨论电子相对核的运动, 即式(2-8), 把电子运动能量作为总能量。

另一种方法即把坐标原点定于原子核上, 仅考虑电子运动, \hat{H} 简化为两个部分: 电子动能和核与电子相互作用势能

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + \hat{V}_{ne} \quad (2-9)$$

若把 Laplace 算符写成球坐标形式, 则 Schrödinger 方程式(2-9)与式(2-8)基本相同, 因为 $\mu \approx m_e$ 。

H 原子核质量为电子质量的 1836 倍, 即

$$\mu = \frac{Mm_e}{M+m_e} = \frac{1836m_e}{(1+1836)m_e} \approx 0.999m_e$$

两种方法殊途同归。

直角坐标与球极坐标关系为

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi & y &= r\sin\theta\sin\phi & z &= r\cos\theta \\ r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 & \cos\theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} & \tan\phi &= y/x \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)\frac{\partial}{\partial\phi} \\ &= \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned}$$

类似可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \end{aligned} \quad (2-11)$$

将这些关系式代入 Laplace 算符, 则

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (2-12)$$

电子与核之间相互作用势能与它们的核电荷成正比, 与核和电子间距成反比

$$V_{ne} = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (\epsilon_0 \text{ 为介电常数}) \quad (2-13)$$

这样, 类氢离子球坐标形式的 Schrödinger 方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0 \quad (2-14)$$

2.1.2 变数分离

求解方程式(2-14),首先要使方程所含的 r, θ, ϕ 3 个变量分离。

将 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 代入式(2-14),并乘以 $r^2 \sin^2 \theta$,得

$$\begin{aligned} & \sin^2 \theta \Theta \Phi \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \sin \theta R \Phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \\ & + R \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi m_e r^2 \sin^2 \theta}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R \Theta \Phi = 0 \end{aligned}$$

其中,第三项只与 ϕ 的微商有关,对方程各项除以 $R\Theta\Phi$,然后令第三项等于常数 $-m^2$,则方程写成两个等式,即

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (2-15)$$

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 m_e r^2 \sin^2 \theta}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = m^2 \quad (2-16)$$

式(2-16)两边除以 $\sin^2 \theta$,并将与 θ 有关的第二项移到方程另一边,得

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 m_e r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right)$$

这样方程左边与 r 变量有关,方程右边与 θ 变量有关,要使方程两边相等,方程两边各等于某一常数 β ,再稍加整理, R 方程为

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = \beta R / r^2 \quad (2-17)$$

Θ 方程为

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = \beta \Theta \quad (2-18)$$

2.1.3 解 Φ 方程

$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0$ 为二阶齐次线性微分方程。方程特解

$$\Phi_m = A e^{\pm i |m| \phi}$$

通过波函数归一化可求得 A 值,即

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi &= A^2 \int_0^{2\pi} e^{i|m|\phi} e^{-i|m|\phi} d\phi = 2\pi A^2 = 1 \\ A &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i |m| \phi} \end{aligned}$$

根据欧拉(Euler)公式,指数函数化三角函数形式为

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos |m| \phi \pm i \sin |m| \phi) \quad (2-19)$$

表示 Φ 是一个周期为 2π 的函数,即

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

要使 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\cos|m|\phi \pm i\sin|m|\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}[\cos|m|(\phi + 2\pi) \pm i\sin|m|(\phi + 2\pi)]$ 成立,必须 $|m|=0, 1, 2, \dots$, 即 $|m|$ 必须为整数。

当 $|m|=0$ 时, Φ 为实数解, 则 $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 。

当 $m=\pm 1, \pm 2, \dots$ 时, Φ 为复数解, 一般常用实数解, 所以要对 Φ 进行态的叠加, 即

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{+1} + \Phi_{-1}) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot 2\cos\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\phi \\ \frac{1}{\sqrt{2}i}(\Phi_{+1} - \Phi_{-1}) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}i} \cdot 2i\sin\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi\end{aligned}\quad (2-20)$$

2.1.4 Θ 方程的解

Θ 方程

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

Θ 方程的解相当繁琐, 我们只介绍解方程的思路。

令 $z = \cos\theta$, 方程化为

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left(\beta - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P(z) = 0 \quad (2-21)$$

方程(2-21)有两个正则奇点, 先进行替换, 令 $P(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z)$

$$(1-z^2)G'' - 2(|m|+1)zG' + \{\beta - |m|(|m|+1)\}G = 0 \quad (2-22)$$

其中, $G = \frac{d^{|m|} P(z)}{dz^{|m|}}$, 然后用幂级数法求解方程, 即令 $G = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k$ 求得多项式系数之间的关系为

$$a_{k+2} = \frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - \beta}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (2-23)$$

幂级数定义函数 G 为无穷级数, 这不符合状态函数要求, 状态函数要求是有限函数。所以令 $a_{k+2}=0$, 则

$$(k+|m|)(k+|m|+1) = \beta$$

令 $l=k+|m|$, k 是项数, 自然是正整数。

$|m|$ 只能取 $0, 1, 2, \dots$, 所以 $l=|m|+0, |m|+1, \dots, l$ 取值为 $0, 1, 2, \dots$ 的正整数。

将 $\beta=l(l+1)$ 代回式(2-21), 得

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] P(z) = 0 \quad (2-24)$$

方程(2-24)为联属勒让德(Legendre)微分方程,要用特殊函数联属 Legendre 多项式来解,最后解得

$$\begin{aligned} P_l^{|m|}(z) &= (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(z) \\ &= \frac{(1-z^2)^{\frac{|m|}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dz^{l+|m|}} (z^2-1)^l \end{aligned} \quad (2-25)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = NP_l^{|m|}(\cos\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

2.1.5 R 方程的解

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right] R = 0$$

令 $\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E = -\alpha^2$, $\frac{2\pi m_e Z e^2}{h^2 \epsilon_0 \alpha} = n$, $\rho = 2ar$, R 方程化为

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} \right] S = 0 \quad (2-26)$$

设 $S(\rho) = \rho^l L(\rho)$, $L(\rho)$ 为拉盖尔(Laguerre)函数,原方程可化为

$$\rho L'' + [2(l+1) - \rho] L' + (n-l-1)L = 0 \quad (2-27)$$

令 $L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$, L 函数代入式(2-27),并比较 ρ 的同幂次的系数,得

$$(n-l-1-k)a_k + [2(k+1)(l+1) + (k+1)k]a_{k+1} = 0 \quad (2-28)$$

其中

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

令无穷级数为多项式,则

$$a_{k+1} = 0$$

$$a_k \neq 0 \Rightarrow n-l-1-k = 0 \quad n = l+1+k \quad (2-29)$$

$n = l+1, l+2, l+3, \dots$; k 为项数,取正整数 $0, 1, 2, \dots$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

R 方程的解为

$$R(r) = N e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

其中

$$\rho = 2ar = \frac{2Z}{na_0} r \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (a_0 \text{ 为 Bohr 半径}) \quad (2-30)$$

其中联属 Laguerre 多项式

$$L_{m+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k \quad (2-31)$$

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = -\alpha^2 = -\left(\frac{Z}{na_0}\right)^2$$

由此可以推导出类氢离子能级表达式为

$$E = -\frac{Z^2 h^2}{8\pi^2 m a_0^2} = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2}\right) \frac{Z^2}{n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (2-32)$$

其中, $\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2} = R$, 即 Rydberg 常量, 数值为 13.6 eV。

由此可见, 主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 的取值都来自 Schrödinger 方程的解。

2.2 类氢离子波函数及轨道能级

2.2.1 量子数的物理意义

1. 量子数的取值与上限

求解 R 方程过程中, 要使 Laguerre 函数成为有限多项式, 必须使幂级数第 a_{k+1} 项为 0。

由此得到

$$n-l-1-k=0$$

$$n=l+1+k$$

其中, k 是多项式中的项数, 所以 $n \geq l+1$; 反之 $l \leq n-1$, 即 Θ 方程中要求 l 取值为 0, 1, 2, ... 正整数, R 方程则给出 l 的上限为 $n-1$ 。

从 Φ 方程得出: $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, Θ 方程给出 $l = |m| + k$, 即给出 $|m|$ 的上限为 l , 所以 $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ 。

2. 角量子数 l 的物理意义

主量子数 n 决定体系的能量, 接下来会进一步讨论。

角量子数取值分别为 0, 1, 2, 3, ... 时, 它所对应的原子轨道分别是 s, p, d, f, ... 不仅如此, 电子在绕原子核做圆周运动时, 有一力学量——角动量, 其算符形式为

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

参照经典力学, 可将其写成行列式

$$\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ P_x & P_y & P_z \end{vmatrix}$$

则

$$\hat{M}_x = yP_z - zP_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (2-33)$$

这是直角坐标形式,写成球坐标形式

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (2-34)$$

此形式与 \hat{H} 中 Θ, Φ 变量相关部分十分相似。实际上角动量算符平方 \hat{M}^2 与能量算符 \hat{H} 有共同本征函数 ψ , 所以我们可写出角动量的本征方程 $\hat{M}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi$, 本征值为 $l(l+1)\hbar^2$ (\hbar 是单位)。 l 取值为分立值意味着微观粒子不仅能量量子化, 而且在空间分布方向也是量子化的。角动量不为 0 的电子在磁场中运动会产生磁矩 μ , μ 的值也与角量子数有关 $\mu = \sqrt{l(l+1)}\beta_e$, 其中 β_e 为 Bohr 磁子。当 $l=1, 2, 3$ 时, 即 p, d, f 电子的磁矩分别为

$$|\mu|_p = \sqrt{2}\beta_e \quad |\mu|_d = \sqrt{6}\beta_e \quad |\mu|_f = 2\sqrt{3}\beta_e$$

即随着角量子数的增大, 电子受磁场的影响越来越大。

3. 磁量子数 m

对一个给定的角量子数 l , m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 共 $2l+1$ 个, 因此 s 轨道只有一种, p 轨道有三种, d 轨道有五种, f 轨道有七种。s 轨道电子为球形对称分布, 磁矩为 0。p 电子当 m 为 0, 即 p_0 的磁矩与磁场方向垂直, $m=\pm 1$ 时, $p_{\pm 1}$ 的磁矩在磁场方向分量为 ± 1 , d 电子的磁矩在磁场作用下, 分裂成五个值, 即 $0, \pm 1, \pm 2$ 。

m 的取值是电子运动产生的磁矩在 z 轴方向的分量, 如图 2-1 所示。

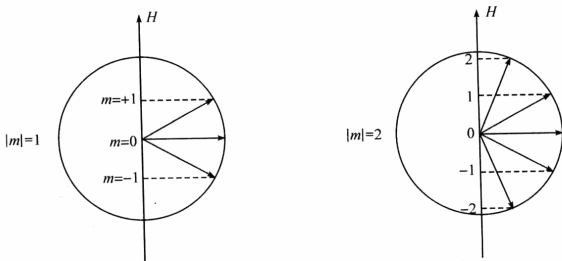


图 2-1 不同 m 值电子磁矩在磁场的分裂

2.2.2 主量子数 n 与能级

解 Schrödinger 方程可知,类氢离子的能级公式为 $E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$, 即能级只与主量子数有关。例如, Li^{2+} 的

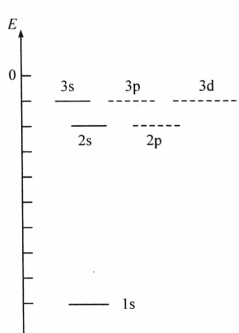


图 2-2 单电子原子
能级简并情况

1s 电子的能级为 $E_{1s} = -9R$

2s, 2p 电子的能级为 $E_{2s, 2p} = -\frac{9}{4}R$

3s, 3p, 3d 电子的能级为 $E_{3s, 3p, 3d} = -R$

在单电子原子中,原子轨道能级是 n^2 重简并的(图 2-2),若是多电子原子,由于电子间的相互作用,轨道能级除了与 n 值有关,与 l 值也有关,即 2s, 2p 轨道不再简并, 3s, 3p, 3d 轨道分成三个能级,这仅考虑电子的空间运动,若再考虑电子的自旋运动,能级还要再分裂(这方面内容在讲述原子光谱时还要进一步讨论)。

对于多电子原子,徐光宪先生在分析了大量实验数据后提出,原子轨道能级可按 $n + 0.7l$ 估算,我们可得到原子轨道的能级如下:

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
1.0	2.0	2.7	3.0	3.7	4.4	4.0	4.7	5.4	6.1
5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f		
5.0	5.7	6.4	7.1	6.0	6.7	7.4	8.1		

这样原子轨道按能量从低至高顺序排列应为 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p。

4s, 3d, 4p(4.0~4.7)是第一过渡金属价轨道区, 5s, 4d, 5p(5.0~5.7)是第二过渡金属价轨道区, 而 6s, 4f, 5d, 6p(6.0~6.7)是第三过渡金属和镧系元素的价轨道区。同是 0.7 个单位的能量间隙,第一、二过渡金属区各包含 1~18 个电子的递增排布,而第三过渡及镧系区,同样的能隙要安排 32 个电子的递增排布,所以第三过渡与稀土有许多独特的性质,是组成许多功能材料的主要元素。目前在讨论稀土元素时,一般认为是 5d, 6s, 6p 轨道为价轨道, 4f 轨道电子是否参与作用是争论的焦点,在很窄的能隙内,电子间的相互作用难以忽略,所以稀土化合物的化学键有许多亟待解决的问题。稀土元素在全球为稀有元素,而我国是稀土大国,在内蒙古等地有大量的稀土矿,且多是多种稀土元素伴生矿,研究稀土元素对我国国民经济有重要意义。

2.2.3 径向分布函数

1. 类氢离子波函数

类氢离子波函数是原子轨道状态函数的数学表示,而 $\psi^* \psi d\tau$ 则是表示电子在空间某一小体积元内出现的概率,俗称电子云。波函数与电子云可用多种函数的图形表示它们的分布的特点,如 $\psi-r$ 图和 ψ^2-r 图。这两种图一般只用来表示 s 态的分布(s 态波函数的分布具有球形对称性,只与 r 有关,与 θ, ϕ 无关)。

类氢离子的 ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 函数分别为

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

从图 2-3 中可看出,氢原子的 1s 态,在核附近电子出现的概率密度最大,随 r 的增加,概率密度平稳地下降。对于 2s 态,当 $r < 2a_0$ 时, ψ 分布情况与 1s 态相似, $r > 2a_0$ 时, ψ 为负值,负值的绝对值逐渐增大,至 $r = 4a_0$ 达到最低点,然后随 r 值增加,逐渐趋于零。 $r = 2a_0$ 时,出现 $\psi = 0$ 的一个节面。

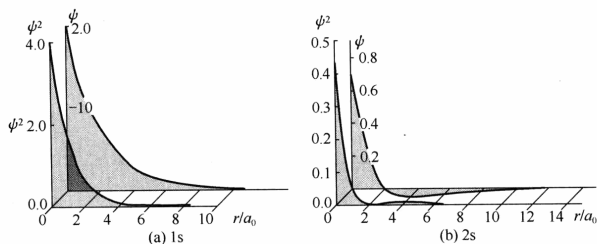


图 2-3 氢原子 1s 态和 2s 态的波函数和密度分布函数

2. 径向分布函数

氢原子波函数可表示为径向函数与球谐函数的乘积,即

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad (2-35)$$

对概率分布函数 $\psi^* \psi$ 的角度部分积分,即可得到径向分布函数,即

$$\begin{aligned} Ddr &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{nl}^2(r) \Theta_{lm}^2(\theta) \Phi_m^2(\phi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \\ &= r^2 R_{nl}^2(r) dr \end{aligned} \quad (2-36)$$

$$R(r) = N e^{-\frac{r}{2}} \sum_{k=0}^{(n-l-1)} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)!} r^k \quad (2-37)$$

其中

$$\rho = \frac{2Z}{na_0}r$$

$R(r)$ 函数表达虽复杂, 但 n, l 取值有限, 实际函数并不复杂。例如, $1s, 2s$ 函数

$$R_{1s}(r) = Ne^{-\rho/2} \quad R_{2s}(r) = Ne^{-\rho/2}(2 - \rho)$$

原子轨道径向函数 $R_n(\rho)$ 见表 2-1。

表 2-1 原子轨道径向函数 $R_{nl}(\rho)^*$

$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	$R_{40} = \frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3) e^{-\rho/2}$
$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$	$R_{41} = \frac{1}{32\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (20 - 10\rho + \rho^2) \rho e^{-\rho/2}$
$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$R_{42} = \frac{1}{96\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \rho) \rho^2 e^{-\rho/2}$
$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$	$R_{43} = \frac{1}{96\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^3 e^{-\rho/2}$
$R_{31} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (4 - \rho) \rho e^{-\rho/2}$	
$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	

$$* \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

Ddr 表示在半径 $r \sim r+dr$ 的球壳内找到电子的概率, 它反映电子云分布随半径 r 的变化。从图 2-4 中可看出, 球对称的 s 电子的径向分布函数, 极大值已不在 $r=0$ 处。这是因为概率分布 $R^2(r)$ 随 r 值增加而减少, 而壳层体积 $4\pi r^2$ 随 r 的增大而增大。两者综合结果, 在离核 a_0 处, $1s$ 态概率最大。氢原子 $1s$ 电子运动构成一个围绕原子核的球。 $2s$ 态电子运动构成一个小球和一个外球壳, $3s$ 态电子运动则构成一个小球和两个同心球壳, 即有两个节面。比较这些径向分布图可发现, $1s$ 态的 $r^2 R^2$ 的极大值最大, $2s$ 态其次, $3s$ 态再次, 而极大值离核的距离越来越远。 $2p$ 态径向分布没有节面, $3p$ 态有一节面。主量子数为 n 、角量子数为 l 的径向分布图共有 $(n-l-1)$ 个节面和 $(n-l)$ 个极大峰。

3. ψ^2 的多维网格图

近年来, 用计算机绘制 ψ^2 的三维网格图很形象地描述了微观粒子在空间的概率分布, 网格平整的平面表示概率为零, 网格向上凸起越多, 表明概率越大。

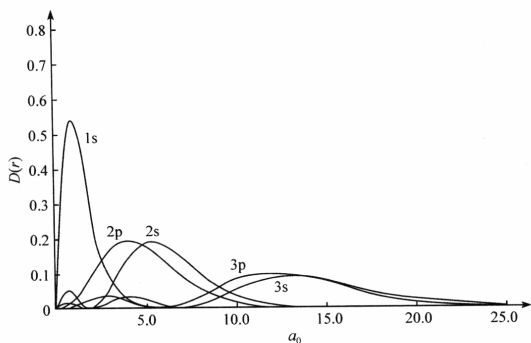


图 2-4 类氢离子径向分布函数

图 2-5 中, ρ_{100} 为 1s 态的概率分布, 曲面尖峰的中心为原子核的位置, ρ_{210} 为 $2p_z$ 轨道电子的概率分布, 两个高峰的连线中点为原子核的位置。

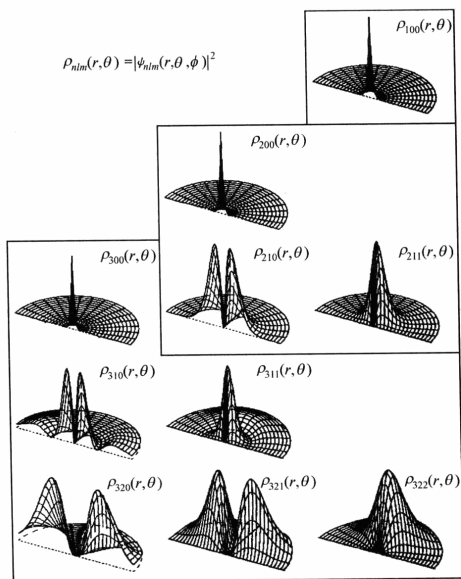


图 2-5 氢原子各种轨道的概率分布网格图

图 2-6 是 $n=3$ 的 s, p, d 各种轨道的空间分布图。右半部分为外观图, 左半部为半剖图, 可清楚看出, 3s 态的分布由三个球壳组成, 3p 态则有一个球形节面和一个水平节面。3d₀ 轨道为两个锥形节面所分割。

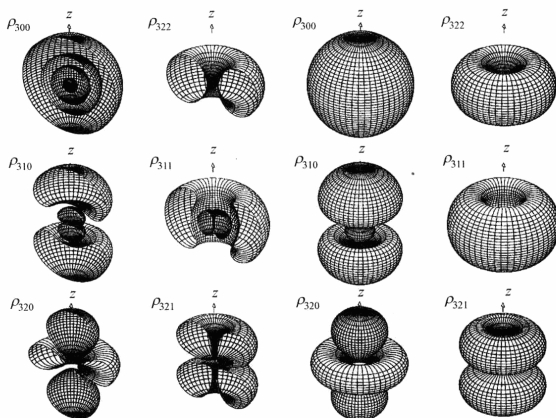


图 2-6 氢原子 3s, 3p, 3d 轨道空间分布网格图

2.2.4 角度分布函数

1. 球谐函数 Y_{lm}

球谐函数 Y_{lm} 由 Θ, Φ 函数组成, 是角动量平方算符和角动量 Z 分量算符的本征函数, 它由角量子数 l 和磁量子数 m 决定, 描述电子运动的角度分布状况。 θ 为 l 与 Z 轴夹角, ϕ 为相位角。当二者均为零时, 如 Y_{00} , 函数是球状图形; 当 m 为零时, 函数是绕 Z 轴的对称图形; 当 m 为奇数时, 球谐函数为奇函数, m 为偶数时, 球谐函数为偶函数。

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

$$\hat{M}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\hat{M}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m \hbar Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (m = l, l-1, l-2, \dots, -l)$$

2. 原子轨道的角度分布

从表 2-2 可观察到, 当 $m \neq 0$ 时, Y_{lm} 函数是以复函数的形式存在, 不适合作实空间的表示, 所以需对 $|m|$ 相同的球谐函数进行叠加, 获得实空间的原子轨道角度分布。例如:

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_{11} + Y_{1-1}) \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \left[\frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \right] \\
 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi
 \end{aligned}$$

根据 p_x 函数可绘制出以 x 轴为对称轴, 两个符号相反的准圆球图形。同理可得其他原子轨道的函数和图形。

表 2-2 球谐函数 ($l \leq 3$)

$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$	$Y_{30} = \sqrt{\frac{63}{16\pi}} \left(\frac{5}{3} \cos^3\theta - \cos\theta \right)$
$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\phi}$	$Y_{31} = -\sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \cdot e^{i\phi}$
$Y_{1\bar{1}} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{-i\phi}$	$Y_{3\bar{1}} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta \cdot e^{-i\phi}$
$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	$Y_{32} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2\theta \cos\theta \cdot e^{i2\phi}$
$Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \cdot e^{i\phi}$	$Y_{3\bar{2}} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2\theta \cos\theta \cdot e^{-i2\phi}$
$Y_{2\bar{1}} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \cdot e^{-i\phi}$	$Y_{33} = -\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta \cdot e^{i3\phi}$
$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \cdot e^{i2\phi}$	$Y_{3\bar{3}} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta \cdot e^{-i3\phi}$
$Y_{2\bar{2}} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \cdot e^{-i2\phi}$	

s、p、d 原子轨道角度分布函数列于表 2-3。

表 2-3 原子轨道角度分布函数

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

3. 原子轨道轮廓图

实际上,更常用的是原子轨道轮廓图,轮廓一般定为电子出现概率 90% 的界面。它可定性地反映原子波函数在三维空间大小、正负、分布和节面情况。它为了了解分子内部原子间轨道重叠、化学键形成情况提供清晰的图像,是原子轨道分布图中最常用的一种。图 2-7 不仅列出了比较熟悉的 $2s \sim 3d$ 轨道轮廓及节面,而且列出了 $4f$ 轨道轮廓图,为讨论稀土元素化学键提供方便。

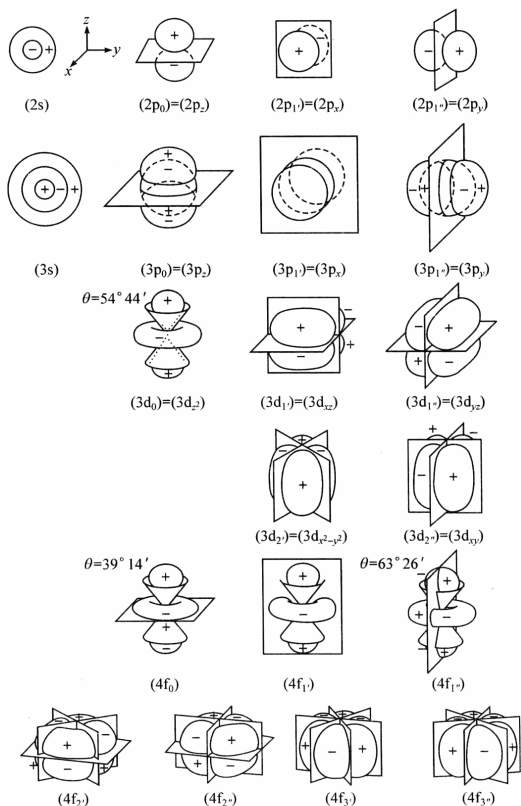


图 2-7 原子轨道轮廓图

4. 轨道等值线剖面图

原子轨道 ψ 是 r, θ, ϕ 的函数, 它在原子核周围空间各点数值随 r, θ, ϕ 变化, 将计算获得的数值相等的点用曲线连接起来, 就形成三维的等值线图。为了标注方便, 经常取等值线剖面图。图 2-8 绘制的是 2p、3p、3d 等轨道 xz 剖面图, 实线为正, 虚线为负。例如, 2p 轨道最小的实线圈为数值最高处, 随等值线向外扩展, 数值逐渐降低, 直至为零(节面); 虚线等值线逐次收缩, 数值越来越负, 虚线圈最小处, 负值达最低点。

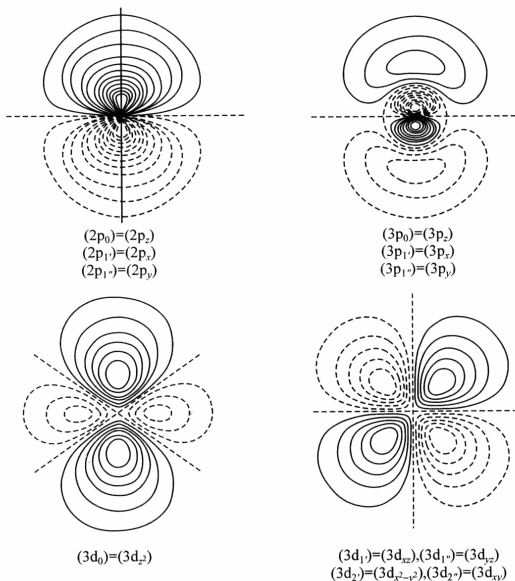


图 2-8 原子轨道等值线图

2.3 多电子原子的结构

2.3.1 核外电子排布与电子组态

多电子原子核外电子排布, 构成该原子的电子组态, 而核外电子的排布则是根据以下三个原则:

(1) 泡利(Pauli)不相容原理。在一个原子中,不能有两个电子具有完全相同的 4 个量子数,即一个原子轨道最多排列两个电子,且两个电子的自旋方向相反。

(2) 能量最低原理。在 Pauli 不相容原理基础上,电子优先占据能级较低的原子轨道,使整个原子体系处于能量最低状态。根据 $n+0.7l$ 原则可估算出各能级能量,然后由低到高排列,使原子处于基态。

(3) 洪德(Hund)规则。在能级高低相同的轨道(能级简并)上,电子尽可能占据不同轨道,且自旋平行。

例如,21 号 Sc 原子,核外电子先排满 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$ 轨道 18 个电子后,最后 3 个电子,根据 $4s$ 为 $(n+0.7l)=4.0$, $3d$ 为 $(n+0.7l)=4.4$, 先填 $4s^2$ 、再填 $3d^1$ 轨道,所以 Sc 原子核外电子排布为 $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ 。

又如,15 号 P 原子,核外电子排满 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 轨道后,还有 3 个电子和 3 个 p 轨道,1 个电子分别填在 1 个轨道上,且自旋平行。这是因为轨道上电子全满或半满状态时,电子云分布接近球状,比较稳定。

原子的基态电子组态可按上述三原则写出,如 Co(27): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$, 为了简化组态表达方法,可用原子实加上价电子层,则 Co 也可写成 $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ 。

图 2-9 列出原子在基态时的价层电子排布。

2.3.2 中心力场近似和自洽场方法

1. 多电子原子的 Schrödinger 方程

氢原子是最简单的原子体系,仅有一个原子核与一个电子。即使这样简单的体系,解 Schrödinger 方程时,还需用特殊函数,如联属 Legendre 多项式和 Laguerre 多项式。对任意一个多电子原子来说,要精确求解 Schrödinger 方程是不可能的,只能寻找某种近似方法。其中比较成功的是中心力场近似。

假定原子的质心与原子核心重合,在 Born-Oppenheimer 近似基础上,并以原子单位表示一些常数,如能量 $1\text{ a. u.} = 1\text{ hartree} = 27.2\text{ eV}$, 长度 $1\text{ a. u.} = a_0 = 0.529\text{ \AA}$ (Bohr 半径)……这样,电子运动 Hamilton 算符简化为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{Z}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

其中,第一项是对原子中所有电子的动能求和,第二项是电子与核间相互作用势能的加和,第三项是电子间的相互排斥势能。

近似方法希望能将原子的总 Hamilton 算符分解成一个单电子 Hamilton 算符的加和, Schrödinger 方程中前两项很容易分解成单电子项,只有第三项难以分解。

中心力场近似假设每个电子处在原子核与其他电子组成的平均势场中运动,即

1928年,哈特里(Hartree)首先提出、后经福克(Fock)改进的自洽场方法如下:先假设一套试探的单电子波函数 $\{\varphi_i^0\}$,如可仿照类氢类子波函数 φ_i ,由径向函数与球谐函数组成,将试探波函数代入 Hartree-Fock(H-F)方程,得到第一次循环后的能量和波函数 $\{\epsilon_i^1\}\{\varphi_i^1\}$,再将波函数 $\{\varphi_i^1\}$ 代入 H-F 方程,得到第二次循环后的能量和波函数 $\{\epsilon_i^2\}\{\varphi_i^2\}$,然后将波函数 $\{\varphi_i^2\}$ 代入 H-F 方程……这样反复计算,直至第 n 次能量与 $(n-1)$ 次的能量的差值(或波函数形成的密度函数差值)小于某一指定值,则称方程 Hartree-Fock 达到自洽。

此方法开始是解原子的 Hartree-Fock 方程,20 世纪 50~60 年代经 Roothaan 发展后可处理分子体系。

Hartree-Fock-Roothaan 方程为

$$FC = \epsilon SC$$

式中: F 为 Fock 矩阵; C 为波函数系数矩阵; S 为重叠矩阵; ϵ 为能量本征值。

直至目前,上式仍是量子化学计算使用的重要方程。随着计算机的普及,自洽场方法的用途变得越来越广。

2.3.3 电离能与电子亲和能

1. 电离能的定义

某元素气态原子失去一个电子,成为一价气态离子所需的最低能量称为某元素的第一电离能,表 2-4 列出实验测定的第 1~54 号元素第一、二、三电离能数据。

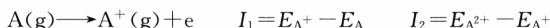


表 2-4 原子的电离能(单位: eV)

序号	元素	I_1	I_2	I_3	序号	元素	I_1	I_2	I_3
1	H	13.59			15	P	10.48	19.72	30.18
2	He	24.58	54.39		16	S	10.36	23.32	34.83
3	Li	5.39	75.61	122.451	17	Cl	12.96	23.80	39.61
4	Be	9.32	18.20	153.893	18	Ar	15.75	27.62	40.47
5	B	8.29	25.14	37.970	19	K	4.34	31.61	45.42
6	C	11.26	24.37	47.887	20	Ca	6.11	11.87	50.91
7	N	14.53	29.59	47.448	21	Sc	6.54	12.79	24.76
8	O	13.61	35.10	54.934	22	Ti	6.82	13.57	27.49
9	F	17.42	34.96	62.707	23	V	6.73	14.65	29.31
10	Ne	21.56	40.95	63.450	24	Cr	6.76	15.50	30.96
11	Na	5.14	47.27	71.640	25	Mn	7.43	15.63	33.67
12	Mg	7.64	15.03	80.143	26	Fe	7.87	16.17	30.651
13	Al	5.98	18.82	28.447	27	Co	7.85	17.05	33.50
14	Si	8.15	16.37	33.492	28	Ni	7.63	18.16	35.17

续表

序号	元素	I_1	I_2	I_3	序号	元素	I_1	I_2	I_3
29	Cu	7.72	20.28	36.83	42	Mo	7.10	16.14	27.16
30	Zn	9.36	17.96	39.72	43	Tc	7.27	15.25	29.54
31	Ga	6.00	20.50	30.71	44	Ru	7.37	16.75	28.47
32	Ge	7.90	15.93	34.22	45	Rh	7.46	18.07	31.06
33	As	9.78	18.63	28.35	46	Pd	8.34	19.43	32.93
34	Se	9.75	21.19	30.82	47	Ag	7.57	21.49	34.83
35	Br	11.81	21.76	36.0	48	Cd	8.99	16.90	37.48
36	Kr	13.99	24.35	36.95	49	In	5.78	18.86	28.03
37	Rb	4.18	27.28	40.0	50	Sn	7.34	14.63	30.50
38	Sr	5.69	11.03	43.6	51	Sb	8.62	16.52	25.30
39	Y	6.38	12.24	20.52	52	Te	9.01	18.54	27.96
40	Zr	6.84	13.13	22.99	53	I	10.45	19.12	33.0
41	Nb	6.88	14.32	25.04	54	Xe	12.13	21.20	32.1

一价气态正离子(A^+)失去一个电子成为二价气态正离子(A^{2+})所需的能量为第二电离能……比较各元素的电离能可看出:

(1) 稀有气体的电离能处于极大值,这是因为稀有气体的原子具有全满的电子层,要移去一个电子很困难。碱金属的电离能处于极小值,因为碱金属只有一个电子,失去一个电子后形成稳定的全满壳层结构。

(2) 同一周期主族元素第一电离能,基本随原子序数增加而增加。

(3) 元素的第二电离能总大于第一电离能,碱金属的 I_2 处于极大值,而碱土金属的 I_2 处于极小值。

从图 2-10 可直观地看出原子电离能的周期性变化。

2. 屏蔽常数 σ

多电子原子中每个电子感受的核电荷因受其他电子屏蔽而减弱,为了计算有效核电荷 Z^* ,斯莱特(Slater)提出估算屏蔽常数 σ 的方法如下:

(1) 将电子由内向外分层 $1s|2s\ 2p|3s\ 3p|3d|4s\ 4p|4d|4f|5s\ 5p|\cdots$ 每层具有不同的屏蔽常数 σ 。

(2) 对所考虑的壳层,外层电子不产生影响。

(3) 同一层其他电子每个贡献 0.35(1s 层每一电子 0.30)。

(4) 对 s、p 层, $(n-1)$ 内层每个电子贡献 0.85,更内层每个电子为 1.00。

(5) 对 d 层或 f 层,每一内层电子均贡献 1.00。

3. 原子轨道近似能量

在类氢离子体系,轨道能量可用下式计算:

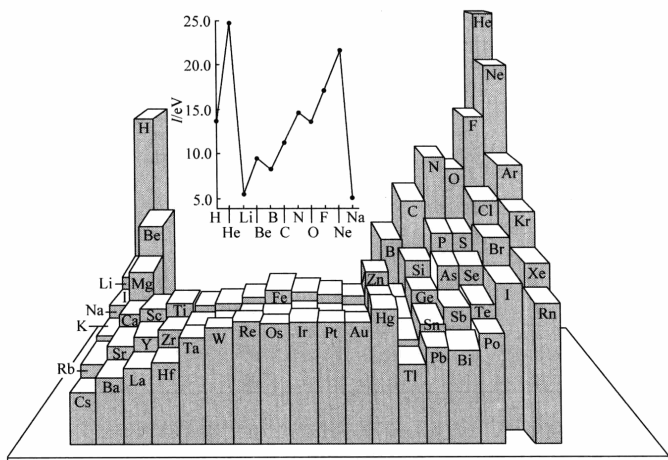


图 2-10 原子电离能的周期性变化

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

在多电子原子体系,用有效核电荷 $Z^* = Z - \sigma$ 代替 Z ,有效量子数 n^* 代替主量子数 n ,则可计算原子轨道的近似能量。

例如, Mg 原子

$$1s \text{ 轨道能量} \quad E_{1s} = -R \frac{(12 - \sigma)^2}{1^2} = -R \frac{(12 - 0.3)^2}{1^2} = -136.89R$$

$$2s, 2p \text{ 轨道能量} \quad E_{2s, 2p} = -R \frac{(12 - 0.85 \times 2 - 0.35 \times 7)^2}{2^2} = -R \frac{7.85^2}{4} = -15.40R$$

$$3s \text{ 轨道能量} \quad E_{3s} = -R \frac{(12 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 8 - 0.35)^2}{3^2} = -0.9025R$$

有效量子数 n^* : 当 $n \leq 3$ 时, $n^* = n$; 当 $n = 4$ 时, $n^* = 3.7$; 当 $n = 5$ 时, $n^* = 4.0$; $n \geq 5$ 时,准确性较差,一般不讨论。按该方法计算, $2s$ 与 $2p$ 轨道能量相同,实际上是不同的,这是由于该方法过于粗略。

4. 计算电离能

假设要计算 Mg 第一电离能,按定义

$$I_1 = E_{Mg^+} - E_{Mg}$$

$$E_{Mg^+} = 2E_{1s} + 8E_{2s, 2p} + E_{3s}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \times (-136.89R) + 8 \times (-15.40R) + \left[-R \frac{(12 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 8)^2}{3^2} \right] \\
E_{\text{Mg}} &= 2E_{1s} + 8E_{2s,2p} + 2E_{3s} \\
&= 2 \times (-136.89R) + 8 \times (-15.40R) + 2 \\
&\quad \times \left[-R \frac{(12 - 1.00 \times 2 - 0.85 \times 8 - 0.35)^2}{3^2} \right] \\
I_1 = E_{\text{Mg}^+} - E_{\text{Mg}} &= \left(-R \frac{3 \cdot 2^2}{9} \right) - 2 \times \left(-R \frac{2 \cdot 85^2}{9} \right) = 0.667R = 9.07(\text{eV})
\end{aligned}$$

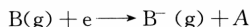
第二电离能

$$I_2 = E_{\text{Mg}^{2+}} - E_{\text{Mg}^+} = - \left(-R \frac{3 \cdot 2^2}{9} \right) = 1.14R = 15.50(\text{eV})$$

结果证明与实验测定 Mg 的第一、二电离能 7.64eV、15.03eV 相当接近。

5. 电子亲和能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时释放出来的能量称为电子亲和能(A),即



由于负离子的有效核电荷比对应原子少,电子亲和能的绝对值比电离能小一个数量级,而且测定比较困难。电子亲和能大小与原子核的吸引力和核外电子的排斥力相关。在周期表中,电子亲和能随原子半径减小而增大(表 2-5 和图 2-11)。

表 2-5 原子的电子亲和能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H							He
73							<0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤0	27	122	0	141	328	<0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤0	44	134	72	200	349	<0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2.4	29	118	77	195	325	<0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4.7	29	121	101	190	295	<0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	<0

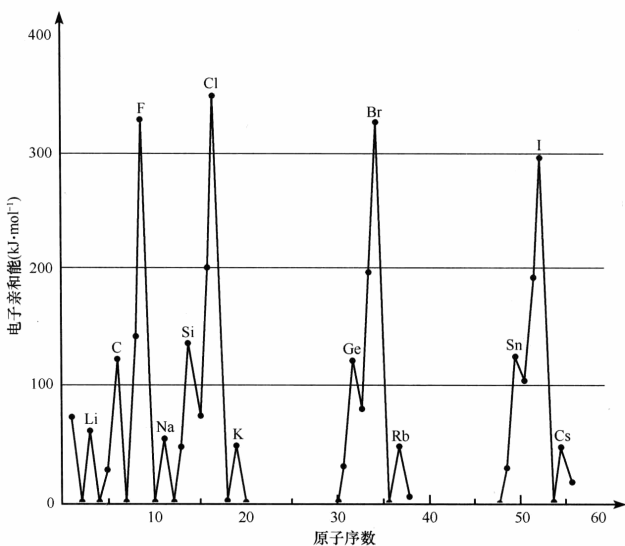


图 2-11 原子的电子亲和能

2.3.4 电负性

为了衡量原子对电子吸引能力大小,Pauling 提出“电负性”概念。

当 A 和 B 两种原子结合成双原子分子 AB 时,若 A 的电负性大,则生成的极性分子为 $A^{\delta-}B^{\delta+}$,A 原子有较多的负电荷,B 原子显较多的正电;反之,若 B 的电负性大,则生成的极性分子是 $A^{\delta+}B^{\delta-}$ 。分子的极性越大,离子键成分越高,因此电负性也可看成是原子形成离子倾向相对大小的量度。

Pauling 的电负性标度 χ_p 是用两元素形成化合物时生成热的数值来计算的。若 A 和 B 两个原子的电负性相同,A—B 键的键能应为 A—A 键和 B—B 键键能的平均值,而大多数 A—B 键的键能均超过此平均值,此差值可作为测定 A 原子和 B 原子电负性的依据。

Mulliken 认为,比较原子电负性的大小应综合考虑原子吸引外层电子的能力和抵抗丢失电子的能力。前者与电子亲和能成正比,后者与第一电离能成正比。Mulliken 的电负性标度 χ_M 为 I_1 和 A 数值之和(以 eV 为单位)乘以一个因子,使之与 χ_p 接近。

1989 年,L. C. Allen 根据光谱数据计算电负性,用下式计算主族元素(包括稀

有气体)的电负性,即

$$\chi_s = \frac{n\epsilon_s + m\epsilon_p}{n + m}$$

式中: m 和 n 分别为 p 轨道和 s 轨道上的电子数; ϵ_p 和 ϵ_s 分别为一个原子 p 轨道和 s 轨道上的电子平均能量(可从光谱数据获得); χ_s 为电负性标度。

所得结果如表 2-6 所示。

表 2-6 元素的电负性

元素	χ_p	χ_s	元素	χ_p	χ_s	元素	χ_p	χ_s	元素	χ_p	χ_s	元素	χ_p	χ_s
H	2.20	2.30	He		4.16							Sc	1.36	1.15
Li	0.98	0.91	Na	0.93	0.87	K	0.82	0.73	Rb	0.82	0.71	Ti	1.54	1.28
Be	1.57	1.58	Mg	1.31	1.29	Ca	1.00	1.03	Sr	0.95	0.96	V	1.63	1.42
B	2.04	2.05	Al	1.61	1.61	Ga	1.81	1.76	In	1.78	1.66	Cr	1.66	1.57
C	2.55	2.54	Si	1.90	1.91	Ge	2.01	1.99	Sn	1.96	1.82	Mn	1.55	1.74
N	3.04	3.07	P	2.19	2.25	As	2.18	2.21	Sb	2.05	1.98	Fe	1.83	1.79
O	3.44	3.61	S	2.58	2.59	Se	2.55	2.42	Te	2.10	2.16	Co	1.88	1.82
F	3.98	4.19	Cl	3.16	2.87	Br	2.96	2.69	I	2.66	2.36	Ni	1.91	1.80
Ne		4.79	Ar		3.24	Kr		2.97	Xe		2.58	Cu	1.90	1.74

注:表中 χ_p 、 χ_s 分别为 Pauling、Allen 电负性标度。

2.4 原子光谱项

2.4.1 定义

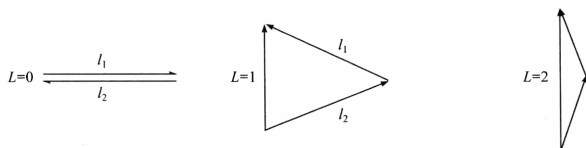
由于电子间的相互作用,多电子原子的原子轨道能级不再按主量子数 n 分成几个简单的能级,而是与电子的轨道角量子数 l 有关,与电子的自旋量子数 s 有关,分成许多更细的能级。我们从原子光谱可观察到这种现象,化学中用原子光谱项来描述这种现象。讨论原子中电子角动量偶合时有两个方法:一个是 L - S 偶合;一个是 J - J 偶合,对于轻元素,大多选择 L - S 偶合。用量子数 L 表示电子轨道角动量的矢量加和,即

$$L = \sum_i m_l(i)$$

用量子数 S 表示电子自旋角动量的矢量加和,即

$$S = \sum_i m_s(i)$$

图 2-12 表示的是两个 p 电子($l_1=1, l_2=1$)轨道角动量相互作用产生 $L=0, 1, 2$ 的三种可能情况。

图 2-12 两个 p 电子($l=1$)轨道角动量相互作用的情况

我们可用符号来表示原子光谱项。 L 值取 $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 可用大写字母 S, P, D, F, G, H, \dots 表示, 就像以前量子数 $l=0, 1, 2, 3$ 对应 s, p, d, f 轨道一样, 即

L	0	1	2	3	4	5
谱项	S	P	D	F	G	H
对应状态数	1	3	5	7	9	11

L 沿磁场的分量以 M_L 表示, 其值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$, 共 $(2L+1)$ 个, 即 S 谱项对应一个原子状态, P 谱项对应三个状态, D 谱项对应五个状态……将 $(2S+1)$ 的数值写在 L 的左上角, ^{2S+1}L 即原子光谱项。 $(2S+1)$ 表示 S 沿磁场方向的能级分裂值, M_S 数值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm S$ (电子偶数个, S 为整数) 或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm S$ (电子数为奇数, S 为半整数), $(2S+1)$ 称为自旋多重度。光谱项 ^{2S+1}L 对应电子运动的 $(2S+1)(2L+1)$ 个微观状态, 如 3P 对应 9 个状态, 2D 对应电子运动 10 个状态。

\vec{L} 和 \vec{S} 再偶合, 可得到总角动量 \vec{J} , $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, 当 $L \geq S$ 时, $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, 共 $(2S+1)$ 个值, 当 $L < S$, $J = S + L, S + L - 1, \dots, |S - L|$, 共 $(2L+1)$ 个值, 轨道与自旋角动量偶合, 写成 $^{2S+1}L_J$ 形式, 称为光谱支项。

例如, 3D 谱项 ($L=2, S=1$) $J=3, 2, 1$, 即 3D 谱项可分裂为 $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 三个光谱支项。又如, 4P 谱项 ($L=1, S=\frac{3}{2}$) $J=\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, 即 4P 可分裂为 $^4P_{\frac{5}{2}}, ^4P_{\frac{3}{2}}, ^4P_{\frac{1}{2}}$ 三个光谱支项。

原子若处在磁场中, 则 J 值还可分裂成 $(2J+1)$ 个分量, M_J 取值为 $0, \pm 1, \dots, \pm J$ 或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm J$ 。

2.4.2 原子光谱项的推导

1. 非等价电子组态

两个电子的主量子数或角量子数不同时, 称为非等价电子, 如 $(2p)^1(3p)^1$ 或

$(4s)^1(3d)^1$ 。由于至少有一个量子数不同,光谱项的推求较容易,只要将 L, S 偶合起来,即可求出所有可能的光谱项。例如, $(2p)^1(3p)^1$ 组态, $l_1=1, l_2=1$, 两矢量加和可得 $L=2, 1, 0$ 三种情况, 自旋为 $s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2}$, 加和可得 $S=1, 0$ 。 L 与 S 不同组合都可存在, 即 $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$, 共 6 个谱项, 每个谱项分别包含 $(2L+1)(2S+1)$ 个微观状态, 共有 36 个状态。另外, 从 $(2p)^1(3p)^1$ 推算, 2p 共有三个轨道, 一个电子的自旋向上或向下填入这三个轨道, 共有六种可能, 3p 轨道填一个电子也是如此, 因此有 36 种可能, 与光谱项状态数加和结果一致。

再如 $(4s)^1(3d)^1$, 一个电子填在一个 s 轨道内可自旋向上或向下, 有两种可能, 而一个电子填在五个 d 轨道中则有 10 种可能, 共有 20 个微观状态, 两个电子的 $L-S$ 偶合可得 $L=2, S=1, 0$, 则光谱项可组合出 $(^3D, ^1D)$ 两项 ($3 \times 5 + 1 \times 5 = 20$)。 L 与 S 矢量再偶合, 可得总角动量 J , 即 $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 和 1D_2 四个光谱支项。

2. 等价电子组态

处在同一个主量子数、角量子数的电子称为等价电子, 如 np^3, nd^2, \dots , 由于受 Pauli 不相容原理的限制, 微观状态大大减少, 光谱项推算的难度也增大。

(1) 等价电子可能的微观状态。我们先讨论 np^3 可能状态数。 np 的三个轨道中, 电子可选择自旋向上与向下两个方向填入, 共有六种可能性。现有三个电子, 在六种状况中选择三个, 用组合 C_6^3 来计算, $C_6^3 = \frac{6!}{3!(6-3)!} = 20$, 有 20 个微观状态。又如 nd^2 组态, nd 的五个轨道, 电子还有自旋的两种选择, 共有十种可能性, 两个电子填入这些轨道, 即 $C_{10}^2 = 45$ 种状态, 要比非等价电子的可能状态少得多。 np^2 组态可能的微观状态为 $C_6^2 = 15$ 种, 现具体列出, 如表 2-7 所示。

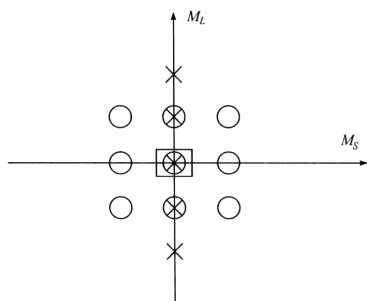
表 2-7 np^2 组态微观状态

序 号	m_l			$M_L = \sum_i m_l(i)$	$M_S = \sum_i m_s(i)$	谱 项
	1	0	-1			
1	$\downarrow \uparrow$			2	0	1D
2	\uparrow	\uparrow		1	1	3P
3	\uparrow	\downarrow		1	0	$^1D, ^3P$
4	\downarrow	\uparrow		1	0	
5	\downarrow	\downarrow		1	-1	3P
6		$\uparrow \downarrow$		0	0	$^1D, ^3P, ^1S$
7	\uparrow		\downarrow	0	0	
8	\downarrow		\uparrow	0	0	

续表

序 号	m_l			$M_L = \sum_i m_{l_i}$	$M_S = \sum_i m_{s_i}$	谱 项
	1	0	-1			
9	↑		↑	0	1	3P
10	↓		↓	0	-1	3P
11		↑	↓	-1	0	$^1D, ^3P$
12		↓	↑	-1	0	
13		↑	↑	-1	1	3P
14		↓	↓	-1	-1	3P
15			↓↑	-2	0	1D

(2) 推算原子光谱项。从 15 种可能的微观结构中, 首先取 $M_L(\max)=2$ (对应 $M_S=0$ 的状态), 可写出光谱项 $^1D(L=2, S=0)$, 每个谱项 ^{2S+1}L 对应 $(2S+1)(2L+1)$ 个微观状态, 即 1D 对应五个微观状态 ($M_L=2, 1, 0, -1, 0, 2, M_S=0$)。然后再根据 $M_S(\max)=1$, 对应的 $M_L=1$, 可写出另一谱项 3P , 该谱项对应 9 个微观状态 ($M_L=1, 0, -1, M_S=1, 0, -1$), np^2 共有 15 个微观状态, 其中 1D 表示五个状态, 3P 表示 9 个状态, 最后一个状态是 $^1S(M_L=0, M_S=0)$ 。这样, 我们得到了 np^2 态的全部光谱项: $^1D, ^3P, ^1S$ 。从表 2-7 可看出, 第 1, 15 状态属 1D 谱项, 第 2, 5, 9,

图 2-13 np^2 的 15 种可能状态

10, 13, 14 状态属于 3P , 还有些状态, 如 6, 7, 8 都是 $M_L=0, M_S=0$, 很难辨认哪一个状态属于 $^1D, ^3P, ^1S$ 。这种情况我们可用图 2-13 来表示。以 M_S 为横坐标, M_L 为纵坐标, 首先写出的 1D 谱项, 对应的 $M_L=2, 1, 0, -1, -2, M_S=0$ 可在纵坐标上用五个 X 表示, 其次 3P 谱项 $M_S=1, 0, -1, M_L=1, 0, -1$, 共 9 个状态用 O 表示, 最后 1S 谱项 $M_L=0, M_S=0$, 用 □ 表示。这一点是三个状态共用一个点, 我们可用这三个状态组合起来表示三个状态。 $M_L=\pm 1, M_S=0$ 是

一个点对应两个状态, 也要用态叠加来处理。

由于 Pauli 原理的限制, 等价电子的 np^n 与 np^{6-n} 组态有相同的光谱项, 即 np^4 的光谱项也是 $^1D, ^3P, ^1S, np^1$ 与 np^5 有相同的光谱项, nd^1 与 nd^9, nd^2 与 nd^8, nd^3 与 nd^7, nd^4 与 nd^6 都有相同的光谱项。但光谱支项能级次序不同。

2.4.3 组态的能级分裂

1. 光谱项能级

对一个 np^n 或 nd^n 组态,当考虑电子间相互作用时,组态能级分裂成几个不同的光谱项,按 Hund 第一规则,可定性判断光谱项能级高低。

(1) 同一组态中, S 最大的光谱项(多重度最高)能级最低。

(2) S 值相同时, L 值较大的光谱项,能级较低。

这样, np^2 组态中, 3P 谱项能级最低, 1D 谱项能级其次, 1S 谱项的能级最高。

2. 光谱支项能级

以上仅考虑电子的空间轨道运动,若进一步考虑电子轨道与自旋的相互作用,光谱项还会进一步分裂成光谱支项,当 $L \geq S$ 时,光谱项分裂成 $(2S+1)$ 个光谱支项。例如, $^3P(L=1, S=1, J=2, 1, 0)$ 分裂为 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。当 $L < S$ 时,如 4S 谱项($L=0, S=3/2, J=3/2$),光谱项可分裂成 $(2L+1)$ 个支项,即 $^4S_{3/2}$ 一项。对光谱支项的能级高低,根据 Hund 第二规则:组态电子少于、等于半满时, J 值越小,能量越低;反之,若组态电子大于半满时, J 值越大,能量越低。

现以 np^3 组态为例说明,如图 2-14 所示, np^3 组态共有 $C_6^3=20$ 个微观状态, $M_L(\max)=2$,对应的 $M_S=\frac{1}{2}$,可写出光谱项 $^2D(2 \times 5=10$ 个微观状态);再取

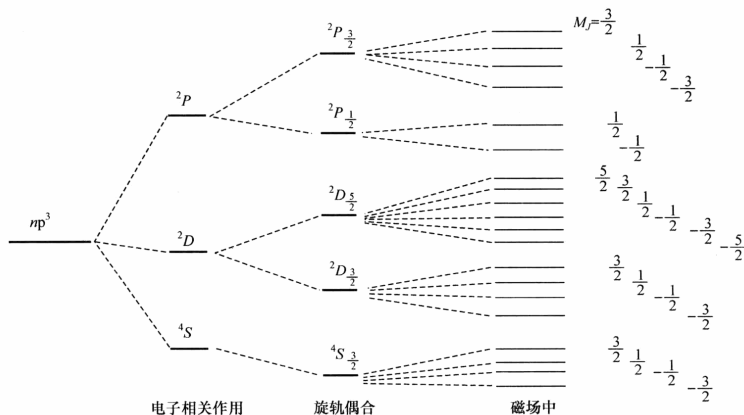


图 2-14 np^3 组态的能级分裂

$M_S(\max) = \frac{1}{2}$, 对应的 $M_L = 0$, 即光谱项为 $^4S(4 \times 1 = 4 \text{ 个微观状态})$, 剩余六个状态(6 为 3 的倍数)可定为 2P 。根据 Hund 规则, 多重度最大的 4S 能量最低, 2D 谱项其次, 2P 项能量最高。光谱支项($J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$): $^4S \rightarrow ^4S_{\frac{3}{2}}$, $^2D \rightarrow ^2D_{\frac{5}{2}}, ^2D_{\frac{3}{2}}, ^2P \rightarrow ^2P_{\frac{3}{2}}, ^2P_{\frac{1}{2}}$ 。磁场中, 每个光谱支项还会分裂成 $(2J + 1)$ 项, $M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ 或 $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots, \pm J$ 。

2.4.4 基态光谱项

在许多情况下, 我们只需要知道基态光谱项, 这时我们不必像上面那样进行繁琐的分析推导, 只要根据 Hund 规则和 Pauli 不相容原理, 利用图示法就可很快写出基态光谱项, 具体步骤如下:

(1) 满壳层组态, 如 ns^2, np^6, nd^{10} 。因 $L = 0, S = 0$, 所以基态谱项恒为 1S_0 。

(2) 组态中电子自旋尽量平行(S 达到最大)。

(3) 自旋先填自旋向上($m_s = \frac{1}{2}$), 半满后再填自旋向下($m_s = -\frac{1}{2}$), $S = \sum_i m_{s_i}(i)$ 。

(4) 轨道角动量矢量先向下再水平方向, 然后矢量向上, p 电子垂直向下 $m_l = 1$, 水平 $m_l = 0$, 垂直向上 $m_l = -1$ 。d 电子垂直向下 $m_l = 2$, 斜向下 $m_l = 1$, 水平 $m_l = 0$, 斜向上 $m_l = -1$, 垂直向上 $m_l = -2$ 。超过半满, m_l 取值符号相反。

$$L = \sum_i m_{l_i}(i)$$

(5) 总角量子数 J , 根据 L, S 的箭头方向, 方向相同为 $J = L + S$, 方向相反为 $J = |L - S|$ 。

各种状态的基态光谱项见表 2-8。

表 2-8 各种状态的基态光谱项

电子组态	S	L	J	基态光谱项
p^1	$\frac{1}{2} \uparrow$	$1 \downarrow$	$\frac{1}{2}$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
p^2	$1 \uparrow \uparrow$	$1 \downarrow \rightarrow$	0	3P_0
p^3	$\frac{3}{2} \uparrow \uparrow \uparrow$	$0 \downarrow \rightarrow \uparrow$	$\frac{3}{2}$	$^4S_{\frac{3}{2}}$

续表

电子组态	S	L	J	基态光谱项
p ¹	1 ↑↓	1 ↓ → ↑	2	³ P ₂
p ⁵	$\frac{1}{2}$ ↑↓	1 ↓ → ↑	$\frac{3}{2}$	² P $\frac{3}{2}$
d ¹	$\frac{1}{2}$ ↑	2 ↓	$\frac{3}{2}$	² D $\frac{3}{2}$
d ²	1 ↑	3 ↓ ↘	2	³ F ₂
d ³	$\frac{3}{2}$ ↑	3 ↓ ↘	$\frac{3}{2}$	⁴ F $\frac{3}{2}$
d ⁴	2 ↑↑	2 ↓ ↘	0	⁵ D ₀
d ⁵	$\frac{5}{2}$ ↑↑	0 ↓ ↘	$\frac{5}{2}$	⁶ S $\frac{5}{2}$
d ⁶	2 ↑↑ ↓	2 ↓ ↘	4	⁵ D ₄
d ⁷	$\frac{3}{2}$ ↑↑ ↓	3 ↓ ↘	$\frac{9}{2}$	⁴ F $\frac{9}{2}$
d ⁸	1 ↑↑ ↓	3 ↓ ↘	4	³ F ₄
d ⁹	$\frac{1}{2}$ ↑↑ ↓	2 ↓ ↘	$\frac{5}{2}$	² D $\frac{5}{2}$

习 题 2

2.1 已知氢原子 1s 的归一化波函数为 $\psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$;

- (1) 试求其基态能量和第一激发态能量;
- (2) 计算坐标与动量的平均值。

- 2.2 试求氢原子由基态跃迁到第一激发态($n=2$)时光波的波长。
- 2.3 试证明氢原子 $1s$ 轨道的径向分布函数 $D(r)=4\pi r^2 \psi_{1s}^2$ 极大值位于 $r=a_0$ 。
- 2.4 计算氢原子 $1s$ 状态函数 ψ_{1s} 及其概率在 $r=a_0$ 和 $r=2a_0$ 处的比值。
- 2.5 已知 s 和 p_z 轨道角度分布的球谐函数分别为

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

试证明 s 和 p_z 轨道相互正交。

- 2.6 试画出类氢离子 $3d_{z^2}$ 和 $3d_{xy}$ 轨道轮廓,并指出其节面数及形状。
- 2.7 计算 Li^{2+} 的 $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210})$ 、 $\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{200} + \psi_{211} + \psi_{21\bar{1}})$ 所描述状态的能量 E 、角动量平方 L^2 的平均值。
- 2.8 试比较原子 Li 、离子 Li^{2+} 的 $6s$ 、 $5d$ 、 $4f$ 轨道能量顺序。
- 2.9 原子的 5 个 d 轨道能量本来是简并的,但在外磁场的作用下,产生 Zeeman 效应(能量分裂),试作图描述这种现象。
- 2.10 已知氢原子 $2s$ 轨道波函数为

$$\psi_{2s} = \text{Ne}^{-\frac{r}{2a_0}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)$$

试求其归一化波函数。

- 2.11 证明 $l=1$ 的 $\Theta_{lm}(\theta)$ 函数相互正交。
- 2.12 试证明球谐函数 Y_{10} 、 Y_{21} 、 Y_{32} 是方程 $-i \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) = m Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的本征函数。
- 2.13 已知氢原子 $2p_z$ 轨道波函数为 $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp\left[-\frac{r}{2a_0}\right] \cos\theta$ ：
- (1) 计算 $2p_z$ 轨道能量和轨道角动量；
 - (2) 计算电子离核的平均距离；
 - (3) 径向分布函数的极值位置。
- 2.14 试比较类氢离子 $2s$ 和 $2p$ 电子离核平均距离。
- 2.15 类氢离子的 $1s$ 轨道为

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$$

试求径向函数极大值离核距离, He^+ 与 F^{8+} 的极大值位置。

- 2.16 证明类氢离子的电子离核的平均距离为

$$\langle r \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

- 2.17 画出 $4f$ 轨道的轮廓图,并指出节面的个数与形状。
- 2.18 写出 Be 原子的 Schrödinger 方程,计算其激发态 $2s^1 2p^1$ 的轨道角动量与磁矩。
- 2.19 试用计算说明 Rb 原子第 37 个电子应填充在 $5s$ 轨道,而不是 $4d$ 或 $4f$ 轨道。
- 2.20 根据 Slater 规则,计算 Sc 原子 $4s$ 和 $3d$ 轨道能量。
- 2.21 简要说明 Li 原子 $1s^2 2s^1$ 态与 $1s^2 2p^1$ 态能量相差很大($14\,904\text{cm}^{-1}$),而 Li^{2+} 的 $2s^1$ 与 $2p^1$

- 态几近简并(只差 2.4cm^{-1})的理由。
- 2.22 根据 Slater 规则,求 Ca 原子的第一、二电离能。
- 2.23 计算 Al 原子第一、二电离能。
- 2.24 给出 O 原子在下列情况下的光谱项,并排出能量高低。
- (1) 只考虑电子相互作用;
 - (2) 考虑自旋-轨道相互作用;
 - (3) 外磁场存在情况。
- 2.25 已知 N 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^3$:
- (1) 叙述其电子云分布特点;
 - (2) 写出 N 的基态光谱项与光谱支项;
 - (3) 写出激发态 $2p^2 3s^1$ 的全部光谱项。
- 2.26 已知 C 原子与 O 原子电子组态分别为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 与 $1s^2 2s^2 2p^4$,试用推导证明两种电子组态具有相同的光谱项,但具有不同的光谱支项,简要说明原因。
- 2.27 写出下列原子的基态光谱项与光谱支项:
- Al S K Ti Mn
- 2.28 写出下列序号原子的基态电子组态、基态光谱项与基态光谱支项:
- 14 25 29 40
- 2.29 Zn^{2+} 某激发态为 $3d^9 4p^1$,请导出这一组态的所有谱项。
- 2.30 写出下列原子激发态的光谱项:
- $\text{C}[1s^2 2s^2 2p^1 3p^1]$ $\text{Mg}[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1]$ $\text{Ti}[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^1]$
- 2.31 基态 Ni 原子可能的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ 或 $[\text{Ar}]3d^9 4s^1$ 。由光谱实验测定能量最低的光谱项为 3F_4 ,试判断其属于哪种组态。
- 2.32 证明 Unsöld 定理:对于给定的 l 值,所有 m 值的概率分布函数之和是一个常数,即

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \text{常数}$$

参考文献

- 施彼得. 1989. 原子结构. 福州:福建科学技术出版社
- 徐光宪. 1978. 物质结构. 北京:人民教育出版社
- 周公度. 1982. 无机结构化学. 北京:科学出版社
- Atkins P W. 2002. Physical Chemistry. 7th ed. New York; Oxford
- Brandt S, Dahmen H D. 1995. The Picture Book of Quantum Mechanics. New York; Springer-Verlag
- Karplus M, Porter R N. 1971. Atoms & Molecules. Benjamin
- Murrell J N, Kettle S F A, Tedder J M. 1978. 原子价理论. 文振翼等译. 北京:科学出版社
- Slater J C. 1960. Quantum Theory of Atomic Structure. New York; McGraw-Hill
- Verkade J G. 1979. A Pictorial Approach to Molecular Bonding and Vibrations. 2nd ed. New York; Springer-Verlag

第3章 分子对称性与点群

3.1 对称元素与点群

3.1.1 对称性、对称操作与对称元素

对称是一个很常见的现象。在自然界,我们可观察到五瓣对称的梅花、桃花,六瓣对称的水仙花、雪花(图 3-1)。松树叶沿枝干两侧对称,槐树叶、榕树叶又是另一种对称……在人类建筑中,北京的古皇城是中轴线对称(图 3-2),厦门大学上弦场(见封一)的五座建筑是以大礼堂为中心的两侧对称。在化学中,我们研究的气态分子、固态晶体等也有各种对称性。有时会感觉这个分子对称性比那个分子高,那个物体的对称性比这个物体高。如何表达、衡量各种对称性?数学中定义了对称操作、对称元素来描述这些对称。本章将做简单介绍。

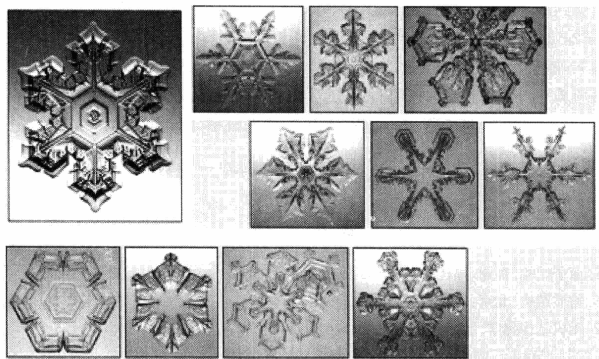


图 3-1 自然界雪花图案

对称操作是指物体经过某种运动后,物体的各部分与运动前的位置、方向完全重合,这种运动就称为一种对称操作。例如,我们将一个四周相同的长方体箱子转动 180° 后,不能分辨它是否转动过,我们称它进行了一次对称操作——转动。又如,我国的民间工艺品剪纸,可将其沿某一折叠线叠起来,发现剪纸图案在某个平面两边完全相同,如镜面反映一般,我们称这一边的图案是另一边图案的反映……

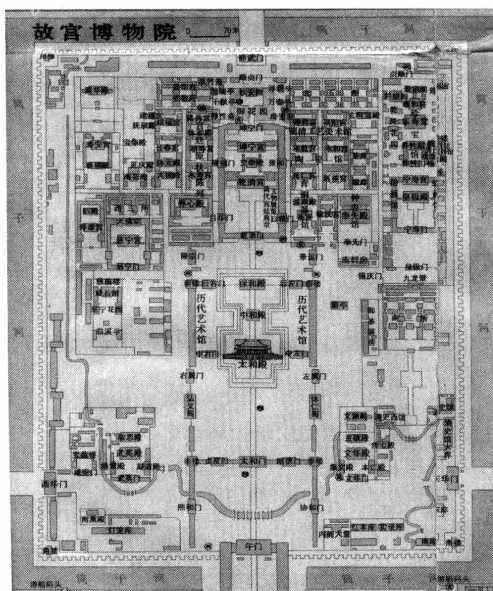


图 3-2 北京故宫平面示意图

在各种对称操作中,每种对称操作又对应一种对称元素。例如,转动操作中,物体必须绕某个轴旋转,对称元素称旋转轴,与镜面反映操作相联系的对称元素是反映面,与反演操作相联系的对称元素是对称心,即我们用几何学中的点(对称心)、线(对称轴)、面(镜面)来表示对称元素。

处理分子对称性所需的四种对称元素见表 3-1。

表 3-1 分子对称性的对称元素与对称操作

对称元素		对称操作
名称	符号	
对称面	σ	从平面的一侧反映到另一侧
对称心	i	对称心外原子两两成对,以对称心互相反演
旋转轴	C_n	绕轴一次或多次转动
映转轴	S_n	绕轴转动后,对垂直于轴的平面反映

3.1.2 旋转轴与转动

若有一个等边三角形,在它的几何中心有一个垂直于平面的旋转轴,当三角形绕轴转动 $120^\circ\left(\frac{2\pi}{3}\right)$ 后,图形完全复原,当三角形绕轴转动 $240^\circ\left(\frac{2 \times 2\pi}{3}\right)$ 时,三角形也完全重复以前的图形……可将三角形转动 $n \cdot \frac{2\pi}{3}$ 角度,三角形图形都保持不变,

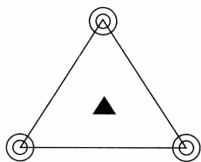


图 3-3 3 次旋转轴

我们可用 C_3 来表示这个旋转轴,转动 $\frac{2\pi}{3}$ 为 C_3^1 ,转动 $2 \cdot \frac{2\pi}{3}$ 为 C_3^2 ,转动 $3 \cdot \frac{2\pi}{3} = 2\pi$ 为 $C_3^3 = E$ (转动 360° 等于不动), E 是恒等元素(不动)的标记(图 3-3)。一般来说, n 重旋转轴用 C_n 来表示,转动角度 $\alpha = \frac{2k\pi}{n}$ (k 为任意正整数),连续完成 m 次转动用 C_n^m 表示。

对于一个正方形,在它中心存在一个垂直于平面的 C_4 轴,正方形绕轴转动 90° 、 180° 、 270° 、 360° 图形都复原。同理,我们可在正五边形中心找到 C_5 轴,在正六边形中心找到 C_6 轴。

数学上,对三维空间绕 z 轴逆时针转动 α 角度的旋转,可用一个三维矩阵表示,即

$$C_n = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \alpha = \frac{2k\pi}{n}$$

旋转轴 C_2 作用可使空间一个点 $P(x, y, z)$ 变换到另一个点 $P'(x', y', z')$ 位置上,即

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\pi & -\sin\pi & 0 \\ \sin\pi & \cos\pi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

旋转轴 C_3^1 作用在空间点 $P(x, y, z)$ 上,可得到新的点 $Q_1(x_1, y_1, z_1)$,即

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = C_3^1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\frac{2\pi}{3} & -\sin\frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{x}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{y}{2} \\ z \end{pmatrix}$$

C_3^2 轴作用在 $P(x, y, z)$ 上,可得到 $Q_2(x_2, y_2, z_2)$ 点,即

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{4\pi}{3} & -\sin \frac{4\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{4\pi}{3} & \cos \frac{4\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{y}{2} \\ z \end{pmatrix}$$

3.1.3 对称面与反映

若物体含有一个对称面,则物体在该平面上方的每一点在平面下方可找到它的对应点,另一种特殊情况是物体本身是一个平面物体,被包含在对称面内,则平面上每一点与自己对应。例如, B_2H_6 分子(图 3-4),两个 B 原子与四个 H 原子在平面内与自己对应, H_1 与 H_2 在平面上下互相对应。

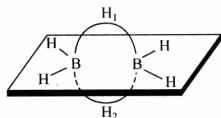


图 3-4 B_2H_6 分子

对称面可用符号 σ 表示,平面又可分为水平平面 σ_h 、垂直平面 σ_v 、平分平面 σ_d 。平面反映两次,等于恒等

元素(不动), $\sigma^2 = E$ 。反映也可用一个矩阵表示,如过原点 σ_{xy} 平面的反映,即

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{xy} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}$$

3.1.4 对称心与反演

分子若有对称心,从分子中某个原子到对称心连一条直线,在其反向延长线上等距离处必有一个相同原子,反演操作就是第一个原子通过对称心反演到第二个原子上的操作。由于每个原子通过对称心反演可找到另一个原子,所以除了对称心上的原子外,其他原子是成对出现的。反演时,除了对称心上的原子不动外,其他原子全部两两互换到新的位置,分子总体保持不变。

对称中心用符号 i 表示,若位于坐标原点,在三维空间它的矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}。P(x, y, z) \text{ 点通过对称心反演,得到 } Q(-x, -y, -z) \text{ 点,即}$$

$$i \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

当反演操作进行偶次时,相当于恒等操作 $i^{2n} = E$; 当 n 为奇数时, $i^n = i$ 。

3.1.5 映转轴与旋转反映

映转轴也称为非真轴,与它联系的对称操作是旋转 n 次轴,再平面反映,两个动作组合成一个操作。

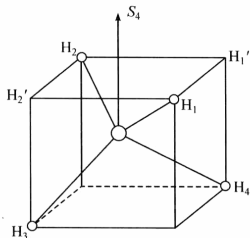


图 3-5 甲烷分子

例如,甲烷分子,一个经过 C 原子的四次映转轴 S_4 作用在分子上,氢原子 1 旋转到 $1'$ 的位置后,经平面反映到 H_4 的位置,同时 H_2 旋转到 $2'$ 的位置再反映到 H_3 的位置……整个分子图形不变,如图 3-5 所示, n 次映转轴可用符号 S_n 来表示,即旋转 α 角度 ($\alpha = \frac{2k\pi}{n}$) 再平面反映。

$$S_n = \sigma \cdot C_n$$

这样

$$S_1 = \sigma_h C_1 = \sigma_h$$

$$S_2 = \sigma_h C_2 = i$$

$$S_3 = \sigma_h C_3 = C_3 + \sigma_h$$

$$S_4 = \sigma_h C_4$$

$$S_5 = \sigma_h C_5 = C_5 + \sigma_h$$

$$S_6 = \sigma_h C_6 = C_3 + i$$

一般地说,只有 S_1 、 S_6 是独立的点群,其余 S_n 可化为 i , σ_h 或 $C_n + i$, $C_n + \sigma_h$ 。有些教材定义的是反轴 I_n ,即先进行旋转再进行反演的联合操作。与 S_n 点群相同,也只有 I_4 、 I_3 是独立点群。

S_n 群与 I_n 群之间既有联系,又相互包含,通常只需选择一套就够了,对分子多用 S_n 群,对晶体多用 I_n 群。 S_n 群与 I_n 群的关系如下:

$$I_1 = S_2^- \quad I_2 = S_1^- \quad I_3 = S_6^- \quad I_4 = S_4^- \quad I_5 = S_5^- \quad I_6 = S_3^-$$

$$I_1 = iC_1 = i$$

$$I_2 = iC_2 = \sigma_h$$

$$I_3 = iC_3 = C_3 + i$$

$$I_4 = iC_4$$

$$I_5 = iC_5 = C_5 + i$$

$$I_6 = iC_6 = C_3 + \sigma_h$$

3.1.6 对称点群

我们可用对称群来衡量物体对称性的高低,现介绍群的有关概念。

1. 群的定义

一组元素若满足以下四个条件,则组成一个数学群:

(1) 群中任意两个元素的乘积(包括一个元素的平方)必为群中的一个元素——群的封闭性。

(2) 群中必有一个元素可与其他所有元素交换而使它们不变,通常称之为恒等元素 E 。

(3) 乘法结合律成立,即 $(AB)C = A(BC)$ 。

(4) 每个元素都有一个逆元素,它也是群的元素,若 $RS=E$,则 R 、 S 互为逆元素,有些元素本身为自己的逆,即 $T^2=E$ 。

现以 NH_3 分子为例说明。 NH_3 存在一个通过 N 的 C_3 轴,旋转 C_3^1, C_3^2 , 分子都能与原来图像重合,我们说 NH_3 分子至少存在一个 C_3 群,包含 E, C_3^1, C_3^2 三个群元素。可检验它是否满足群的条件:

(1) $C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E, C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^2, C_3^2 \cdot C_3^2 = C_3^1$, 即分子先绕轴旋转 120° , 再转 240° , 共转 360° 等于恒等元素; 分子绕轴转 240° , 再转 240° , 等于绕轴转动 480° , 扣去 360° , 相当于绕轴转动 120° ——满足封闭性。

(2) 群中存在恒等元素 E 。

(3) $(C_3^1 \cdot C_3^2) \cdot C_3^1 = C_3^3 (C_3^2 \cdot C_3^1)$, 乘法结合律成立。

(4) 因为 $C_3^1 \cdot C_3^2 = E$, 所以 C_3^1 与 C_3^2 互为逆元素。

四个条件都满足, 所以 E, C_3^1, C_3^2 三个元素组成一个 C_3 群。

2. 群的乘法

仍以 NH_3 为例(图 3-6)。实际上, NH_3 除了存在 C_3 轴外, 还存在经过 C_3 轴与 $\text{N}-\text{H}_1$ 键的 σ_v 平面。通过平面反映, 可将 $\text{N}-\text{H}_2$ 键反映到 $\text{N}-\text{H}_3$ 键, 同理还有经过 C_3 轴与 $\text{N}-\text{H}_2$ 键的 σ_v' 平面, 经过 C_3 轴与 $\text{N}-\text{H}_3$ 的 σ_v'' , 共有三个垂直平面, 相交于 C_3 轴, 现在我们来做它的乘法表。

首先, 根据恒等元素与任何元素相乘等于它本身, 可写出第一行与第一列, 再根据 C_3 群中的结果可写出乘法表左上角的结果如下:

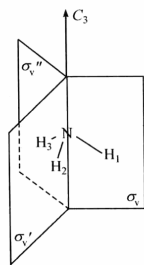


图 3-6 NH_3 分子

	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E			
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1			
σ_v	σ_v					
σ_v'	σ_v'					
σ_v''	σ_v''					

第二步, 进行右上角的乘法, NH_3 分子进行 σ_v 反映, N 和 H_1 保持不变, H_2 与 H_3 互换位置, 再绕 C_3 轴旋转 120° , 则 N 还是不变, H_3 到 H_1 位置, H_1 到 H_3 位置, H_2 回到原位置, 两个操作的净结果, 相当于一个 σ_v' 平面反映……可写出右上角的九个结果。

同理,也可写出左下角的九个结果如下:

	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v			
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v			
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v			

最后, $1/4$ 乘法表是 σ_v 平面相乘, 每个平面与自己相乘的结果是恒等元素。 NH_3 分子先进行 σ'_v 反映, 则 N 原子保持不变, H_3 到了 H_1 的位置; 再进行 σ_v 反映, H_2 到了 H_3 的位置, H_1 到了 H_2 的位置, 净结果相当于一个 C_3^1 的旋转。 NH_3 分子先进行 σ''_v 反映, 再进行 σ_v 反映, 净结果相当于分子旋转 $120^\circ (C_3^1)$ ……同理可得到 σ_v 平面相乘结果都是旋转 C_3^1 。这样, 我们做出了 C_{3v} 点群的乘法表(表 3-2)。

表 3-2 C_{3v} 点群的乘法表

	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v	E	C_3^2	C_3^1
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3^1	E	C_3^2
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^2	C_3^1	E

C_{3v} 点群共有六个元素, 六个元素相乘所得结果还在这六个元素之中, 满足封闭性, 又有恒等元素 E , C_3^1 与 C_3^2 元素互为逆元素, 三个 σ_v 元素与自身为逆元素, 又满足乘法结合律, 符合群的条件。

我们也可以用对称元素的矩阵乘法, 获得点群的乘法表。

3. 群的一些相关概念

(1) 群的构成。构成群的对象很广泛, 群的元素可以是各种数学对象或物理动作。例如, 它可以是整数、实数或矩阵; 也可以是某种数学运算, 如置换、线性变换; 还可以是某种物理动作, 如旋转、反映等。它们虽然性质很不相同, 但服从共同的代数运算规则, 可用一个抽象的数学概念“元素”代替。

(2) 群的分类。群有各种类型, 如旋转群、置换群、点群、空间群、李群等。

本章介绍的是研究分子对称性的对称点群,本课程在介绍晶体结构时要介绍空间群,对称点群的特点是所有的对称元素交于一点。

(3) 群阶。群所含的对称元素个数称为群阶,如 C_3 群群阶为 3, C_{3v} 群群阶为 6。

(4) 类。群中的对称元素可按相似变换分类。相互共轭元素的一个集合构成群的一类。例如, C_{3v} 群中 C_3, C_3^2 构成一类, $\sigma, \sigma', \sigma''$ 构成一类。

(5) 子群。若群 $G\{g_1, g_2, \dots\}$ 中的一部分元素构成的子集合,也满足群的乘法,构成群 F ,则称群 F 为群 G 的子群。如 C_{3v} 群中有子群 C_3 ,子群也满足群的四个要求。

3.2 分子对称点群

3.2.1 对称点群分类

分子中的原子在空间排列成各种对称的图像,利用对称性原理探讨分子的结构和性质,是人们认识分子的重要途径。

在化学研究中,我们经常要确定一个分子、离子或原子簇所属的对称点群。如果分子 M 所具有的对称元素的所有对称操作形成一个完全集合 G ,我们就说分子 M 的对称性属于点群 G 。由于群论原理制约,某个分子具有的对称元素和可能进行的对称操作是有限的,因此分子点群大致可分为几类: $C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh}, D_{nd}$ 及高阶群。以下分类介绍这些点群。

3.2.2 C_n 群

若分子只有 n 次旋转轴,它就属于 C_n 群,群元素为 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$ 。这是 n 阶循环群。

(1) 现以二氯丙二烯为例说明(图 3-7)。该分子

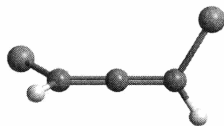
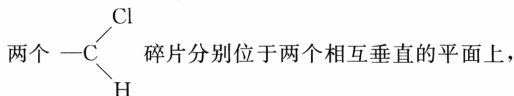
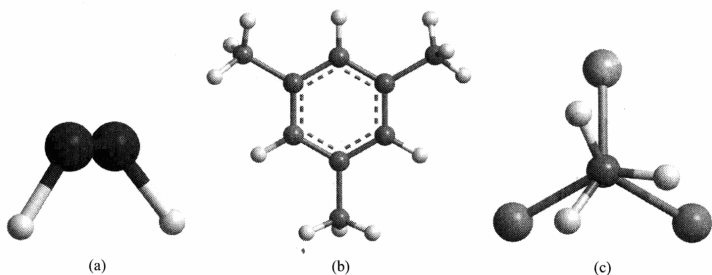


图 3-7 二氯丙二烯

两平面交于 $C-C-C$ 轴。 C_2 轴穿过中心 C 原子,与两个平面形成 45° 夹角。 C_2 轴旋转 180° ,两个 Cl 、两个 H 和头、尾两个 C 各自交换,整个分子图形复原。我们说它属于 C_2 点群,群元素为 $\{E, C_2\}$ 。

(2) H_2O_2 分子。 H_2O_2 分子是 C_2 群的又一个例子, H_2O_2 像躺在一本打开的书上, C_2 轴穿过 $O-O$ 键的中心和两个 H 连线的中心,如图 3-8(a) 所示。

图 3-8 几种 C_n 群分子(a) H_2O_2 ; (b) 1,3,5-三甲基苯; (c) 三氯乙烷

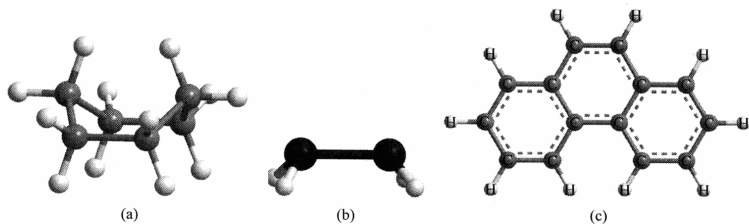
(3) 1,3,5-三甲基苯[图 3-8(b)]是 C_3 点群的例子,若不考虑甲基上 H 原子,分子的对称性可以很高,但整体考虑, $C_6H_3(CH_3)_3$ 只有 C_3 对称元素。 C_3 轴位于苯环中心,垂直于苯环平面,分子绕 C_3 轴转动 120° , 240° 都能复原。 CH_3 与 CCl_3 错开一定角度的三氯乙烷[图 3-8(c)]也是 C_3 对称性分子。

3.2.3 C_{nv} 群

若分子有 n 次旋转轴和通过 C_n 轴的对称面 σ ,就生成一个 C_{nv} 群。由于 C_n 轴的存在,有一个对称面,必然产生 $(n-1)$ 个对称面。两个平面交角为 π/n 。它是 $2n$ 阶群。

水分子属 C_{2v} 点群。 C_2 轴经过 O 原子、平分 $\angle HOH$, 分子所在平面是一个 σ_v 平面,另一个 σ_v 平面经过 O 原子且与分子平面相互垂直,相交于 C_2 轴。

与水分子类似的 V 形分子,如 SO_2 、 NO_2 、 ClO_2 、 H_2S 、船式环己烷[图 3-9(a)]、 N_2H_4 [图 3-9(b)]等均属 C_{2v} 点群。其他构型的分子也多属 C_{2v} 群,如稠环化合物菲($C_{14}H_{10}$)[图 3-9(c)]、茚,杂环化合物呋喃(C_4H_4O)、吡啶(C_5H_5N)等。

图 3-9 船式环己烷(a)、 N_2H_4 (b) 和 $C_{14}H_{10}$ (c)

NH_3 [图 3-10(a)]分子是 C_{3v} 点群的典型例子。 C_3 轴穿过 N 原子和三角锥的底心,三个垂面各包括一个 N—H 键。其他三角锥形分子如 PCl_3 、 PF_3 、 PSCl_3 、 CH_3Cl 、 CHCl_3 等均属 C_{3v} 点群。 P_4S_3 [图 3-10(b)]也属 C_{3v} 点群。

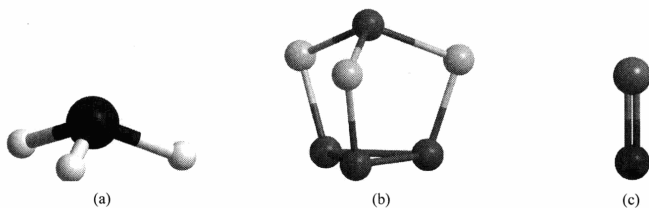


图 3-10 NH_3 (a)、 P_4S_3 (b)和 CO (c)

CO [图 3-10(c)]分子是 $C_{\infty v}$ 点群典型例子。 C_{∞} 轴穿过 C 原子和 O 原子所在的直线,无数个 σ_v 平面相交于 C 原子和 O 原子所在的直线。无对称心的线形分子如 HCN 、 HF 等都属 $C_{\infty v}$ 点群。

3.2.4 C_{nh} 群

若分子有一个 n 次旋转轴和一个垂直于轴的水平对称面就得到 C_{nh} 群,它有 $2n$ 个对称操作, $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_h, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}\}$, 包括 $(n-1)$ 个旋转、1 个反映面及旋转与反映结合的 $(n-1)$ 个映转操作。当 n 为偶次轴时, S_{2n}^n 即为对称中心。现以二氯乙烯分子为例说明 C_{2h} 点群。

二氯乙烯[图 3-11(a)]分子是一个平面分子。 $\text{C}=\text{C}$ 键中点存在垂直于分子平面的 C_2 旋转轴,分子所在平面即水平对称面 σ_h , $\text{C}=\text{C}$ 键中点还是分子的对称中心 i 。所以, C_{2h} 点群的对称元素有四个: $\{E, C_2, \sigma_h, i\}$, 若分子中有偶次旋转轴及垂直于该轴的水平平面,就会产生一个对称中心。反式丁二烯等均属 C_{2h} 点群。

I_7^- [图 3-11(b)]也属于 C_{2h} 点群, I_7^- 为 Z 形的平面离子, C_2 轴与对称心位于第四个 I 原子上。萘的对二氯化物[图 3-11(c)]也属于 C_{2h} 点群。

H_3BO_3 分子[图 3-11(d)]是 C_{3h} 群的例子。由于 B 与 O 原子都以 sp^2 杂化与其他原子成键,因此整个分子在一个平面上。 C_3 轴位于 B 原子上且垂直分子平面。

3.2.5 D_n 群

如果某分子除了一个主旋转轴 $C_n (n \geq 2)$ 之外,还有 n 个垂直于 C_n 轴的二次轴 C_2 ,则该分子属 D_n 点群,有 $2n$ 个对称元素。

D_2 对称性分子, C_2 主轴穿过分子轴线,还有两个 C_2 轴与 C_2 主轴垂直。例

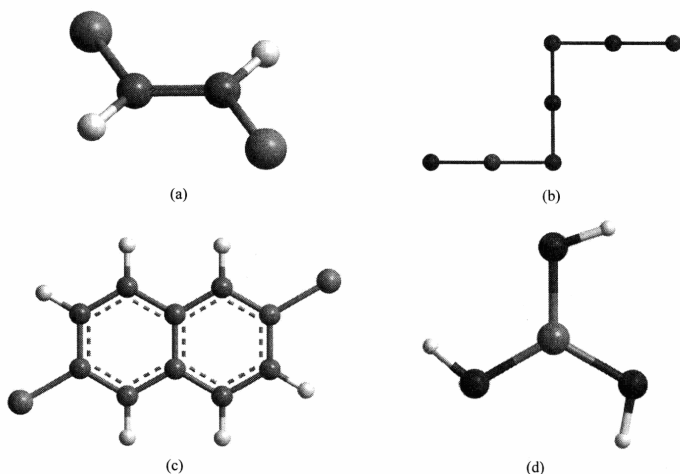


图 3-11 二氯乙烯(a)、 I_7 (b)、萘的对二氯化物(c)和 H_3BO_3 分子(d)的 C_{nh} 群

如, 双乙二胺 $NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 可与 Co^{3+} 3 配位螯合, 两个双乙二胺与 Co^{3+} 形成 $Co(dien)_2$ 配合物[图 3-12(a)], 具有 D_2 对称性, C_2 主轴穿过 $N-Co-N$ 键, 水平的两个 C_2 轴与两个水平 $N-Co-N$ 键成 45° 。

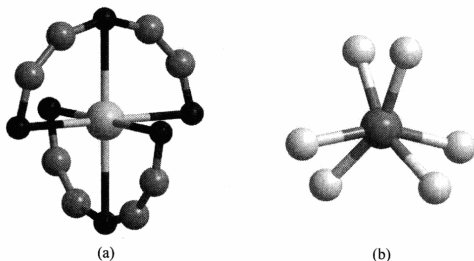


图 3-12 $Co(dien)_2$ 配合物(黑球表示 NH_2 , 灰球表示 CH_2) (a) 和非平衡态乙烷(b)

非平衡态乙烷[图 3-12(b)], 甲、乙碳上的两组氢原子相互错开一定角度, 该状态对称性为 D_3 。沿 $C-C$ 键的 C_3 轴垂直于纸面, 水平 C_2 轴平分一组 $HC-CH$, 与 $HO-OH$ 情况相同。

另有 Co^{3+} 与乙二胺形成的螯合物, 螯合配体(乙二胺)像风扇叶片一样排布, 也是 D_n 对称性。

3.2.6 D_{nh} 群

D_{nh} 分子含有一个主旋转轴 $C_n (n \geq 2)$, n 个垂直于 C_n 主轴的二次轴 C_2 , 还有一个垂直于主轴 C_n 的水平对称面 σ_h ; 由此可产生 $4n$ 个对称操作: $\{E, C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}; C_2(1), C_2(2), \dots, C_2(n); \sigma_h, S_n^1, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}; \sigma_v(1), \sigma_v(2), \dots, \sigma_v(n)\}$. C_n 旋转轴产生 n 个旋转操作, n 个 $C_2(i)$ 轴产生 n 个旋转操作, 还有对称面反映及 $(n-1)$ 个映转操作, n 个通过 C_n 主轴的垂面 σ_v 的反映操作, 故 D_{nh} 群为 $4n$ 阶群。

D_{2h} 对称性的分子也很多, 如常见的乙烯[图 3-13(a)]分子、平面形的对硝基苯分子 $C_6H_4(NO_2)_2$ 、乙二酸根离子 $C_2O_4^{2-}$ 等。还有稠环化合物萘[图 3-13(b)]、蒽, 立体型的双吡啶四氟化硅[图 3-13(c)]等。

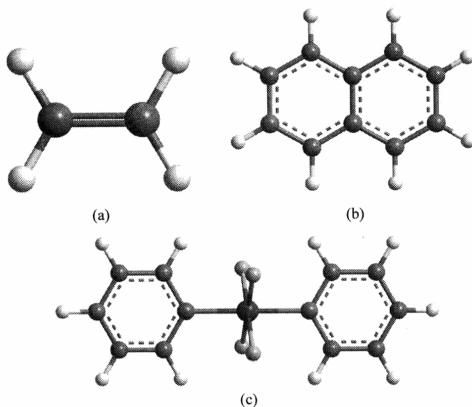
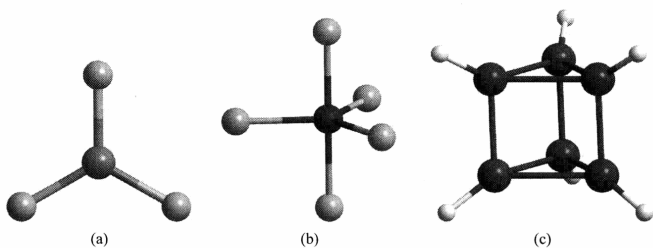
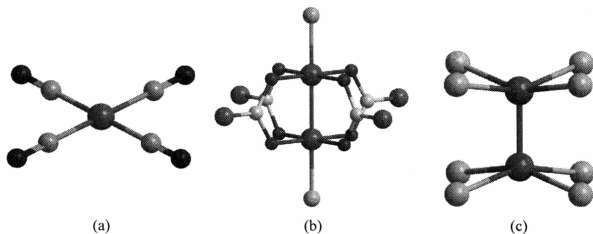


图 3-13 乙烯(a)、萘(b)和双吡啶四氟化硅(c)

D_{3h} : 平面三角形的 BF_3 [图 3-14(a)]、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 均属 D_{3h} 点群。三角双锥 PCl_5 [图 3-14(b)]、三棱柱形的 Tc_6Cl_6 [图 3-14(c)] 金属簇合物等也是 D_{3h} 对称性。

D_{4h} : $[Ni(CN)_4]^{2-}$ [图 3-15(a)]、 $[PtCl_4]^{2-}$ 等平面四边形分子属 D_{4h} 对称性, 典型的金属四重键分子 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ [图 3-15(c)], 两个 Re 各配位四个 Cl 原子, 两层 Cl 原子完全重叠, 故符合 D_{4h} 对称性要求。

还有一类金属簇, 双金属原子间形成多重键, 并通过四个羧桥再形成离域键。例如, $[M_2(COOR)_4X_2]$ ($M = Mo, Tc, Re, Ru; X = H_2O, Cl$) [图 3-15(b)], C_4 轴位于 $M-M$ 键轴, 四个 C_2 轴中, 两个各横贯一对羧桥平面, 经过两个 R 基, 两个与羧桥平面成 45° , 经过 $M-M$ 键中心, 还有一个水平对称面存在。它也是 D_{4h} 对称性。

图 3-14 BF_3 (a)、 PCl_5 (b) 和 Tc_6Cl_6 (c)图 3-15 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (a)、 $[\text{M}_2(\text{COOR})_4\text{X}_2]$ (b) 和 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (c)

D_{5h} : 重叠型的二茂铁属 D_{5h} 对称性, IF_7^- 、 UF_7^- 为五角双锥构型, 也属 D_{5h} 对称性。

D_{6h} 点群以苯[图 3-16(a)]分子为例说明: 苯的主轴 C_6 位于苯环中心垂直于分子平面, 6 个二次轴, 3 个分别经过两两相对 C—H 键, 3 个分别平分 2 个相对的

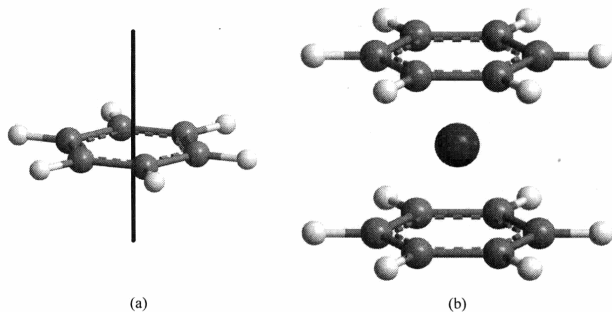


图 3-16 苯(a)和二苯铬(b)

C—C 键。分子平面即 σ_h 平面, 6 个 σ_v 垂面, 分别经过 6 个 C_2 轴且相交于 C_6 轴。苯环属于 D_{6h} 对称群, 共有 $4 \times 6 = 24$ 阶对称操作, 是对称性很高的分子。

夹心面包型的二苯铬(重叠型)[图 3-16(b)]也是 D_{6h} 对称性。

$D_{\infty h}$: 同核双原子分子 H_2 、 N_2 、 O_2 等, 或中心对称的线形分子 CO_2 、 CS_2 、 C_2H_2 、 Hg_2Cl_2 等均属 $D_{\infty h}$ 对称群。在分子轴线存在一个 C_{∞} 轴, 过分子中心又有一个垂直于分子轴的平面, 平面上有无数个 C_2 轴垂直于 C_{∞} 轴, 还有无数个垂面 σ_v 经过并相交于 C_{∞} 轴。

3.2.7 D_{nd} 群

一个分子若含有一个 n 次旋转轴 C_n 及垂直于 C_n 轴 n 个 2 次轴, 即满足 D_n 群要求后, 要进一步判断是 D_{nh} 或 D_{nd} , 首先要寻找有否垂直于 C_n 主轴的水平对称面 σ_h 。若无, 则进一步寻找有否通过 C_n 轴并平分 C_2 轴的 n 个 σ_d 垂直对称面, 若有则属 D_{nd} 点群, 该群含 $4n$ 个对称操作。

现以丙二烯[图 3-17(a)]为例说明。沿着 $C=C=C$ 键方向有 C_2 主轴, 经过中心 C 原子垂直于 C_2 轴的两个 C_2 轴, 与两个 $C-C-CH_2$ 所在平面成 45° 交角。但不存在一个经过中心 C、垂直于主轴的平面, 故丙二烯分子属 D_{2d} 而不是 D_{2h} 。

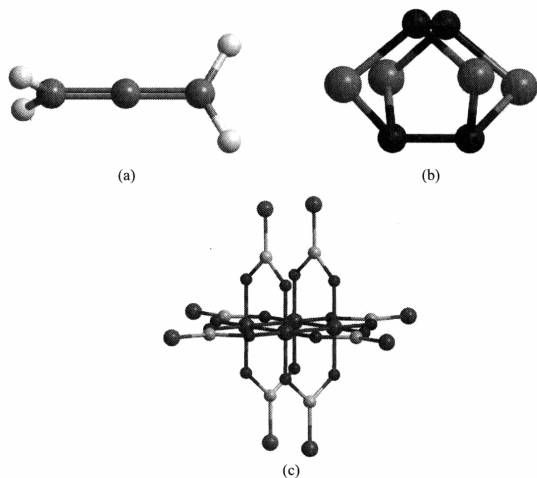


图 3-17 丙二烯(a)、 N_4S_4 (黑球为 S 原子)(b)和 $Pt_4(COOR)_8$ (c)

N_4S_4 [图 3-17(b)]、 As_4S_4 是四个共边五元环围成的网络立体结构, 它也是

D_{2d} 对称性, C_2 主轴经过上下 S—S 键的中心, 两个 C_2 轴各经过一对 N 原子相互垂直。还有两个垂面各经过一个 S—S 键, 平分另一个 S—S 键。

$Pt_4(COOR)_8$ [图 3-17 (c)] 也是一个 D_{2d} 对称性的分子。

D_{3d} : $[TiCl_6]^{2-}$ [图 3-18 (a)] 构型为八面体沿 3 次轴方向拉伸, 属于 D_{3d} 对称性。

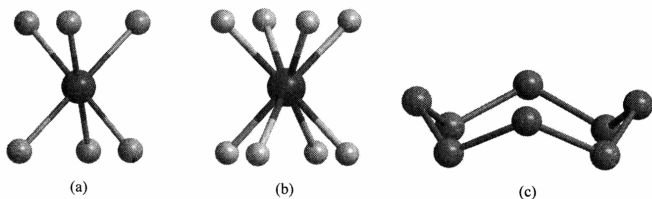


图 3-18 $[TiCl_6]^{2-}$ (a)、 $[TaF_8]^{3-}$ (b) 和 S_8 (c)

D_{4d} : 一些过渡金属八配位化合物, $[ReF_8]^{2-}$ 、 $[TaF_8]^{3-}$ [图 3-18 (b)] 和 $[Mo(CN)_8]^{3+}$ 等均形成四方反棱柱构型, 它的对称性属 D_{4d} 。

S_8 [图 3-18 (c)] 分子为皇冠形, 属 D_{4d} 点群, C_4 旋转轴位于皇冠中心。四个 C_2 轴分别穿过 S_8 环上正对的两个 S—S 键, 四个垂直平分面分别经过相对的两个 S 原子, 把皇冠均分成八部分。

为了达到 18 电子效应, $Mn(CO)_5$ 易形成二聚体 $Mn_2(CO)_{10}$ [图 3-19 (a)]。为减少核间排斥力, 两组 $Mn(CO)_5$ 采用交错型, 故对称性属 D_{4d} 。

D_{5d} : 交错型二茂铁 [图 3-19 (b)] 分子属 D_{5d} 点群。

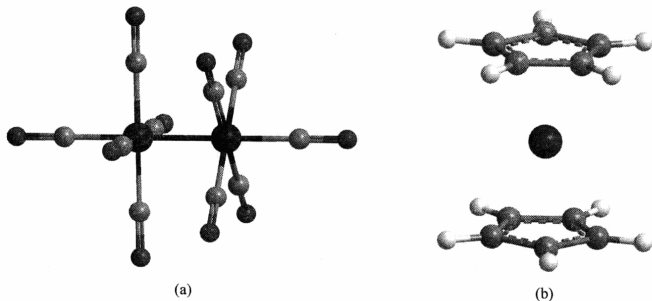


图 3-19 $Mn_2(CO)_{10}$ (a) 和交错型二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$ (b)

3.2.8 S_n 群

分子中只含有一个映转轴 S_n 的点群属于这一类。映转轴所对应的操作为绕轴转 $2\pi/n$, 然后对垂直于轴的平面进行反映。

1. $S_1 = C_s$ 群

$S_1 = \sigma = C_{1h}$, 即 S_1 为对称面反映操作, 故 S_1 群相当于 C_s 群, 对称元素仅有一个对称面。也可记为 $C_{1h} = C_{1v} = C_s; \{E, \sigma\}$ 。这样的分子不少。

例如, $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [图 3-20(a)], Ti 形成四配位化合物, 两个 Cl 原子和双环戊烯基成四面体配位。

又如, 六元杂环化合物 $\text{N}_3\text{S}_2\text{PCl}_4\text{O}_2$ [图 3-20(b)] 也属于 C_s 对称性。

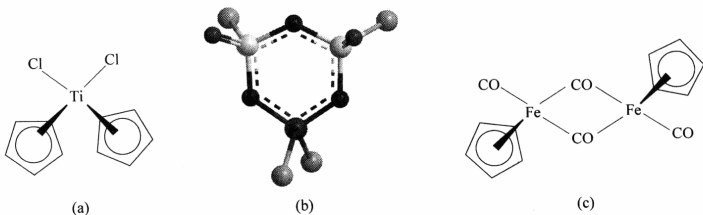


图 3-20 $\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (a)、 $\text{N}_3\text{S}_2\text{PCl}_4\text{O}_2$ (b) 和 $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (c)

2. C_i 群

$S_2 = \sigma C_2 = C_i$ 为绕轴旋转 180° 再进行水平面反映, 操作结果相当于一个对称心的反演, 故 S_2 群也记为 C_i 群。

例如, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [图 3-20(c)], 每个 Fe 与一个羰基、一个环戊烯基配位, 再通过两个桥羰基与另一个 Fe 原子成键, 它属于 C_i 对称性。

3. S_4 点群

只有 S_4 是独立的点群。例如, 1,3,5,7-四甲基环辛四烯 (图 3-21) 有一个 S_4 映转轴, 没有其他独立对称元素, 一组甲基基团破坏了所有对称面及 C_2 轴。

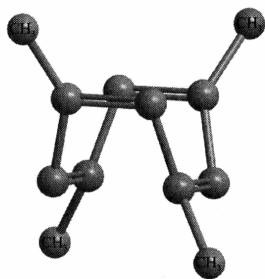


图 3-21 1,3,5,7-四甲基环辛四烯

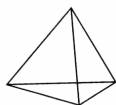
3.2.9 高阶群

数学已证明, 有且只有五种正多面体 (正多面体是指表面由同样的正多边形组

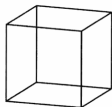
成,各个顶点、各条棱等价)。它们是四面体、立方体、八面体、十二面体和二十面体。它们的面(F)、棱(E)、顶点(V)满足 Euler 方程

$$F + V = E + 2$$

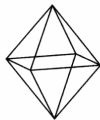
五种正多面体如图 3-22 所示。



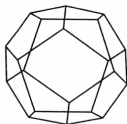
四面体
面: 4个等边三角形
顶点: 4个
棱: 6条



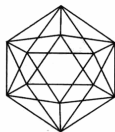
立方体
面: 6个正方形
顶点: 8个
棱: 12条



八面体
面: 8个正三角形
顶点: 6个
棱: 12条



十二面体
面: 12个正五边形
顶点: 20个
棱: 30条



二十面体
面: 20个正三角形
顶点: 12个
棱: 30条

图 3-22 五种正多面体

可以证明具有两个以上高次旋转轴的分子,体系骨架必与某个正多面体相同。下面我们分三类情况讨论。

1. 正四面体群

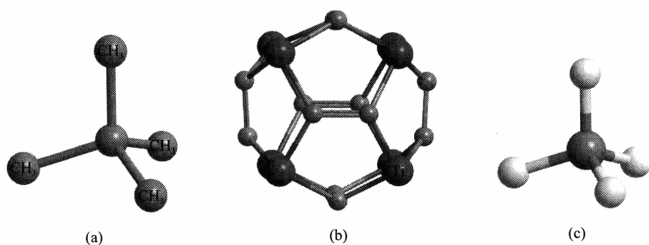
T 群: 当一个分子具有四面体骨架型,过四面体顶点存在一个 C_3 旋转轴,4个顶点共有 4 个 C_3 轴,连接每两条相对棱的中点,存在 1 个 C_2 轴,6 条棱共有 3 个 C_2 轴,共形成 12 个对称操作: $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\}$ 。这些对称操作构成 T 群,群阶为 12。

T 群是纯旋转群,不含对称面,这样的分子很少,如新戊烷 $[C(CH_3)_4]$,图 3-23(a), CH_3 用一个球代替]。

T_h 群: 当某个分子存在 T 群的对称元素外,在垂直 C_2 轴方向有一对对称面,3 个 C_2 轴则有 3 个对称面, C_2 轴与垂直的对称面又会产生对称心。这样共有 24 个对称元素 $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h\}$,这个群称 T_h 群,群阶为 24。

属 T_h 群的分子也不多。近年合成的过渡金属与 C 的原子簇合物 $[Ti_8C_{12}]$ 、 $[V_8C_{12}]$ 即属此对称性。

$[Ti_8C_{12}]$ [图 3-23(b)] 分子由 12 个五边形组成,每个五边形由 3 个 C、2 个 Ti

图 3-23 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (a)、 $[\text{Ti}_6\text{C}_{12}]^+$ (b) 和 CH_4 (c)

原子构成。上下两个 C—C 键中点,左右两个 C—C 键中点,前后两个 C—C 键中点间各存在 1 个 C_2 轴,两两相对的金属 Ti 原子间的连线为 C_3 轴。垂直于 C_2 轴还有 3 个对称平面。

T_d 群:若一个四面体骨架的分子存在 4 个 C_3 轴、3 个 C_2 轴和 3 个映转轴 S_4 , 同时每个 C_2 轴还处在两个互相垂直的平面 σ_d 的交线上,这两个平面还平分另外两个 C_2 轴(共有 6 个这样的平面),则该分子属 T_d 对称性。对称元素为 $\{E, 3\text{C}_2, 8\text{C}_3, 6\text{S}_4, 6\sigma_d\}$ 共有 24 阶。这样的分子很多。

四面体 CH_4 、 CCl_4 对称性属 T_d 群,一些含氧酸根 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等也是 T_d 群。在 CH_4 [图 3-23(c)] 分子中,每个 C—H 键方向存在 1 个 C_3 轴,两个氢原子连线中点与中心 C 原子间是 S_4 轴,还有 6 个 σ_d 平面。

一些分子骨架是四面体,所带的一些配体也符合对称要求。例如,过渡金属的一些羰基化合物, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [图 3-24(a)], 每个金属原子有 3 个羰基配体,符合顶点 C_3 旋转轴的要求,故对称性为 T_d 。又如 P_4O_6 [图 3-24(b)], P_4 形成四面体,6 个 O 位于四面体 6 条棱的桥位,符合 C_2 轴对称性,故也是 T_d 点群。

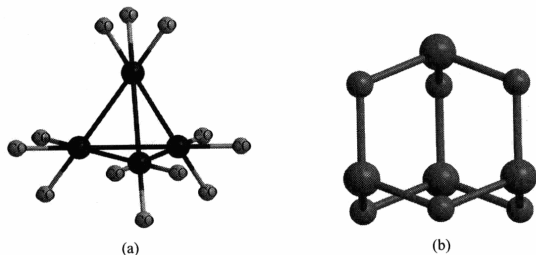


图 3-24 四面体群的一些分子

(a) $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$; (b) P_4O_6

还有一些分子,如封闭碳笼富勒烯分子 C_{76} 、 C_{80} 等,由于封闭碳笼由 12 个五边形与 m 个六边形组成,五边形与六边形相对位置的改变使碳笼对称性发生变化。 C_{76} 、 C_{80} 、 C_{84} 等碳笼的某种排列就属于 T_d 点群。

2. 立方体群

分子几何构型为立方体、八面体的,其对称性可属于 O 或 O_h 点群。

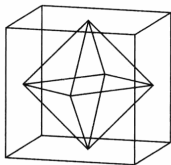


图 3-25 立方体与八面体构型可互相嵌套

立方体与八面体构型可相互嵌套(图 3-25),在立方体的每个正方形中心处取 1 个顶点,把这 6 个顶点连接起来就形成八面体。

经过立方体两个平行面的中心,存在 1 个 C_4 旋转轴,共有 3 组平行面,所以有 3 个 C_4 轴。通过立方体对角线各有 1 个 C_3 轴,共有 4 个 C_3 轴,3 个 C_4 轴与 4 个 C_3 轴构成了 24 个对称操作, $\{E, 6C_4, 3C_2, 6C_2', 8C_3\}$, 构成纯旋转群 O 群。 O 群的 C_4 轴对八面体构型来说,存在于两个对立顶点之间。6 个顶点就有 3 个 C_4 轴,连接两个平行的三角面的中心,则为 1 个 C_3 轴,共有 8 个三角面,就有 4 个 C_3 轴。对称性为 O 群的分子较少。

O_h 群:一个分子若已具有 O 群的对称元素(4 个 C_3 轴,3 个 C_4 轴),再有一个垂直于 C_4 轴的对称面 σ_h ,同理会存在 3 个 σ_h 对称面,有 C_4 轴与垂直于它的水平对称面,将产生一个对称心 i ,由此产生一系列的对称操作,共有 48 个: $\{E, 6C_4, 3C_2, 6C_2', 8C_3, i, 6S_4, 3\sigma_h, 6\sigma_v, 8S_6\}$ 这就形成了 O_h 群。

属于 O_h 群的分子有八面体构型的 SF_6 [图 3-26(a)]、 WF_6 、 $Mo(CO)_6$,立方体构型的 OsF_8 、立方烷 C_8H_8 [图 3-26(b)],还有一些金属簇合物对称性属 O_h 点群。例如, $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 、 $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ 这两个离子中,6 个金属原子形成八面体骨架,Cl 原子在三角面上配位或在棱桥位置与金属配位。

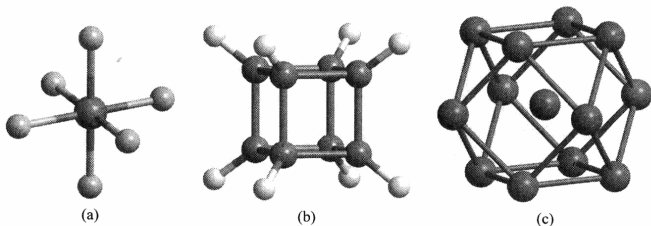


图 3-26 O_h 群的一些分子
(a) SF_6 ; (b) 立方烷 C_8H_8 ; (c) Rh_{13}

还有一种立方八面体构型的分子对称性也属 O_h 群。从一个立方体的八个顶

点各切去一个三角锥,即形成一个立方八面体(十四面体)。一些金属簇如 Rh_{13} [图 3-26(c)]就是这种构型,一个金属原子位于中心,周围 12 个原子等距离围绕它,这种构型 3 个 C_4 轴、4 个 C_3 轴都存在,还有 3 个 σ_h 对称面、6 个 σ_v 对称面、对称心 i 等,也有 48 个对称元素。

3. 二十面体群

正二十面体与正十二面体具有完全相同的对称操作(将正十二面体的每个正五边形的中心取为顶点,连接起来就形成三角面正二十面体;反之,从正二十面体每个三角形中心取一个顶点,连接起来就形成一个正十二面体)。

I 群:现以十二面体为例说明。连接十二面体两个平行五边形的中心,即是多面体的一个 C_5 对称轴,共有 12 个面,即有 6 个 C_5 轴,连接十二面体相距最远的两个顶点,则为 C_3 轴,共有 20 个顶点,故有 10 个 C_3 轴。经过一对棱的中点,可找到 1 个 C_2 轴,共有 30 条棱,所以有 15 个 C_2 轴。6 个 C_5 轴、10 个 C_3 轴、15 个 C_2 轴共同组成了 I 群的 60 个对称元素: $\{E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2\}$, I 群是一个 60 阶的纯旋转群。属于 I 群的分子很少。

I_h :在 I 群对称元素基础上增加一个对称心,即可再产生 60 个对称元素,形成 120 个对称元素的 I_h 点群: $\{E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma\}$ 。

现以 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [图 3-27(a)]分子为例说明:该分子为正二十面体构型,相隔最近的 2 个 B 原子间有一个 C_5 旋转轴,12 个原子共有 6 个 C_5 轴。

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ [图 3-27(b)]分子则是正十二面体结构。

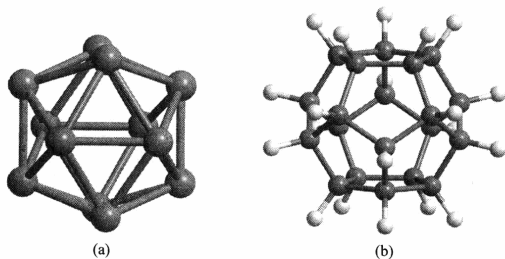


图 3-27 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (H 未画出)(a)和 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (b)

C_{60} 由 12 个五边形与 20 个六边形构成,也属 I_h 点群,其 5 次轴和 3 次轴分别如图 3-28(a)和(b)所示垂直于纸面。

3.2.10 分子点群的判别

以上我们介绍了各类点群的特征和例子,图 3-29 给出了各个点群的特征几何

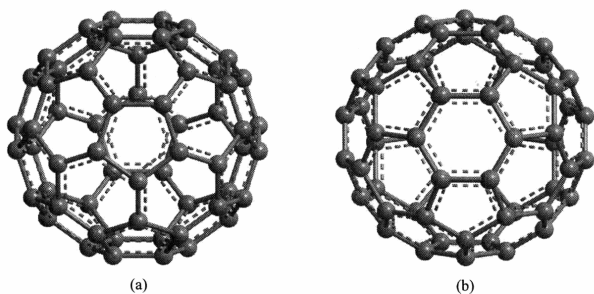
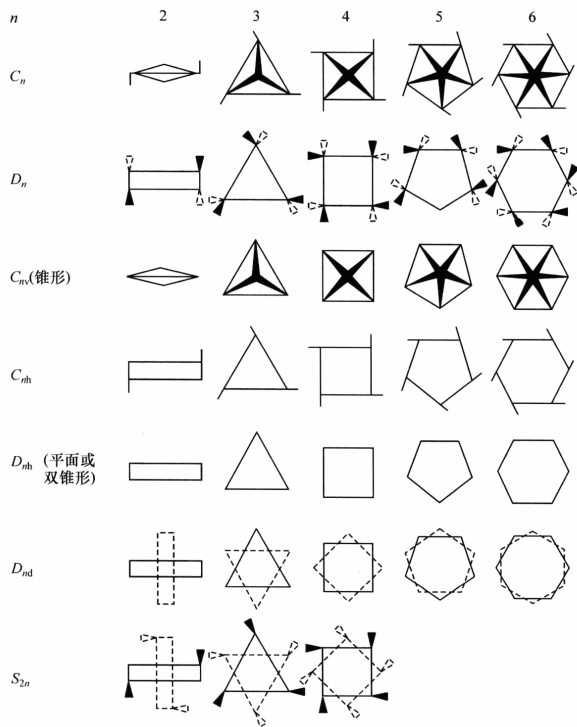
图 3-28 C_{60} 5 次轴俯视图(a)和 C_{60} 3 次轴俯视图(b)

图 3-29 点群特征几何图形

图形。这些图形既可帮助我们掌握该点群的对称元素,又可以帮助我们判别分子所属点群,只要分子具有相同的构型,就可确定分子所属点群。

在实际应用中更需要判别分子所属的点群。具体判别步骤如下:

(1) 判别是否属高阶群或线形分子(有无两个以上高次轴)。

① 若是高阶群,进一步判别有无 C_∞ 轴,有则为 I 群,无则为 O 或 T 群。

② 若是线形分子,进一步判别有无对称心,有则为 $D_{\infty h}$ 群,无则为 $C_{\infty v}$ 群。

(2) 判别是否属于中阶群(有无垂直主轴的2次轴)。

① 若是中阶群,进一步判别有无垂直主轴的水平对称面,有则为 D_{nh} 群,无则为 D_n 或 D_{nd} 群。

② 若无水平对称面,进一步判别有无平分水平 C_2 轴的垂直对称面,有则为 D_{nd} 群。

(3) 判别属于低阶群中的哪个点群(详见图 3-30)。

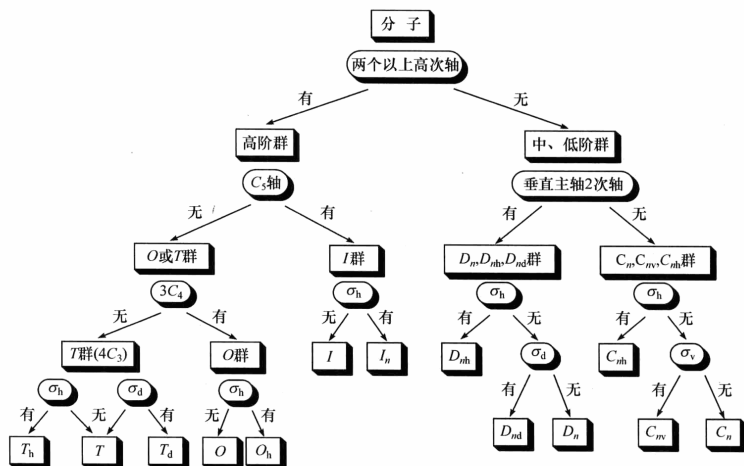


图 3-30 分子点群判别步骤

3.3 群的表示理论

3.3.1 可约表示与不可约表示

在对称点群中,每个对称元素对应一个对称操作,每个对称操作可用一个矩阵表示。这些非零矩阵的集合形成了这个群的一个表示。矩阵的阶为表示的维数,

群元素与矩阵不必一一对应,一个群元素可以用多个矩阵表示。例如, C_{3v} 点群有 6 个对称元素: $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$, 在 3 维空间可表示为

$$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = E \quad C_3^1: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = A \quad C_3^2: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = B$$

$$\sigma_v: \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C \quad \sigma_v': \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D \quad \sigma_v'': \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = F$$

通过相似变换(右乘一个非奇异矩阵 P , 左乘矩阵 P 的逆 P^{-1}), 可以得到另一组三维表示

$$P^{-1}AP = A' \quad P^{-1}BP = B' \quad \dots$$

可以证明 A', B', C', D', E', F' 也组成了 C_{3v} 群的一个三维表示。 C_{3v} 群的表示矩阵除了三维表示外, 也可以用一维或二维矩阵表示。

应用相似变换将一个 n 维矩阵转换成对角块的形式, 称为可约表示向不可约表示约化。

$$P^{-1} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} \end{pmatrix} P = \begin{pmatrix} \boxed{A_1} & & 0 \\ & \boxed{A_2} & \\ 0 & & \boxed{A_3} \end{pmatrix}$$

若用 Γ 表示可约表示, A_1, A_2, A_3 为不可约表示, \oplus 表示直和。

$$\Gamma = A_1 \oplus A_2 \oplus A_3$$

A_1, A_2, A_3 可以是一维、二维或多维不可约表示。

3.3.2 特征标表

在许多问题中, 用矩阵的迹(所有对角元的和)提供的信息已足够了, 无需整个矩阵。这使问题的处理简单许多。例如, 某群的表示矩阵 D 对应的对称操作为 \hat{R} , 则 $D(\hat{R})$ 的迹 χ 为该表示 $D(\hat{R})$ 的特征标。

对称群中两个对称元素 \hat{R} 和 \hat{S} 若属于同一类, 则可通过相似变换互相联系, 即

$$\hat{R} = T^{-1}\hat{S}T$$

它们的迹相等, 即同类对称操作的特征标相等(矩阵的迹在相似变换中保持不变)。

研究表明,不可约表示之间存在以下定理:

- (1) 一个群的不可约表示的数目等于该群中类的数目。
- (2) 一个群的所有不可约表示维数 l 的平方和等于该群的阶(h)。

$$l_1^2 + l_2^2 + \cdots = \sum_i l_i^2 = h \quad (3-1)$$

- (3) 同一不可约表示特征标平方和等于该群的群阶。

$$\chi_1^2(R_1) + \chi_2^2(R_2) + \chi_3^2(R_3) + \cdots = \sum_R \chi_i^2(R) = h \quad (3-2)$$

- (4) 两个不同的不可约表示 i, j 的特征标 $\chi_i(R)$ 和 $\chi_j(R)$ 的向量正交:

$$\sum_R \chi_i^*(R) \chi_j(R) = 0 \quad (3-3)$$

- (5) 一个给定表示(可约与不可约)属于同一对称操作矩阵的特征标恒等。

以上定理实际上是从广义正交定理引伸出来的,对于一组不可约表示矩阵, m 行 n 列矩阵元为 $\Gamma_i(R)_{mn}$, 则广义正交定理表述为

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (3-4)$$

这意味着不同表示矩阵的不同向量相互正交,同一表示的不同组矩阵元也相互正交,而 i 表示向量的长度平方等于 h/l_i 。

当可约表示向不可约表示约化时,第 i 个不可约表示在可约表示中出现的次数为 a_i , 则

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (3-5)$$

不可约表示标记的规定:

- (1) 一维不可约表示用 A 或 B 标记[根据该表示在主量子化轴作用下对称(特征标为 1)或反对称(特征标为 -1)而定]。

- (2) 二维不可约表示用 E 标记。

- (3) 三维不可约表示用 T 标记。

- (4) 若分子有对称中心,在反演操作下,不可约表示的特征标为正值则表示标记为 g , 特征标为负值表示标记为 u 。

- (5) 若有多个相同的不可约表示,还可用下标 1, 2, 3 来分辨。

这样,我们可写出对称点群的特征标表。例如, C_{3v} 群共有 6 个对称元素: $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ 。可分为 3 类 $\{E\}, \{2C_3\}, \{3\sigma_v\}$, 根据定理(1)可知 C_{3v} 群的不可约表示也有 3 个,再根据定理 2, 3 个不可约表示维数的平方和等于群阶 6, 即

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

则 3 个不可约表示只能是 2 个一维和 1 个二维的。每个群都会有一个一维全对称表示,第 1 个一维不可约表示是全对称的 A_1 表示(所有特征标均为 1),第 2 个一

维表示 A_2 根据定理(3)、定理(4),可定出它的特征标,即

$$\begin{cases} \chi_1^2(A_2) + 2 \times \chi_2^2(A_2) + 3 \times \chi_3^2(A_2) = 6 \\ 1 \times \chi_1(A_2) + 2 \times 1 \times \chi_2(A_2) + 3 \times 1 \times \chi_3(A_2) = 0 \end{cases}$$

$$\chi_1 = 1 \quad \chi_2 = 1 \quad \chi_3 = -1$$

同理可以写出二维 E 表示的特征标如下:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

3.3.3 应用

应用对称性,我们可以构造原子的杂化轨道、分子的对称性匹配轨道,研究配位场中轨道能级的分裂,分析分子振动。这是因为我们可将原子轨道或分子轨道构成分子所属点群不可约表示的基。

1. 投影算符

设有 l 个正交函数 $\varphi_1^i, \varphi_2^i, \dots, \varphi_l^i$ 的集合,组成群阶为 h 的第 i 个不可约表示(维数为 l_i)的基,对于群的任意算符 \hat{R} 作用在函数 φ_i^i 上,可表示为 φ_i^i 函数的线性组合,组合系数为 $\Gamma(R)_{ii}^i$

$$\hat{R}\varphi_i^i = \sum_s \varphi_s^i \Gamma(R)_{si}^i \quad (3-6)$$

式(3-6)左乘 $\sum_R [\Gamma(R)_{i'i'}^i]^*$, 根据广义正交定理

$$\sum_R [\Gamma(R)_{i'i'}^i]^* \hat{R}\varphi_i^i = \left(\frac{h}{l_i}\right) \varphi_i^i \delta_{i'i'} \quad (3-7)$$

引入符号

$$\hat{P}_{i'i'}^j = \frac{l_i}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{i'i'}^j]^* \hat{R} \quad (3-8)$$

$$\hat{P}_{i'i'}^j \varphi_i^j = \varphi_i^j \delta_{i'i'} \quad (3-9)$$

算符 $\hat{P}_{i'i'}^j$ 为投影算符,它可以应用于任意函数,而且只有函数含有 φ_i^j 时,结果才不为零。若 φ_i^j 是任意函数的分量, φ_i^j 是它的“投影”,其余被忽略,即

$$\hat{P}_{i'i'}^j \varphi_i^j = \varphi_i^j$$

它意味着 $\hat{P}_{i'i'}^j$ 把 φ_i^j 从任意函数 φ_i^j 中投影出来。

2. 环丙烯基的 π 轨道

C_3H_3 是最简单的含非定域 π 轨道的碳环, 现以它为例介绍用投影算符构造对称性匹配分子轨道。

(1) 根据 C_3H_3 对称性, 确定其属 D_{3h} 点群(为简化计算, 用其子群 D_3 处理)。

(2) 对照 D_3 群特征表, 写出 3 个 $p\pi$ 轨道构成的可约表示 Γ 。

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ	3	0	-1

(3) 根据式(3-5)将可约表示化为不可约表示的直和。

若 A_1, A_2, E 不可约在可约表示中出现的次数分别为 a_1, a_2, a_3 , 则

$$a_1 = \frac{1}{6} [1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times (-1) \times 1] = 0$$

$$a_2 = \frac{1}{6} [1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times (-1) \times (-1)] = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{6} [1 \times 3 \times 2 + 2 \times 0 \times (-1) + 3 \times (-1) \times 0] = 1$$

$$\Gamma = A_2 \oplus E$$

$p\pi$ 轨道的可约表示可约化为 A_2 和 E 不可约表示的直和。

(4) 用投影算符产生对称性匹配分子轨道(一般不归一)。

$$\hat{P}^{A_2} = \frac{1}{6} \sum_R \chi(R)^{A_2} \hat{R}$$

$$\begin{aligned} P^{A_2} \varphi_1 &\approx (1)\hat{E}\varphi_1 + (1)\hat{C}_3^1\varphi_1 + (1)\hat{C}_3^2\varphi_1 + (-1)\hat{C}_2\varphi_1 + (-1)\hat{C}_2'\varphi_1 + (-1)\hat{C}_2''\varphi_1 \\ &\approx \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \\ &\approx 2(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \end{aligned}$$

归一化后得

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$$

$$\begin{aligned} P^E \varphi_1 &\approx (2)\hat{E}\varphi_1 + (-1)\hat{C}_3^1\varphi_1 + (-1)\hat{C}_3^2\varphi_1 + (0)\hat{C}_2\varphi_1 + (0)\hat{C}_2'\varphi_1 + (0)\hat{C}_2''\varphi_1 \\ &\approx 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 \end{aligned}$$

归一化后得

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3)$$

第3个波函数可从正交归一化获得

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\varphi_2 - \varphi_3)$$

这样,我们用投影算符方法获得了环丙烯基的3个 π 分子轨道。

3.4 分子对称性与旋光性偶极矩

3.4.1 分子旋光性

许多化合物,特别是有机化合物具有旋光性。化合物是否具有旋光性与它的分子对称性密切相关。

1. 平面偏振光

普通的光是各种波长可见光的混合体,光波与光线前进方向成直角关系,单色光虽然具有单一波长,仍在无数交错的平面内振动。如果让一束光线通过冰晶石(Na_3AlF_6)制的棱镜,可使光线分解成原来光线强度一半的两束光线,一束遵循折射定律的平常光线,一束异于折射定律的非常光线,它们所含的光波是只在一个平面内振动的平面偏振光(图 3-31)。

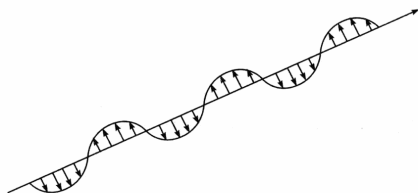


图 3-31 平面偏振光

2. 旋光仪与旋光性

旋光仪是一种简单仪器,由一个单色光源和两个棱镜组装而成,另有一装溶液的器皿和光电记录仪。可用其测定分子的旋光性。

有机化学已告诉我们,含不对称C原子的分子导致旋光异构现象,如乳酸、酒石酸、苹果酸等。这些化合物至少含有一个结合4个不同基团的不对称C原子。乳酸的不对称C原子与H、OH、 CH_3 、COOH 4个互不相同的基团结合[图 3-32(a)],它只能有两种异构体。

又如酒石酸[图 3-32(b)],分子中两个不对称碳原子都结合H、COOH、OH和

$\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 4 个不同的基团, 酒石酸的主体异构体只有 3 个, 两个具有旋光性的异构体分子不能相互重叠, 互呈对映体关系, 能组成一个外消旋体, 第三个异构体含有一个对称平面, 所以不具旋光性, 称为内消旋酒石酸。

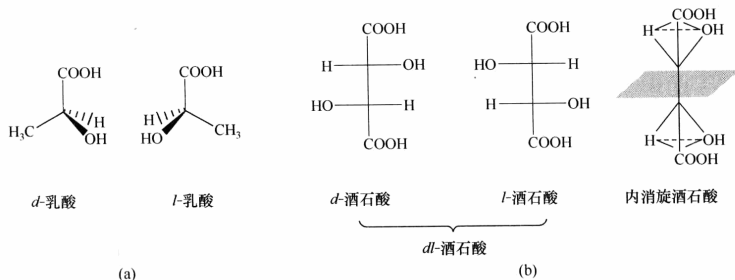


图 3-32 乳酸(a)和酒石酸(b)分子的左右旋构象

3. 旋光性与对称性

有机化学中常用有无不对称碳原子作为有无旋光性的标准, 这是一个简单实用但不够严密的标准。例如, 六螺旋分子[图 3-33(a)], 每个 C 原子的配位与苯环中 C 原子类同, 但整个分子 6 个苯环形成螺旋状, 故有旋光性。 $(\text{H}_3\text{CCHCONH})_2$ [图 3-33(b)] 分子有不对称 C 原子却没有旋光性。因此旋光性严格的定义为: 有 σ 平面、有对称心 i 、有 S_n 映转轴的分子没有旋光性, 没有 σ 、 i 、 S_n 的分子才有旋光性。

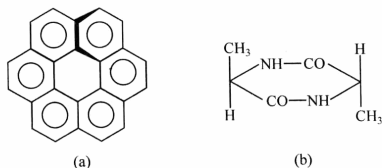


图 3-33 六螺旋分子(a)和 $(\text{H}_3\text{CCHCONH})_2$ 分子(b)

4. 手性分子与不对称合成

人工合成的手性分子, 两种对映体分子的数量是相等的, 因此是外消旋产品, 而天然动植物中的手性分子, 往往只有一种对映体出现。例如, 组成 α -蛋白质的 20 多种天然氨基酸, 除甘氨酸无旋光性外, 其他基本上是左旋的, 而组成核糖核酸

的糖,基本是右旋的,这是由于动植物中的手性分子是由生物酶的不对称催化作用产生的,在不对称环境中形成。酶是由蛋白质与核酸组成的巨大的手性分子,是不对称的催化剂,有强烈的选择性,由于酶的催化作用产生出不对称蛋白质和核酸,由不对称蛋白质和核酸又产生不对称酶,因此生命在不断地产生手性分子。近年来,不对称合成成为合成化学的热点,人们为了获得与天然纤维类似的人工纤维、与天然材料相仿的人工材料,都必须选择不对称合成。

3.4.2 分子偶极矩

1. 偶极矩

偶极矩是表示分子中电荷分布情况的物理量。分子由带正电的原子核和带负电的电子组成。对于中性分子,正、负电荷数量相等,整个分子是电中性的,但正、负电荷的中心可以重合,也可以不重合。正、负电荷中心不重合的分子称为极性分子,它有偶极矩。偶极矩是个矢量,我们规定其方向是由正电重心指向负电重心,偶极矩 μ 是正、负电重心间的距离 r 与电荷量 q 的乘积,即

$$\mu = qr$$

偶极矩的单位为库伦·米($\text{C} \cdot \text{m}$)。当一个电量($1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$)的正、负电荷相距 10^{-10}m ,则其偶极矩为

$$\mu = 1.6022 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$$

在静电制中,上述偶极矩为

$$\mu = 4.8 \times 10^{-18} \text{cm} \cdot \text{esu} = 4.8 \text{deb}$$

德拜(Debye)是偶极矩的另一种单位,两者之间的换算为

$$1 \text{deb} = 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

分子有无偶极矩与分子的对称性有密切关系,可根据分子的对称性,对分子的偶极矩做出简单而明确的判据:只有属于 C_n 和 C_{nv} ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$) 这两类点群的分子才具有偶极矩,而其他点群的分子偶极矩为 0。 $C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv C_s$, C_s 点群也包括在 C_{nv} 之中。

由于偶极矩是分子中正、负电中心的矢量和,因此具有对称中心的分子不可能有偶极矩,因为处在对称心上的矢量大小为 0。具有多个 C_n ($n>1$) 轴的分子,偶极矩也应为 0,因为一个矢量不可能同时与两个方向的轴相重合。只有 C_n 和 C_{nv} 点群,偶极矩矢量可和 C_n 轴重合,正、负电中心可分别处在轴的任意点上。具有镜面、对称性的分子仍可以有偶极矩,而镜面和二重转轴是等同的,所以不能说具有映转轴对称性的分子都没有偶极矩。

根据上述原理,可由分子的对称性推测分子有无偶极矩,也可由分子有无偶极矩以及偶极矩的大小了解分子结构的信息。

同核双原子分子没有偶极矩。异核双原子分子有偶极矩。其大小反映分子的极性,反映组成分子的两个原子间电负性的差异,也反映化学键的性质。表 3-3 中列出若干分子的偶极矩数据,其中 μ 、 r 都是实验测定数据。 μ/er 值小于 1,说明键的性质为极性共价键。Pauling 用 μ/er 值作为键的离子性判据,但有人认为还应考虑离子在其他离子电场作用下的变形因素,即诱导偶极矩的影响。

表 3-3 分子的偶极矩

分 子	$\mu/(10^{-30}\text{C}\cdot\text{m})$	$r/(10^{-10}\text{m})$	$er/(10^{-30}\text{C}\cdot\text{m})$	μ/er
CO	0.39	1.1283	18.08	0.02
HF	6.37	0.9168	14.69	0.43
HCl	3.50	1.2744	20.42	0.18
HBr	2.64	1.4145	22.66	0.12
HI	1.27	1.6090	25.78	0.05

2. 诱导偶极矩

以上介绍的是极性分子的永久偶极矩,它是分子固有的性质,与是否处于外加电场无关。没有电场时,由于大量分子热运动取向随机,平均偶极矩为 0。另一类正、负电荷中心重合的称为非极性分子。在电场作用下,非极性分子的正、负电荷中心也会变为不重合,即产生诱导偶极矩。当然,在电场作用下,极性分子也可产生诱导偶极矩。

电场中,分子产生诱导极化,它包括两个部分:一是电子极化,由电子与核产生相对位移引起;二是原子极化,由原子核间产生相对位移,即键长、键角变化引起的。

诱导极化又称形变极化,对于极性分子还有定向极化,极性分子在电场中永久偶极矩转到与电场方向反平行,由采取择优取向引起,诱导极化产生诱导偶极矩 μ_1 ,即

$$\mu_1 = \alpha_1 E$$

式中: E 为电场强度; α_1 为诱导极化率。

它是由电子在外电场下变形(这是主要的)和原子核在外场下变形引起的:

$$\alpha_1 = \alpha_E + \alpha_A$$

式中: α_E 为电子极化率; α_A 为原子极化率,单位为 $\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ 。

对于极性分子还要加上定向极化率

$$\alpha_0 = \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

式中: μ_0 为永久偶极矩; k 为 Boltzmann 常量; T 为热力学温度, 所以

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_0 = \alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu_0^2}{3kT}$$

3. 从偶极矩判断分子构型

多原子分子的偶极矩由分子中全部原子相互成键的性质以及它们的相对位置所决定。若不考虑键相互影响, 并认为每个键可以贡献它自己的偶极矩, 则分子的偶极矩可近似地由键的偶极矩(简称键矩)按矢量加和而得。

各种化学键的键矩可根据实验测定的偶极矩数值以及分子的几何构型进行推导计算得到。例如, H_2O 的 $\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $\angle\text{HOH} = 104.5^\circ$ 。如果认为 H_2O 分子的偶极矩为两个 $\text{H}-\text{O}$ 键键矩的矢量和, 则

$$\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 2\mu_{\text{H}-\text{O}} \cos(104.5^\circ/2)$$

这样可得 $\mu_{\text{H}-\text{O}} = 5.04 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

表 3-4 列出分子某些化学键的键矩。

表 3-4 分子某些化学键的键矩(单位: deb)

A—B	键 矩	A—B	键 矩	A—B	键 矩
H—C	0.4	C—C	0	C=C	0
H—N	1.31	C—N	0.22	C=N	0.9
H—O	1.51	C—O	0.74	C=O	2.3
H—S	0.68	C—S	0.9	C=S	2.6
H—Cl	1.08	C—F	1.41	N=O	2.0
H—Br	0.78	C—Cl	1.46	P=O	2.7
H—I	0.38	C—Br	1.38	S=O	3.0
H—P	0.36	N—O	0.3	P=S	3.09
H—As	-0.10	N—F	0.17		

偶极矩数据可帮助我们判断合成出的化合物或未知化合物的构型。例如, 合成一种氯甲苯, 可能有 3 种异构体: 邻位、间位、对位, 已知苯环上 $\text{C}-\text{Cl}$ 键矩为 $5.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $\text{C}-\text{CH}_3$ 键矩为 $-1.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$; 计算可得邻位、间位、对位氯甲苯的偶极矩分别为 $4.65 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $5.95 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $6.51 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。现从实验测得合成的氯甲苯偶极矩为 $4.15 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 故可推断该氯甲苯为邻位氯甲苯。在烷烃及其衍生物中, C 原子为正四面体构型, 根据对称关系可知 $\text{C}-\text{CH}_3$ 和 $\text{C}-\text{CH}$ 的偶极矩相等, 由此可推论: 烷烃的偶极矩接近 0, 同系物的

偶极矩大致相等。

由于键型的多样性,键矩及其矢量和规则仅在某些同系物中得到较好结果。分子中原子间的相互作用是很复杂的,同是CH键,C原子采用不同的杂化轨道,键矩就不完全相同。对于不相邻原子间的相互作用,如诱导效应、共轭效应、空间阻碍、分子内旋转等都会对分子的偶极矩发生影响,所以矢量加和规则只能获得近似的数值。

习 题 3

3.1 寻找下列生活用品中所含的对称元素:

剪刀、眼镜、铅笔(削过与未削)、书本、方桌

3.2 CO 和 CO₂ 都是直线形分子,试写出这两个分子各自的对称元素。

3.3 分别写出顺式和反式丁二烯分子的对称元素。

3.4 指出下列几何构型所含的对称元素,并确定其所属对称点群:

(1) 菱形 (2) 蝶形 (3) 三棱柱 (4) 四角锥 (5) 圆柱体 (6) 五棱台

3.5 H₂O 属 C_{2v} 点群,有 4 个对称元素: E、C₂、σ_v、σ'_v,试写出 C_{2v} 点群的乘法表。

3.6 BF₃ 为平面三角形分子,属 D_{3h} 点群,请写出其 12 个对称元素,并将其分为 6 类。

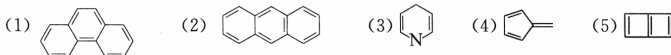
3.7 二氯乙烯属 C_{2h} 点群,有 4 个对称元素: E、C₂、σ_h、i,试造出 C_{2h} 点群的乘法表。

3.8 判断下列分子所属的点群: 苯、对二氯苯、间二氯苯、氯苯、萘。

3.9 指出下列分子中的对称元素及其所属点群:

SO₂ (V 形)、P₄ (四面体)、PCl₅ (三角双锥)、S₈ (船式)、S₈ (冠状)、Cl₂

3.10 指出下列有机分子所属的对称点群:



3.11 指出下列分子所属对称点群:

乙炔、乙烯、1,2-氯乙烯、1,3-氯乙烯、苯乙烯

3.12 从下列含氧酸根的几何构型推测其所属对称点群:

SO₄²⁻, SO₃²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₄⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻

3.13 对下列各点群加入或减少某些元素可得到什么群?

(1) C₃ + i (2) C₃ + σ_h (3) T + i (4) D_{3d} - i (5) D_{4h} - σ_h

3.14 试用对称操作的表示矩阵证明:

$$(1) c_2^1(z) \sigma_{xy} = i;$$

$$(2) c_2^1(x) c_2^1(y) = c_2^1(z);$$

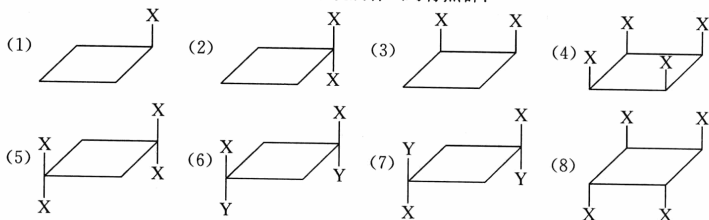
$$(3) \sigma_{yz} \sigma_{xz} = c_2^1(z)。$$

3.15 判断下列说法是否正确,并说明理由:

(1) 凡是八面体配合物一定属于 O_h 点群;

(2) 异核双原子分子一定没有对称中心;

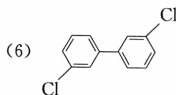
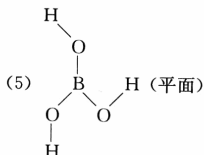
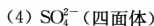
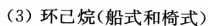
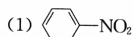
- (3) 凡是四面体构型分子一定属于 T_d 点群;
 (4) 在分子点群中,对称性最低的是 C_1 ,对称性最高的是 O_h 群。
- 3.16 CoCl_6^{3+} 是八面体构型的分子,假设两个配位为 F 原子取代,形成 CoCl_4F_2 分子,可能属于什么对称点群?
- 3.17 假定 CuCl_4^{2-} 对称性为 T_d ,当出现下列情况时,对称点群如何变化?
 (1) $\text{Cu}-\text{Cl}(1)$ 键缩短;
 (2) $\text{Cu}-\text{Cl}(1), \text{Cu}-\text{Cl}(2)$ 缩短同样长度;
 (3) $\text{Cu}-\text{Cl}(1), \text{Cu}-\text{Cl}(2)$ 缩短不同长度;
 (4) $\text{Cl}(1)-\text{Cl}(2), \text{Cl}(3)-\text{Cl}(4)$ 间距同样缩短。
- 3.18 环丁烷具有 D_{4h} 对称, X 或 Y 取代的环丁烷属什么对称点群?

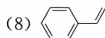



- 3.19 找出下列分子对称性最高的点群及其可能的子群:
 (1) C_{60} (2) 二茂铁(交错型) (3) 甲烷
- 3.20 根据偶极矩数据,推测分子立体构型及其点群:
 (1) $\text{C}_3\text{O}_2 (\mu=0)$ (2) $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H} (\mu=6.9 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$
 (3) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 (\mu=6.14 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$ (4) $\text{F}_2\text{O} (\mu=0.9 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$
 (5) $\text{N} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{N} (\mu=0)$
- 3.21 请判断下列点群有无偶极矩、旋光性:

	C_i	C_{nv}	D_n	D_{nd}	T_d
偶极矩					
旋光性					

- 3.22 指出下列分子所属的点群,并判断其有无偶极矩、旋光性。



(7) XeOF_4 (四方锥)

- 3.23 已知 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 偶极矩分别为 1.55deb 和 3.95deb, 计算下列化合物的偶极矩:
- (1) 邻二氯苯 (2) 间二硝基苯 (3) 对硝基氯苯 (4) 间硝基氯苯 (5) 三硝基苯
- 3.24 已知立方烷 C_8H_8 为立方体构型, 若 2 个 H, 3 个 H 分别为 Cl 取代:
- (1) 列出可形成的 $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3$ 可能的构型与所属的点群;
- (2) 判别这些构型有无偶极矩、旋光性。
- 3.25 由下列分子的偶极矩数据, 推测分子的立体构型及所属的点群:
- (1) $\text{CS}_2, \mu=0$ (2) $\text{SO}_2, \mu=1.62\text{deb}$
- (3) $\text{PCl}_5, \mu=0$ (4) $\text{N}_2\text{O}, \mu=0.166\text{deb}$
- (5) $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2, \mu=0$ (6) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2, \mu=1.84\text{deb}$
- 3.26 将分子或离子按下类条件归类:
- $\text{CH}_3\text{CH}_3, \text{NO}_3^+, (\text{NH}_2)_2\text{CO}, \text{C}_{60}, \text{丁二烯}, \text{B}(\text{OH})_3, \text{CH}_4, \text{乳酸}$
- (1) 既有极性又有旋光性;
- (2) 既无极性又无旋光性;
- (3) 无极性但有旋光性;
- (4) 有极性但无旋光性。
- 3.27 甲醚 $\angle\text{COC}$ 为 110° , 偶极矩为 $4.31 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$, 环氧乙烷 $\angle\text{COC}$ 为 61° , 求其偶极矩。
- 3.28 甲苯偶极矩为 0.4deb, 估算二甲苯三种异构体的偶极矩。
- 3.29 若环丁二烯对称性为 D_{2h} , 试用其子群 C_4 投影算符构造 π 分子轨道。
- 3.30 五个 d 轨道在 O 群对称操作作用下产生的可约表示为 $\Gamma = 5(E), -1(C_4), 1(C_2), -1(C_3), 1(C_2)$, 证明可分解为 $E + T_2$ 不可约表示的直和, 即 d 轨道在八面体场中分裂为 e 和 t_2 两个能级。
- 3.31 对 D_6 点群求出各表示的直积, 并确定组成它们的不可约表示。
- $$A_1 \times A_2, A_1 \times B_1, B_1 \times B_2, E_1 \times E_2$$
- 3.32  分子属 D_{2h} 点群, 试写出 π 电子组成的可约表示, 并将其化成不可约表示的直和。

参 考 文 献

- 曹阳. 1980. 量子化学引论. 北京: 人民教育出版社
- 江元生. 1997. 结构化学. 北京: 高等教育出版社
- 徐光宪, 黎乐民. 1999. 量子化学(上册). 北京: 科学出版社
- Atkins P W. 2002. Physical Chemistry. 7th ed. London: Oxford University Press
- Cotton F A. 1975. 群论在化学中的应用. 刘春万等译. 北京: 科学出版社
- Ladd M F C. 1998. Introduction to physical chemistry. 3rd ed. London: Cambridge University Press
- Ludwig W, Falter C. 1996. Group Theory Applied to Physical Problems. Berlin: Springer-Verlag

第 4 章 双原子分子

两个原子相互靠近,它们之间存在什么样的作用力?多个原子按什么结构排列,才能形成稳定的分子?这是化学键理论讨论的主要问题。两个原子相距较长距离时,它们倾向于相互吸引,而在短距离内它们会相互排斥。某一对原子间相互吸引力很弱,而另一对原子间吸引力强到足以形成稳定分子。为什么有这么大的差别?这正是本章要讨论的内容。

4.1 化学键理论简介

4.1.1 原子间相互作用力

原子是由带电粒子组成的,我们推测原子间相互作用力大多是静电相互作用。主要取决于两个方面:一是原子的带电状态(中性原子或离子);二是原子的电子结构,按原子最外价电子层全满状态(闭壳层)或未满状态(开壳层)来分类。

闭壳层包括中性原子,如稀有气体 He、Ne、Kr 等及具有稀有气体闭壳层结构的离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 等。开壳层则包括大多数中性原子,如 H、Na、Mg、C、F 等。显然,闭壳层原子(或离子)与开壳层原子之间的相互作用很不相同。

原子间相互作用大致可分为以下几类:

(1) 两个闭壳层的中性原子(如 He—He),它们之间是 van der Waals 引力作用。

(2) 两个开壳层的中性原子,如 H—H,它们之间共用电子对结合,称为共价键。

(3) 一个闭壳层的正离子与一个闭壳层的负离子,如 $\text{Na}^+—\text{Cl}^-$,它们之间是静电相互作用,称为离子键。

(4) 一个开壳层离子(一般是正离子)与多个闭壳层离子(或分子),如过渡金属配合物 $\text{M}^{n+}(\text{X}^-)_m$,它们之间形成配位键(属共价键范围)。

(5) 许多金属原子聚集在一起,最外层价电子脱离核的束缚,在整个金属固体内运动——金属键。

讨论这些成键原理的理论称为化学键理论。

4.1.2 化学键理论

典型的化学键可归纳为三种:共价键、离子键和金属键。广义的化学键还包括

分子间的相互作用——van der Waals 力。气态分子中的化学键主要是共价键。离子键和金属键分别存在于离子化合物与块状金属中。分子间和分子内部有时还形成氢键,其强弱介于共价键和 van der Waals 力之间。

研究化学键的理论方法,从 20 世纪初发展至今已形成三大流派:分子轨道(molecular orbital, MO)理论、价键(valence bond, VB)理论和密度泛函理论(density functional theory, DFT)。

1. 分子轨道理论

20 世纪 30 年代初,由 Hund、Mulliken、Lennard-Jones 开创了分子轨道理论,Slater、Hückel、Pople 等发展至今。该方法的分子轨道具有较普遍的数学形式,较易程序化。60 年代以来,随着计算机的发展,该方法得到了很大的发展。例如,Pople 等研制的 Gaussian 从头算程序,已成为当今研究化学键理论的主流方法,以后我们将主要介绍该方法。

分子轨道理论要点:

(1) 分子轨道采用原子轨道线性组合,如 CH_4 分子,C 原子有 1s、2s、2p 等 5 个轨道,加上 4 个 H 原子 1s 轨道,共有 9 个原子轨道,可组合成 9 个分子轨道。分子轨道的表达式如下:

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

式中: Ψ 为分子轨道; φ 为原子轨道。

(2) 分子中每个电子看成是在核与其他电子组成的平均势场中运动,每个电子在整个分子中运动——称为单电子近似。

(3) 分子轨道按能级高低排列,电子从低至高两两自旋反平行填入分子轨道。

2. 价键理论

价键理论是 20 世纪 30 年代由 Heitler-London 创立、Pauling、Slater 等发展的化学键理论。价键理论很重视化学图像。

价键波函数采用可能形成化学键的大量共价结构和少量离子结构形成键函数,通过变分计算得到状态波函数和能量。例如,苯分子的 π 电子可形成如图 4-1 所示的多种共振结构。



图 4-1 苯分子的多种共振结构图

这是描述电子空间轨道运动的键函数,还有描述电子自旋运动的键函数。从

这些结构的键函数出发,通过各种近似计算,可得到体系的分子轨道与能级。键函数形式因不同分子而异,很难用一个统一的公式表示,因此给价键理论的程序化带来很大的困难。20 世纪 30 年代,化学家都倾向用价键理论来解释分子结构,但到了 50 年代,价键理论发展缓慢;到了 80 年代,又有人对价键理论方法进行改进,张乾二教授的课题组也在价键方法程序化方面取得了突破性的进展。

3. 密度泛函理论

密度泛函理论是 1964 年由 Kohn 等提出, Ellis、Lee-Yang-Parr、Becke 等发展, 20 世纪 90 年代推广的一种化学键理论。在密度泛函理论中,用电荷密度函数代替单电子波函数描述体系的状态,在解 Schrödinger 方程时,用统计方法代替交换积分计算,因而有计算时间短、精度高的优点,特别适用重原子、多原子体系。

4.1.3 结构与性质的关系

原子通过化学键结合成分子,分子是物质中独立地、相对稳定地存在并保持其特性的最小颗粒,是参与化学反应的基本单元。原子相互吸引、相互排斥,以一定的次序和方式结合成分子。物质的化学性质主要取决于分子的性质,而分子的性质主要由分子的结构决定,因此探索分子内部的结构、了解结构和性能的关系就成了结构化学的重要任务。

4.2 变分法与 H_2^+ 分子结构

4.2.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质

H_2^+ 在化学上虽不稳定,很容易从周围获得一个电子变为氢分子,但已通过实验证明它的存在,并已测定出它的键长为 106pm,键解离能为 $255.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正如单电子的氢原子作为讨论多电子原子结构的出发点一样,单电子的 H_2^+ 可为讨论多电子的双原子分子结构提供许多有用的概念。

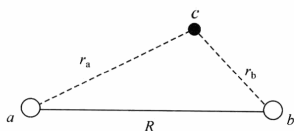


图 4-2 H_2^+ 的坐标

H_2^+ 是一个包含两个原子核和一个电子的体系,其坐标如图 4-2 所示,图中 r_a 和 r_b 分别代表电子与两个核的距离, R 代表两个核之间的距离。

H_2^+ 的 Schrödinger 方程用原子单位表示,可写为

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right) \Psi = E \Psi \quad (4-1)$$

式中: Ψ 和 E 分别为 H_2^+ 的波函数和能量。式(4-1)中, 左边括号中第一项代表电子动能算符, 第二项和第三项代表电子与核作用的吸引能, 第四项代表两个原子核的静电排斥能。由于电子质量比原子核质量小很多, 电子运动速度比核快得多, 电子绕核运动时, 核可以近似看成不动。式(4-1)中不含核的动能项, 电子处在固定的核势场中运动, 此即玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似。因而, 解得的波函数只反映电子的运动状态。改变 R 值可得一系列波函数和相应的能级。与电子能量最低值相对应的 R 就是平衡核间距 R_e 。

4.2.2 变分法解 Schrödinger 方程

1. 变分法简介

变分法是解 Schrödinger 方程的一种近似方法, 它基于下列原理: 对任何一个品优函数 ψ , 用体系的 \hat{H} 算符求得能量平均值, 将大于或略大于体系基态的能量(E_0), 即

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad (4-2)$$

据此原理, 利用求极值的方法调节参数, 找出能量最低时对应的波函数, 即为和体系相近似的波函数。式(4-2)可证明如下:

设 $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ 组成一个正交、归一化的函数集合, 其能量依次增加, $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$, 由此可得

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$$

将式(4-2)中的 ψ 按照体系 \hat{H} 的本征函数 φ_i 展开

$$\psi = a_0\varphi_0 + a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots = \sum_i a_i\varphi_i \quad (4-3)$$

利用 φ_i 的正交归一性, 可得平均能量

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \sum a_i^* a_i E_i \quad (4-4)$$

因 $a_i^* a_i$ 恒为正值

$$\sum_i a_i^* a_i = 1 \quad \text{又} \quad 0 < a_i^* a_i \leq 1$$

故得

$$\langle E \rangle - E_0 = \sum_i a_i^* a_i E_i - E_0 \geq 0 \quad (4-5)$$

所以

$$E \geq E_0$$

为了获得更好的近似值, 一种方法是增加变分的参量, 即线性变分法。该法选

择一个品优的线性变分函数

$$\psi = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + \cdots + c_n x_n$$

其中 x_1, x_2, \cdots, x_n 为线性无关函数, c_1, c_2, \cdots, c_n 为待定参数。

令能量矩阵元 $H_{nn'} = \int x_n \hat{H} x_{n'} d\tau$, 重叠矩阵元 $S_{nn'} = \int x_n x_{n'} d\tau$, 则

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_{n,n'} c_n c_{n'} H_{nn'}}{\sum_{n,n'} c_n c_{n'} S_{nn'}} \quad (4-6)$$

为了寻找能量极小, 对式(4-6)中 c_k 取偏微商 $\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 (k=1, 2, \cdots, n)$, 获得方程组

$$\sum_n c_n (H_{nk} - S_{nk} E) = 0 \quad (4-7)$$

这是一个含 n 个变量 c_1, c_2, \cdots, c_n 的线性方程组, 要使方程组有非零解, 则系数行列式必须为零, 即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \cdots \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \cdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & \cdots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-8)$$

求出的解 E 是能量的上限。 $E \geq E_0$, 将该值代入式(4-7)求解 c_n , 可得到体系的变分波函数 ψ 。

2. 变分法解 H_2^+

H_2^+ 体系当电子运动到核 a 附近区域时, 分子轨道 ψ 很像原子轨道 φ_a ; 同样, 当电子运动到核 b 附近区域时, 分子轨道近似于 φ_b 。根据态叠加原理, 分子轨道可用原子轨道的线性组合表示

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \quad (4-9)$$

作为 H_2^+ 的变分函数, 式(4-7)中 c_a 和 c_b 为待定参数, 而

$$\varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\gamma_a} \quad \varphi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\gamma_b}$$

将 ψ 代入 $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$ 中, 得

$$E(c_a, c_b) = \frac{\int (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b)^* \hat{H} (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau}{\int (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b)^2 d\tau} \quad (4-10)$$

由于 H_2^+ 的两个核是等同的, 而 φ_a 和 φ_b 又都是归一化函数, 展开式(4-10)并令

$$\text{库仑积分} \quad H_{aa} = \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_a d\tau = H_{bb} = \int \varphi_b^* \hat{H} \varphi_b d\tau$$

$$\text{交换积分} \quad H_{ab} = \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_b d\tau = H_{ba} = \int \varphi_b^* \hat{H} \varphi_a d\tau$$

$$\text{重叠积分} \quad S_{aa} = \int \varphi_a^* \varphi_a d\tau = S_{bb} = \int \varphi_b^* \varphi_b d\tau = 1$$

$$S_{ab} = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau = S_{ba} = \int \varphi_b^* \varphi_a d\tau \quad (4-11)$$

式(4-10)化简得

$$E(c_a, c_b) = \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}} = \frac{Y}{Z} \quad (4-12)$$

对 c_a 和 c_b 偏微商求极值, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_a} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Y}{\partial c_a} - \frac{Y}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial c_a} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_b} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial Y}{\partial c_b} - \frac{Y}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial c_b} = 0 \end{aligned} \quad (4-13)$$

式(4-13)乘以 Z , 并将 $\frac{Y}{Z} = E$ 代入, 得

$$\frac{\partial Y}{\partial c_a} - E \frac{\partial Z}{\partial c_a} = 0 \quad \frac{\partial Y}{\partial c_b} - E \frac{\partial Z}{\partial c_b} = 0 \quad (4-14)$$

将 Y, Z 值代入式(4-14)并化简, 可得久期方程, 即

$$\begin{aligned} c_a (H_{aa} - E) + c_b (H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_a (H_{ab} - ES_{ab}) + c_b (H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \quad (4-15)$$

为了使 c_a 和 c_b 有不完全为零的解, 可得久期行列式

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-16)$$

解此行列式, 得 E 的两个解, 即

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (4-17)$$

将 E_1 值代入式(4-15)的 E , 得 $c_a = c_b$, 相应的波函数为

$$\psi_1 = c_a (\varphi_a + \varphi_b)$$

将 E_2 值代入式(4-15)的 E , 得 $c_a = -c_b$, 相应的波函数为

$$\psi_2 = c'_a (\varphi_a - \varphi_b)$$

通过波函数归一化条件, 可求得

$$c_a = (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}} \quad c'_a = (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}$$

4.2.3 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的物理意义

通常把能量矩阵元(对角项) H_{aa} 和 H_{bb} 称为库仑积分。根据 \hat{H} 算符表达式,可得

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_a d\tau \\ &= \int \varphi_a^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \varphi_a d\tau \\ &= \int \varphi_a^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \varphi_a d\tau + \frac{1}{R} \int \varphi_a^* \varphi_a d\tau - \int \varphi_a^* \frac{1}{r_b} \varphi_a d\tau \\ &= E_H + \frac{1}{R} - \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau \\ &= E_H + J \end{aligned} \quad (4-18)$$

E_H 代表基态氢原子的能量

$$J = \frac{1}{R} - \int \frac{1}{r_b} \varphi_a^2 d\tau \quad (4-19)$$

式(4-19)第二项表示电子处在 φ_a 轨道时受到核 b 作用的平均吸引能,由于 φ_a 为球形对称,这时平均值近似等于电子在 a 核处受到的 b 核吸引能,其绝对值与核排斥能 $1/R$ 相近,而符号相反,几乎可以抵消。据计算,在 H_2^+ 平衡距离时, J 值只是 E_H 的5.5%,所以 $H_{aa} \approx E_H$ 。

能量矩阵元(非对角) H_{ab} 和 H_{ba} 称为交换积分或 β 积分。 β 积分与 φ_a 和 φ_b 的重叠程度有关,因而是与核间距 R 有关的函数,即

$$H_{ab} = E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b d\tau = E_H S_{ab} + K \quad (4-20)$$

$$K = \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b d\tau \quad (4-21)$$

K 为负值, S_{ab} 为正值, $E_H = -13.6\text{eV}$,就使 H_{ab} 为负值。所以,当两个原子接近成键时,体系能量降低, H_{ab} 起重大的作用。

S_{ab} 称为重叠积分或简称 S 积分,即

$$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau$$

它与核间距 R 有关:当 $R=0$ 时, $S_{ab}=1$;当 $R=\infty$ 时, $S_{ab} \rightarrow 0$; R 为其他值时, S_{ab} 的数值可通过具体计算得到。

将上述关系代入,可得

$$E_1 = E_H + \frac{J+K}{1+S} \quad E_2 = E_H + \frac{J-K}{1-S} \quad (4-22)$$

图4-3绘出 H_2^+ 能量随核间距变化的曲线,两实线为计算获得,虚线为实验测