

目 录

第一章 量子力学基础

1.1 从经典力学到早期量子论	2
1.1.1 黑体辐射与能量量子化	2
1.1.2 光电效应与光量子化	4
1.1.3 原子光谱与轨道角动量量子化	6
1.2 量子力学的建立	8
1.2.1 实物粒子的波粒二象性	8
1.2.2 Schrödinger 方程	10
1.2.3 波函数的概率解释	12
1.2.4 不确定原理	13
1.2.5 量子力学公设	17
1.3 阱中粒子的量子特征	23
1.3.1 一维无限深势阱中的粒子	23
1.3.2 三维无限深势阱中的粒子	28

第二章 原子结构

2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	34
2.1.1 Schrödinger 方程的建立	34
2.1.2 坐标变换与变量分离	34
2.1.3 方程的求解	37
2.2 原子轨道和电子云的图形表示	39
2.2.1 作图对象与作图方法	39
2.2.2 原子轨道和电子云的等值面图	44
2.2.3 径向部分和角度部分的对画图	45
2.2.4 原子轨道的字称	48
2.3 量子数与可测物理量	49

2.3.1	算符与可测物理量	49
2.3.2	角动量的空间量子化	51
2.4	多电子原子的结构	53
2.4.1	多电子原子 Schrödinger 方程的近似求解	53
2.4.2	构造原理与 Slater 行列式	55
2.5	原子光谱项	58
2.5.1	组态与状态	58
2.5.2	$L-S$ 矢量耦合模型	58
2.5.3	原子光谱项和光谱支项的求法	59
2.5.4	基谱项的确定: Hund 规则	62
2.5.5	跃迁选律	63

第三章 双原子分子结构与化学键理论

3.1	分子轨道理论(MO)	68
3.1.1	H_2^+ 的 Schrödinger 方程与 B. O. 近似	69
3.1.2	变分原理及其证明	70
3.1.3	H_2^+ 的 Schrödinger 方程的变分求解	72
3.1.4	共价键的本质	78
3.1.5	分子轨道理论要点	80
3.1.6	分子轨道的类型	83
3.1.7	双原子分子的轨道能级与电子组态	84
3.2	价键理论(VB)	90
3.2.1	H_2 的 Schrödinger 方程的变分求解	90
3.2.2	电子配对法的量子力学基础	92
3.2.3	原子轨道的杂化	94
3.3	双原子分子的光谱项	97
3.3.1	非等价组态的谱项	98
3.3.2	等价组态的谱项	99

第四章 分子对称性与群论初步

4.1	对称性概念	104
4.2	分子的对称操作与对称元素	108
4.3	分子点群	110
4.4	分子对称性与偶极矩、旋光性的关系	118
4.4.1	分子对称性与偶极矩	118

4.4.2	分子的对称性与旋光性	119
4.5	群的表示与应用初步	126
4.5.1	群的概念	127
4.5.2	相似变换与共轭类	128
4.5.3	群的表示与特征标	128
4.5.4	群论在化学中的应用实例	133

第五章 多原子分子的结构与性质

5.1	非金属单质的结构化学:8-N 法则	140
5.2	非共轭多原子分子构型与 VSEPR 规则	145
5.3	共轭分子与 SHMO 法	148
5.3.1	丁二烯离域大 π 键的 SHMO 处理	148
5.3.2	直链和单环共轭体系本征值的图解法	156
5.4	饱和分子的非定域轨道与定域轨道	157
5.5	缺电子分子的结构	162
5.5.1	缺电子原子化合物的 3 种类型	162
5.5.2	硼烷中的多中心键	163
5.5.3	金属烷基化合物中的多中心键	170
5.6	分子轨道对称性守恒原理	171
5.6.1	前线轨道理论	172
5.6.2	相关图理论	178
5.7	一些新型多原子分子	181
5.7.1	固体碳的新形态——球烯	181
5.7.2	新型主体分子——杯芳烃类化合物	184
5.7.3	具有分形结构的树状大分子	185

第六章 晶体的点阵结构与 X 射线衍射法

6.1	晶体的性质与结构特征	192
6.2	现代科技中的晶体材料	194
6.3	晶体的周期性结构与点阵	198
6.3.1	结构基元与点阵	198
6.3.2	点阵单位(格子)	204
6.3.3	晶体结构的代数表示——平移群	206
6.3.4	晶胞	206
6.4	晶体结构的对称性	208

6.4.1	晶体对称性的两个定理	208
6.4.2	晶体的宏观对称元素	209
6.4.3	晶体的微观对称元素	210
6.4.4	7 种晶系	212
6.4.5	空间点阵型式:14 种 Bravais 格子	212
6.4.6	32 个晶体学点群	215
6.4.7	空间群	218
6.5	点阵点、直线点阵和平面点阵的指标	219
6.6	X 射线衍射法	221
6.6.1	X 射线的产生及晶体对 X 射线的衍射	221
6.6.2	衍射方向与晶胞参数	222
6.6.3	衍射强度与晶胞中原子的分布	227
6.6.4	多晶粉末衍射	231

第七章 金属晶体与离子晶体的结构

7.1	金属能带理论	240
7.2	金属单质的晶体结构	242
7.2.1	等径圆球最密堆积与 A_1, A_3 型结构	243
7.2.2	最密堆积结构中的空隙类型	249
7.2.3	非最密堆积结构	251
7.2.4	空间利用率	251
7.2.5	小结:金属单质晶体几种典型的结构	253
7.3	离子键与晶格能	254
7.3.1	离子晶体与离子键	254
7.3.2	晶格能	255
7.4	离子晶体的一些典型结构	259
7.4.1	离子半径	259
7.4.2	离子半径比与配位数的关系	259
7.4.3	离子堆积与晶体结构	262
7.4.4	二元离子晶体的结晶化学规律	269
7.4.5	多元离子晶体的结晶化学规律:Pauling 规则	270
7.5	离子极化	281

第八章 新型材料的结构简介

8.1	新型合金材料	288
-----	--------------	-----

8.1.1	储氢合金	288
8.1.2	形状记忆合金	290
8.2	非晶态材料	292
8.2.1	非晶态固体及其结构特征	292
8.2.2	非晶态合金	293
8.2.3	非晶态半导体	294
8.3	准晶态材料	298
8.4	高温超导材料	304
8.5	纳米材料	309
8.5.1	纳米材料	309
8.5.2	纳米材料的基本物理效应	310
8.5.3	碳纳米管的结构	311
8.5.4	扫描探针显微技术	314
8.5.5	纳米材料的应用	317

第九章 结构分析原理

9.1	分子中的量子化能级	322
9.2	分子光谱	323
9.2.1	转动光谱	324
9.2.2	振动光谱	330
9.2.3	电子光谱	340
9.3	核磁共振谱	343
9.3.1	核自旋磁矩的量子化	344
9.3.2	核磁能级与核磁共振	345
9.3.3	化学位移	347
9.3.4	自旋耦合与自旋分裂	350
9.3.5	一级谱的简单规律性	352
9.4	电子能谱	354
9.4.1	基本原理	354
9.4.2	仪器	354
9.4.3	紫外光电子能谱(UPS)	355
9.4.4	Franck-Condon 原理	357
9.4.5	X 射线光电子能谱(XPS)	359
9.4.6	Auger 能谱(AES)	361

第十章 结构信息的采掘与 QSAR

10.1	如何采掘结构与物性数据	366
10.1.1	QSAR 中常用的结构参数	367
10.1.2	结构参数的理论计算方法	370
10.1.3	Internet 上的结构化学信息资源	371
10.2	QSAR 研究简介	376
10.2.1	多元线性回归(MLR)	376
10.2.2	模式识别方法	377
10.2.3	人工神经网络(ANN)	385
10.2.4	3D-QSAR 研究简介	390
附录	394
参考文献	404

第一章 量子力学基础

Chapter 1 Introduction to Quantum Mechanics



结构化学是研究原子、分子、固体的微观结构、运动规律,以及结构与性能关系的科学。

微观物体运动遵循的规律——量子力学,被称为 20 世纪三大科学发现(相对论、量子力学、DNA 双螺旋结构)之一。一百多年前量子概念的诞生、后续的发展及其产生的革命性巨变,是一场激动人心又发人深省的史话。

量子力学是结构化学的理论基础,开篇就会遇到。量子力学不但具有难以回避的、高度抽象的数学结构,而且具有极其深刻的哲学意义,以至于量子力学的一些说法显得有悖常理,难怪量子力学创始人之一、丹麦物理学家 N. Bohr 说:“任何能思考量子力学而又没有被搞得头晕目眩的人都没有真正理解量子力学”。对于缺少足够数理基础的非物理专业学生来说,初次学习结构化学,往往把量子力学基础看成是难以逾越的“势垒”。

在这部教材中,我们试图向学生表明:量子力学是结构化学的理论基础,但不是结构化学的主要内容。至少在基础课水平上,重点是利用量子力学引出新概念(如原子轨道、分子轨道、电子云、能级、跃迁选律等),从微观角度对化学问题作出理论解释和预测,而暂时不必深入可能迷路的数学丛林。为此,本章基本是采取“史话”方式,从量子力学发展史上具有里程碑意义的一些故事开始,逐步引出量子力学基本原理。当然,量子力学源远流长,“剧情”起伏跌宕,这种讲授法也未必总是合适。如果读者数理基础较好,不妨直接进入量子力学公设,反正这种认识上的“跃迁”迟早总得发生,不可能平稳过渡。不过对多数非物理专业的学生,采取“史话”方式讲授,难度的“势垒”可能会降低一点,而且可以从中受到一些科学方法论的启迪。

那么,就让我们进入“剧场”吧……

1.1 从经典力学到早期量子论

1687 年, I. Newton 的巨著《自然哲学的数学原理》在伦敦出版,成为经典力学的奠基之作。在以后的年代里, J. L. Lagrange 创立分析力学; A. M. Ampere, W. E. Weber, J. C. Maxwell 等人创立电动力学; L. Boltzmann, J. W. Gibbs 等人创立统计力学;……。到 19 世纪 80 年代,经典物理学大厦基本建成,它在一系列问题上取得了令人目眩的辉煌成就。

但经典物理学对几个问题始终不能给予解释,其中之一就是著名的黑体辐射问题。此外还有光电效应、原子光谱和原子结构等问题。

1.1.1 黑体辐射与能量量子化

黑体是指能将入射的任何频率的电磁波都全部吸收的理想物体。黑体

受热以电磁波形式向外辐射能量称为黑体辐射。

黑体辐射能量密度与波长的关系是 19 世纪末物理学家关心的重要问题之一,但经典物理学在此遭遇了严重困难:Wien 公式只适用于短波部分;由能量均分定理导出的 Rayleigh-Jeans 公式则只适用于长波部分,在短波部分引出了“紫外灾变”,即波长变短时能量趋于无穷大,而不像实验结果那样趋于零(见图 1-1)。

1900 年 10 月 19 日,Max Planck 凭经验得到一个能够成功描述整个实验曲线(图 1-1)的公式。同年 12 月 14 日,他从理论上导出了这一公式。但为了做到这一点,他不得不引入一个“离经叛道”的假设:黑体吸收或发射辐射的能量必须是不连续的,即量子化的。这与经典物理连续、平滑的概念格格不入。辐射能量的最小单元为 $h\nu$, ν 是振子的频率, h 就是著名的 Planck 常数,其最新数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。这一重要事件后来被认为是量子革命的开端。Planck 为此获 1918 年诺贝尔物理学奖。

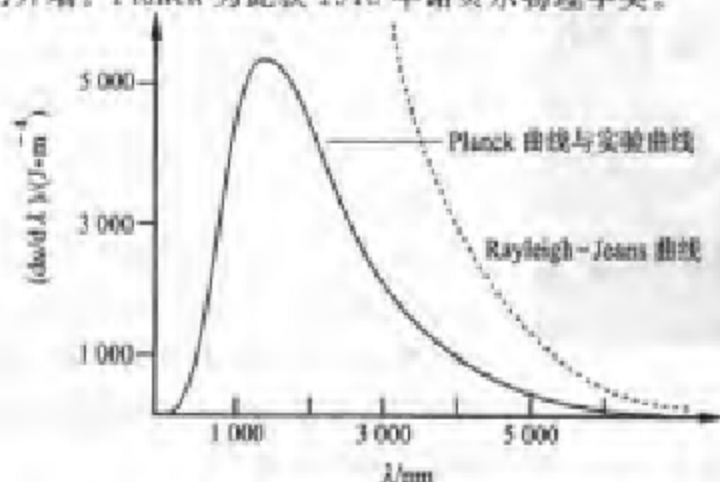


图 1-1 黑体辐射在单位波长间隔的能量密度曲线



M. Planck

M. Planck 被誉为量子论的创始人。关于科学发现问题,他曾有这样一段精辟的论述:

……我们遇到了一个难题,即如何找到最适当的假说的问题。在这方面并无普遍的规则。单有逻辑思维是不够的,甚至有特别大量和多方面的经验事实来帮助逻辑思维也还是不够的。唯一可能的办法是直接掌握问题或抓住某些适当的概念。这种智力上的跃进,唯有创造力极强的人生气勃勃地独立思考,并在有关事实的正确知识指导下走上正轨,才能实现。

1.1.2 光电效应与光量子化

经典物理无法解释的另一个现象是 H. R. Hertz 于 1888 年发现的光电效应 (photoelectric effect)。

1889 年, 斯托列托夫提出获得光电流的电池方案。1900 年, P. Lenard 确认放电粒子为电子, 并于 1902 年指出: 入射光线的频率低于一定值就不会放出光电子; 光电子的动能与光强度无关而与光的频率成正比。

光电子的动能显然来自光能, 但是按照经典波动理论, 光能取决于光强度即振幅平方, 而与频率无关。这显然与实验事实完全不符。



A. Einstein

1905 年, A. Einstein 在发表狭义相对论之前三个月, 发表“关于光的产生和转化的一个推测性观点”, 提出光量子概念, 解释了光电效应。根据这一学说, 光是一束光子流。每一个光子的能量 $E=h\nu$, 动量 $p=h/\lambda$, ν 和 λ 分别是光的频率和波长。光子能量与频率成正比, 而与光强度无关。与光强度成正比的是光子流的密度。

Einstein 比 Planck 的观点又前进了一步: 不仅物体吸收和发射辐射时能量是量子化的, 而且辐射本身就是量子化的。与 Newton 的微粒说不同, Einstein 的学说首次揭示了光的波粒二象性 (wave-particle duality), 粒子

性和波动性在 $E=h\nu$, $p=h/\lambda$ 两式中得到了统一。

当光照射金属板时, 一个光子与一个电子作用。若光的频率 ν 很低, 光子能量小于金属的脱出功 ϕ , 就无法击出光电子; 即使光强度很大, 也只能增大光子流的密度, 并不能增大每一个光子的能量, 仍然击不出光电子。所以, 产生光电效应的先决条件是光的频率 ν 达到克服材料脱出功 ϕ 所需要的临界频率。若光的频率超过临界频率, 光电子就把获得的多余能量变为动能: $mv^2/2 = h\nu - \phi$, m 和 v 分别是光电子的质量和速度, 此即光电效应方程, 由此方程可得光电子动能与入射光频率的关系, 如图 1-2 所示。

在光子能够击出光电子的前提下, 光电流与光强度成正比, 因为随光强度增大, 光子流密度成正比增加。

用一个不完全贴切的比喻: 用光子从金属板上击出光电子好比轰击碉堡群。对于坚固的碉堡群, 成千上万发机枪子弹打上去也无济于事, 一发重型炮弹命中却能摧毁一个碉堡; 只有每一发炮弹具备了足够的威力, 炮火的密集才有意义, 才能摧毁更多的碉堡。增大光子频率好比增大每一发炮弹

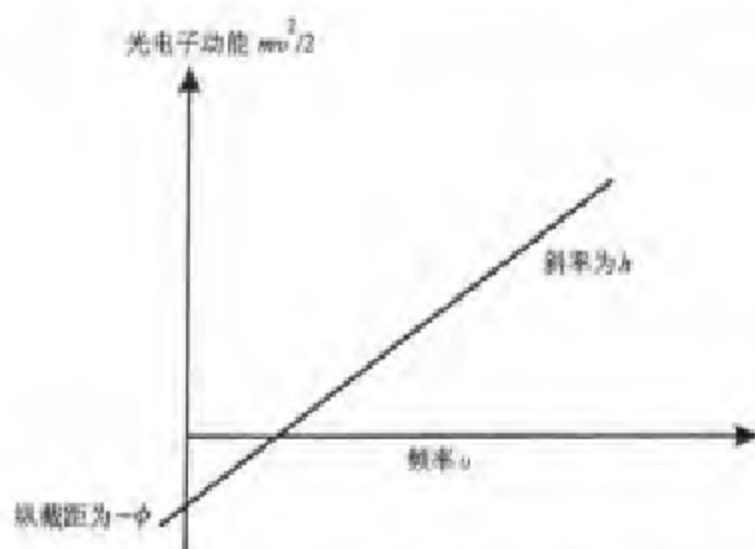


图 1-2 光电子动能与入射光频率的关系(示意图)

的爆炸力,而增大光强度好比增大炮火的密集程度。

可见,Einstein 的光子理论对光电效应的解释是非常圆满的。



Einstein 的光量子理论于 1916 年被 R. A. Millikan 从实验上证实,1921 年获诺贝尔物理学奖。Einstein 以相对论闻名于世,却不是以相对论获诺贝尔奖,因为当时有些著名的物理学家拒不接受相对论,甚至有人说,如果为相对论颁发诺贝尔奖,他们就要退回已获的诺贝尔奖!

尽管 Einstein 以光量子概念解释光电效应获得诺贝尔奖是当之无愧的,但科学史上这一段旧事却为人们留下许多值得思考的问题。

更令人困惑的是:量子论创始人 Planck 对 Einstein 的相对论很早就给予高度评价,对光量子理论却持否定态度。然而,这似乎又不奇怪,正是 Planck 本人在多少年中都试图用经典统计理论来解释他自己提出的作用量子 h ,以便将量子论纳入经典物理学范畴。当然,这种努力是不可能成功的。

Planck 说过:“新理论的创造者,不知是由于惰性还是其他感情作用,对于引导他们得出新发现的那一群观念往往不愿多做更动,他们往往运用自己全部现有的权威来维护原来的观点,因此,我们很容易理解阻碍理论健康发展的困难是什么。”Planck 看出了这一点,但他自己也未能完全避免犯同样的错误。

科学的先驱们是一群勇敢的探索者,他们常常在黑暗中摸索前进。后人不应对他们过分苛求,但应该从中汲取经验教训。

1.1.3 原子光谱与轨道角动量量子化

微观世界中状态量子化的另一证据是原子的线状光谱。

早在 1885 年, J. J. Balmer 已将当时已知的可见区 14 条氢谱线总结成一个经验公式, 并正确地推断该式可推广之。后来, F. Paschen, F. S. Brackett, H. A. Pfund 等在红外区发现几组谱线, 果然都可用 Balmer 公式推广而来的一般形式表示:

$$\nu = \bar{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 > n_1, \quad \bar{R} = 1.096\,775\,76 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

式中 n_1, n_2 均为整数; \bar{R} 为 Rydberg 常数。

20 世纪初, T. Lyman 在远紫外区找到了 Lyman 线系。人们把 $n_1 = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 的线系分别称为 Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund, \dots 线系。

原子光谱是原子结构的信使, 它以非常奥妙的方式透露着原子世界的秘密, 引诱人类去探索原子结构。

1897 年, J. J. Thomson 发现不同原子中都有电子。并于 1903 年提出“葡萄干布丁”原子模型, 即带负电的电子嵌在带正电的原子中, 犹如葡萄干嵌在面包中。但是根据这种模型, 氢原子应当只有一种特征频率的光谱, 这与实验事实不符。

1911 年, E. Rutherford (曾是 Thomson 的研究生) 根据 α 粒子散射实验, 提出“小太阳系”模型。认为原子有一个很小、很重、带正电的核, 而电子

环绕核运动。可是这个模型也有问题: 根据电动力学, 带电粒子做圆周运动必然要辐射电磁波。计算表明, “小太阳系”原子模型中的电子将在 10^{-12} s 内沿螺旋线坠落到核上, 同时发射连续光谱。但事实上原子并不这样“脆弱”, 而且光谱也是分立的。



N. Bohr

1913 年, 年轻的丹麦物理学家 N. Bohr (曾是 Rutherford 的学生) 大胆地提出了两个假设: 原子中的电子在确定的分立轨道上运行时处于定态, 并不辐射能量; 只有在这些分立轨道之间跃迁时才有辐射。为了确定这些分立轨道, 引入了“轨道角动量量子化”的概念:

$$mvvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

式中 n 是定态的编号, 称为量子数, 取值为一系列正整数; r 为轨道半径。

根据经典物理学的观点, 原子核周围的电子受到库仑引力 $e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ 而产生绕核的圆周运动。圆周运动是一种受到向心力 mv^2/r 作用产生的向心加速运动, 所以, 电子所受的向心力等于库仑引力 $e^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

引入轨道角动量量子化条件后, 可消去速度 v 而解出轨道半径 r :

$$r = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

可见, 轨道角动量量子化意味着轨道半径也是量子化的, 而不能连续变化。这与经典物理概念大相径庭。

由 Bohr 模型还解出了原子中电子在两条轨道之间跃迁时发射或吸收的辐射波数 $\tilde{\nu}$ 及 Rydberg 常数 \bar{R} 的理论值:

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

$$\bar{R} = \frac{2\pi^2 m e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3 c} = 1.097\,373\,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Rydberg 常数的理论值与实验值差别极小, 由此计算出各已知线系的波数与实验值相当符合。

Bohr 模型对于单电子原子在多方面应用得很有成效, 可以解释氢原子的不连续线状光谱(图 1-3)。对碱金属原子也近似适用。1922 年, Bohr

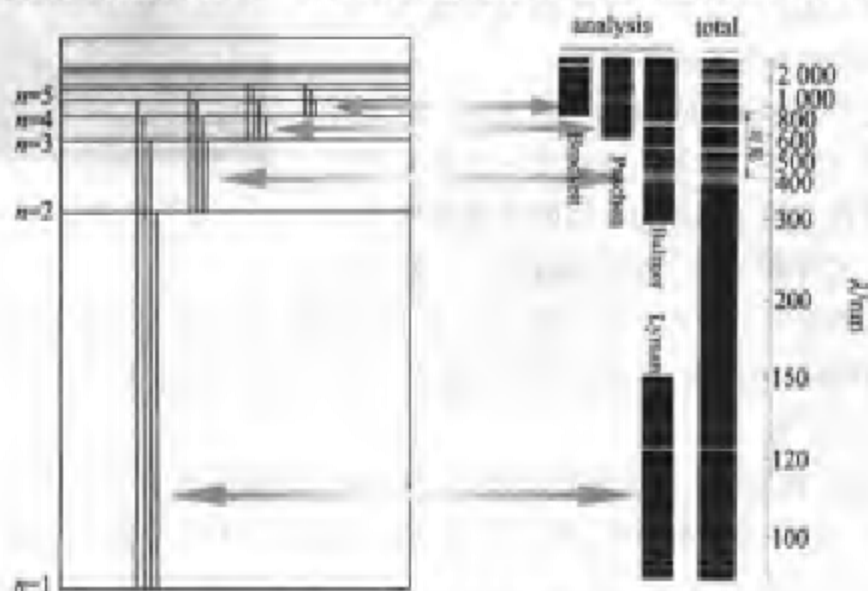


图 1-3 氢光谱与能级图

获诺贝尔物理学奖。但 Bohr 模型却不能解释 He 原子光谱,更不必说较复杂的原子;它也不能计算谱线强度。后来,该模型又被 A. Sommerfeld 等人进一步改进,增加了椭圆轨道和轨道平面取向量子化(即空间量子化),但也不能从根本上解决问题。这使更多物理学家认识到,Bohr 模型毕竟是“旧瓶装新酒”,看来,对于经典力学作小修小补使之适用于微观体系的做法已经行不通了,真正需要的是进行一场深刻的变革。

在这场深刻的变革中,勇敢地迈出一大步的是法国物理学家 L. V. de Broglie。他在 1924 年向巴黎大学理学院提交的博士论文《关于量子论的研究》中提出了物质波可能存在的主要论点。

1.2 量子力学的建立

1.2.1 实物粒子的波粒二象性

L. V. de Broglie 认为辐射的波粒二象性同样适用于实物粒子。波以某种方式伴随电子和其他粒子,正如有波伴随光子一样。de Broglie 提出下列关系式:

$$\nu = E/h, \quad \lambda = h/p$$

或许有人认为这个关系式只是 Einstein 光量子关系式的简单变形,其实不然。尽管 Einstein 的光量子理论对 de Broglie 有重要影响,但是,从光的波粒二象性到实物微粒的波粒二象性却不存在演绎推理。

此外,de Broglie 波与光波还有一点显著的差别:对于光波,其传播速度 c 也是光子的运动速度。而 de Broglie 波的传播速度为相速度 u ,它不等于粒子的运动速度——群速度 v 。

物质波可以在真空中传播,因此不是机械波;它产生于所有物体(包括不带电物体)的运动,因此也不是电磁波。可见,de Broglie 的思想非常新颖和富有革命性。

然而,在没有实验证据之前,这一假说并不为很多人所接受,这也是容易理解的。令人振奋的是,de Broglie 波不久就从实验上发现了。1927 年,贝尔电话实验室的 C. J. Davisson, L. H. Germer 用电子束单晶衍射法, G. P. Thomson 用薄膜透射法证实了 de Broglie 波的存在,用 de Broglie 关



L. V. de Broglie

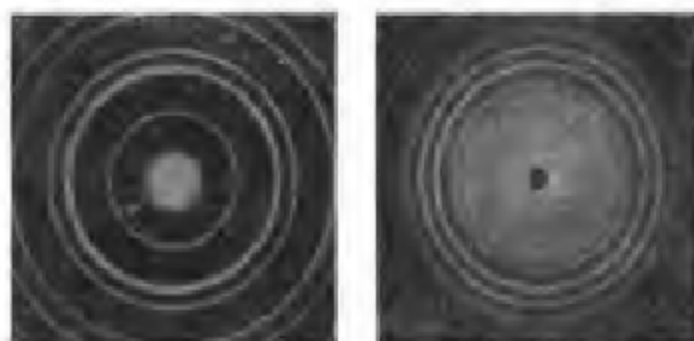


图 1-4 金晶体的电子衍射图与氧化钙晶体的 X 射线衍射图

系式计算的波长与 Bragg 方程计算结果一致。

这一重大成就使 de Broglie 获 1929 年诺贝尔物理学奖;1937 年, C. J. Davisson, L. H. Germer 和 G. P. Thomson 也获得诺贝尔奖。

J. J. Thomson 因发现电子(他认为电子是具有一定荷质比的粒子)获 1906 年诺贝尔奖,他的儿子 G. P. Thomson 则因实验证实电子是波而获 1937 年诺贝尔奖。经过两代人的努力,终于揭示了实物微粒的波粒二象性。这一富有戏剧性的“巧合”,其实是人类孜孜不倦探求自然界奥秘的一个缩影。

在电场中受电势差 U 加速的电子具有速度 v ,由此很容易计算出它的 de Broglie 波长 λ 。本教材的 CD 中给出了计算用的 Excel 电子表格,包括计算公式。例如,高分辨电子显微镜(HREM)的加速电压可达 1 000 kV,试计算其 de Broglie 波长,粗略估计一下它的分辨率有多高。

量子理论诞生 100 年后,我国科学家又在世界上首次发现了新的物质波干涉现象。中国科学院大连化学物理研究所发展了一种新的非常灵敏的激光光谱方法来测量分子碰撞传能的截面,证明了分子与分子碰撞时,也会像光波一样发生干涉,这种干涉效应对分子碰撞传能有重要影响。我国科学家在钠的碰撞实验中也观察到这一效应。这一成果进一步丰富了量子理论,受到国际同行的关注和高度评价,是 2000 年中国十大科技进展新闻之一。

值得一提的是, L. V. de Broglie 本是学历史的,受其兄——实验物理学家 M. de Broglie 的影响改行攻读物理学,结果他的成就和名声远远超越了其兄。这种由跨学科的学者作出重大发现的故事不少,你是否关注过?这可以给我们哪些启发呢?

1.2.2 Schrödinger 方程

de Broglie 波的存在虽然已被确凿无疑地证明,但这仍然是不够的,因



E. Schrödinger

为还缺少一个描述存在于时空中的物质波的波动方程。完成这一工作的是奥地利物理学家 E. Schrödinger。他在 1926 年 1—6 月间一连发表 4 篇论文,创立了波动力学,其核心就是今天众所周知的 Schrödinger 方程,包括定态方程和与时间有关的方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\phi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\phi(\mathbf{r}, t)$$

其中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为 Laplace 算符,

$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 是动能算符(\hat{T}); V (或记作 \hat{V}) 是势能

算符;二者之和为能量算符——Hamilton 算符。

它们是量子力学的基本方程,对于物理学和化学都具有极其重要的意义。

读者可能会问: Schrödinger 方程是如何推导出来的? 回答是,它们可以被恰当地加以说明,却不能加以推导。这种回答往往令人困惑:难道这样一种复杂的方程可以信手写出来吗? 让我们从一个曲折的过程寻找某些线索。

在经典物理中,光的波动方程为

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2}$$

c 为光速, ε 为电场。该方程有一个重要的解是简谐波函数:

$$\varepsilon(x, t) = \varepsilon_0 \cos(kx - \omega t)$$

将其分别对 x 和 t 求二阶导数,得 $-k^2 \varepsilon(x, t)$ 和 $-\omega^2 \varepsilon(x, t)$ (其中,波矢 $k = 2\pi/\lambda$, 圆频率 $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = kc$)。代入光的波动方程,得到

$$k^2 = \omega^2/c^2$$

可见,光的波动方程对 x 和 t 分别为二阶导数,相应地, k 与 ω 以二次方关系形成 $k^2 = \omega^2/c^2$ 。 k 的幂次对应着函数对于坐标 x 的导数阶数, ω 的幂次对应着函数对于时间 t 的导数阶数。

对于电子等实物微粒,无法用经典力学方法给出它的波动方程,只好反

过来,先找 k 与 ω 的关系。由 $E = \frac{p^2}{2m} + V$, 结合 de Broglie 关系式 $E = \hbar\omega$, $p = \hbar k$, 得到

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

可见,与光的波动方程不同,电子等实物微粒的 k 与 ω 关系式中; k 为二次方而 ω 为一次方,此线索暗示着实物微粒的含时 Schrödinger 方程对于空间坐标是二阶导数、对于时间是 - 阶导数。当 V 不显含 t 时,可用分离变量法得到不含时 Schrödinger 方程。

再次强调:这仅仅是一种线索,而绝不是推导! 方程的正确性是由无数事实证实的,因此在量子力学中常常称为公设。

从历史上来讲,Schrödinger 的波动力学是由他 1926 年发表的一组 4 篇论文构成的。他在第一篇论文中,从 Hamilton - Jacobi 方程入手,首先得到了不含时 Schrödinger 方程;然后在第四篇论文中才给出含时 Schrödinger 方程。

比波动力学稍早出现的还有 W. K. Heisenberg 于 1925 年提出的矩阵力学。1926 年,E. Schrödinger 发现这两种理论在数学上是等价的。此后,两大理论统称量子力学。

年轻的英国理论物理学家 P. A. M. Dirac 改进了矩阵力学的数学形式,用算符形式重新表述了量子力学,对于量子力学的数学化起了重要作用,使其成为一个概念完整、逻辑自洽的理论体系。1928—1930 年,他又建立相对论性波动方程,自然推出电子的自旋,并预言了正电子的存在。1932 年正电子的发现证实了这一预言(目前,正电子已被用于有机化学、聚合物化学等,产生了正电子化学。正电子是鉴定有机物结构中碳正离子最灵敏的方法)。

1932 年,Heisenberg 获诺贝尔物理学奖;1933 年,Schrödinger 与 Dirac 共享物理学诺贝尔奖。一批最有才华的科学家的艰苦努力,奠定了量子力学的基础。在此过程中,直接为建立量子力学而荣获诺贝尔物理学奖的科学家就有 6 人,再加上光的波粒二象性和原子能级等相关研究,荣获诺贝尔物理学奖的科学家多达 12 人,这是科学史上一个空前的壮举。许多科学家显示出极强的洞察力和直觉,他们甚至能从后来被证明是错误的前提中得出有价值的结论。因此,有些模型或概念后来虽然被扬弃了,但它们在科学进步征途上的桥梁作用永远被人类铭记。量子力学的发展不仅为后人留下了辉煌的成果,而且留下了极其丰富的科学研究方法。

量子力学体系建立了,但关于它的物理解释却众说纷纭,莫衷一是。例如,波动方程中的波究竟是什么?

Schrödinger 认为它就是一种物质波,而粒子则是由许多波组成的“波包”,但数学分析表明这种波包会随着时间的延续而扩散,不能得到粒子的稳定结构。

另一种相反的意见认为,波是由许多粒子组成的。如果是这样的话,波必须依靠许多粒子为媒介,单个粒子是没有波动性的。这个非常困难的单电子衍射实验由苏联物理学家 V. 法布里康于 1949 年完成。实验表明,即使电子流极其稀疏,完全消除了电子间相互作用,使波无法寄托在大量粒子媒介中,经过长时间实验,衍射图样也照常出现,如同在短时间内大量电子通过所形成的衍射图样。这一实验有力地证明了每个电子本身就具有波粒二象性。

1.2.3 波函数的概率解释

关于物质波 Ψ 的物理意义,目前流行的是 1954 年 M. Born 作出的解释: $\Psi^*(q,t)\Psi(q,t)$ 代表时刻 t 在空间 q 点发现粒子的概率密度。相应地, $\Psi^*(q,t)\Psi(q,t)d\tau$ 是时刻 t 在空间 q 点附近微体积元 $d\tau$ 内发现粒子的概率;而 $\int \Psi^*(q,t)\Psi(q,t)d\tau$ 是时刻 t 在无穷空间中发现粒子的总概率,对于归一化波函数,此积分值为 1。由于对波函数的这一概率解释,M. Born 获 1954 年诺贝尔物理学奖。现在,量子力学中称 Ψ 为波函数,认为这种波动形式是一种概率波,而 de Broglie 波、相位波或物质波这些称呼已成为历史。

波函数、概率密度的概念对于推动化学由纯经验学科向理论学科发展起着极为重要的作用。现代化学中广泛使用的原子轨道、分子轨道,就是描述原子、分子中电子运动的单电子波函数。图 1-5 示出了氢的部分原子轨道,最后一图是苯的一条分子轨道。而“电子云”就是“概率密度”,图 1-6 示出了氢的一条分子轨道上的电子云。

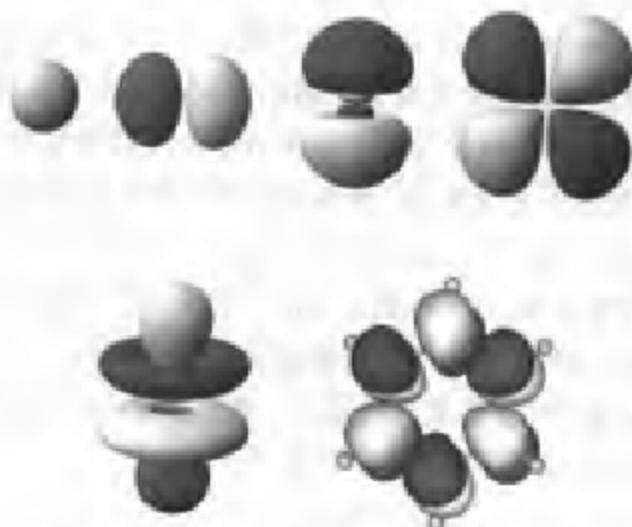


图 1-5 氢的部分原子轨道与苯的一条分子轨道

翻开一本现代化学文献,随处都可以看到这些术语频繁出现,没有这种语言,许多重要的化学问题几乎都无法讨论。

为什么 Ψ 的物理意义要用一种概率解释呢?

在经典力学中也广泛地应用概率,然而,经典力学中的基本定律都是决定性的。统计力学的任务,在于从对物质微观结构和相互作用的认识出发,说明或预言由大量粒子组成的宏观物体的物理性质。当物质的量大到 Avogadro 常数的数量级时,粒子数目多到不可能直接求解其力学方程,就需要用概率统计的方法去研究。但在量子力学中,按照哥本哈根学派的观点,概率则是原则性的,是基本的东西。我们将会看到,即使像氢原子中的电子这样简单的体系,也必须用概率描述。微观世界中的概率与不确定原理有关。

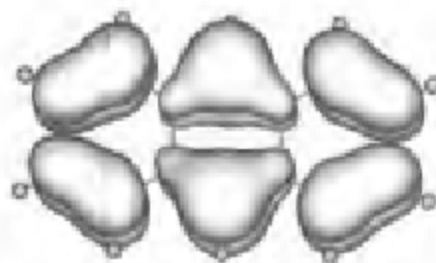


图 1-6 氢的一条分子轨道上的电子云

1.2.4 不确定原理



W. K. Heisenberg

1927 年, Heisenberg 提出了微观领域里的不确定原理 (uncertainty principle), 或称不确定原理, 有这样一些成对的可测量, 要同时测定它们的任意精确值是不可能的。其中一个量被测得越精确, 其共轭量变得越不确定。例如, 坐标与相应的动量分量、方位角与动量矩等。

不确定原理可以用不同的方式来解释, 最常用的是电子的单缝衍射实验 (见图 1-7)。

设速度为 v 的电子束通过宽度为 Δx 的狭缝。通过之前动量分量 p_x 完全确定, 但坐标 x 完全不确定。为使 x 变得较为确定, 令其通过狭缝, 结果产生狭缝衍射, p_x 不确定度变为 Δp_x 。这表明 x 和 p_x 不可能同时精确测定。 Δx 与 Δp_x 之积将大于或等于某个阈值, 这个阈值是多少呢?

考察第一极小 D 点 (图 1-8)。

D 点强度为零的原因是 BD 与 AD 两线波程差为半波长的一倍, 即 $BD - AD = BC = \lambda/2$ 。波程差求法是: 将 $\triangle ABC$ 近似看作直角三角形 (因狭缝

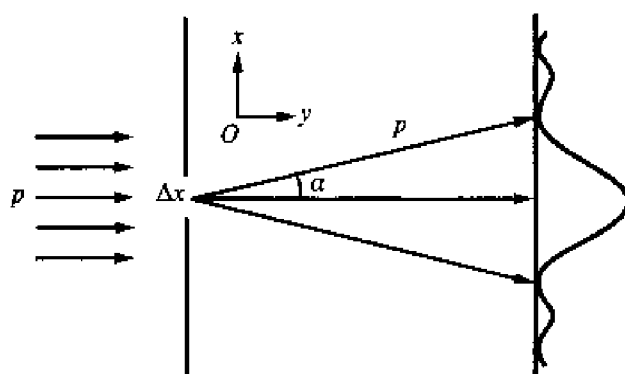


图 1-7 电子的单缝衍射

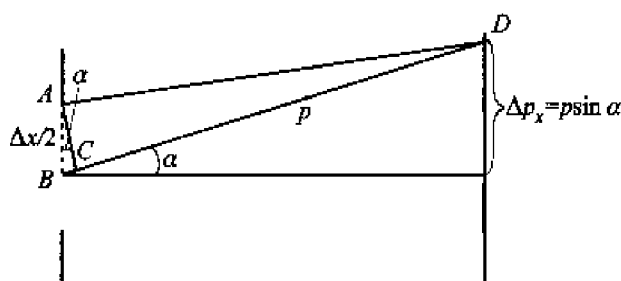


图 1-8 衍射的第一极小的波程差

到屏的距离远大于狭缝宽度), 从而 $BC \approx (\Delta x/2) \sin \alpha = \lambda/2$, 或 $\sin \alpha = \lambda/\Delta x$ 。又知, $\Delta p_x = p \sin \alpha = p\lambda/\Delta x$, 所以, $\Delta x \Delta p_x = \Delta x (p\lambda/\Delta x) = p\lambda = p(h/p) = h$ 。由更详细的计算可得出 $\Delta x \Delta p_x \geq h/2$ 。同理可得 $\Delta y \Delta p_y \geq h/2$, $\Delta z \Delta p_z \geq h/2$ 。但任一坐标与另一方向的动量分量之间不受这种限制。

坐标与动量不能同时精确测定, 还可以用另一个方式来理解 (见图 1-9): 在经典力学中, 我们可以谈论粒子处于某一位置时的动量; 而在量子力学中, 这种说法不再成立。因为动量总是通过关系式 $\lambda = h/p$ 与波长联系在一起, 谈论某一位置的动量就等于谈论某一位置的波长, 然而, 波长根本不是位置的函数, 说“某一位置的波长”是毫无意义的!

概率概念直接来自于不确定原理。在经典力学中, 我们可以在任何时刻同时精确测定粒子的坐标与动量, 进而预言未来某时刻粒子的行为。但是, 在量子力学中, 我们一开始就不可能同时精确测定粒子的坐标与动量, 所以对它未来的行为就只能以概率来预言。用 Heisenberg 本人的话来说: “在因果律的陈述中, 即‘若确切地知道现在, 就能预见未来’, 错误的不是结论, 而是前提。我们不能知道现在的所有细节, 是一种原则性的事情。”

不确定关系还包含一个十分特别的能量-时间不确定关系式:

$$\tau \Delta E \geq h/2$$



(无限长波列)位置完全不确定, 动量完全确定



位置较为确定, 动量不很确定



位置较相当确定, 动量很不确定



位置非常确定, 动量非常不确定

图 1-9 坐标-动量不确定关系

其含义是: 粒子在某能级上存在的时间(即寿命) τ 越短, 该能级的不确定度 ΔE 就越大, 能级就越宽; 只有粒子在某能级上存在的时间无限长, 该能级才是完全确定的。

能级加宽导致跃迁不是发生在两个确切的能级之间, 而是发生在一定范围内, 表现为谱线增宽(见图 1-10)。所以, 各种光谱的谱线都有一种自然宽度, 无法用仪器技术的改进来消除。

能量-时间不确定关系式与谱学直接相关, 因而对结构化学问题具有某些特殊的意义。

将 $\tau \Delta E \geq \hbar/2$ 改写成 $\tau \approx 1/(4\pi\Delta\nu)$ 。若分子中某种原子有两个不等价位置, 对应于光谱的两种特征频率, 频率之差的绝对值为 $\Delta\nu$ 。根据 $\tau \approx 1/(4\pi\Delta\nu)$ 可以算出为区分这两个不等价位置, 原子在不同位置上需要存在的最短寿命 τ 。实际寿命小于此值时就无法区分这两个不等价位置。需要强调指出的是: $\Delta\nu$ 与测试仪器使用的频率有关, 仪器频率越高, 为区分原子不等价位置即保证必要分辨率所允许的最短寿命 τ 就越短, 这种允许的 τ 也称为仪器的时间标度。例如, 紫外光谱的频率高于红外光谱, 后者又高于核磁共振谱(NMR)。瞬变性分子在不同种类的仪器上可能测得不同结构, 原因就在于此。

例如, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在红外和拉曼光谱上测得结构为三角双锥(两个 CO 在轴向, 3 个 CO 在平伏位), 而在 ^{13}C -NMR 上却认为 5 个 CO 位置等价, 原

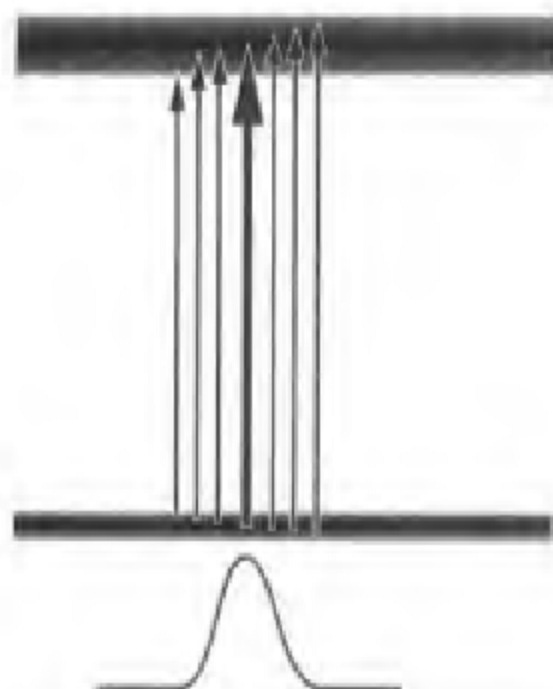


图 1-10 能量-时间不确定关系导致谱线增宽

因就在于振动光谱时间标度比核磁共振短得多。即使 CO 在轴向和平伏位两种不同位置上快速交换,振动光谱仍能迅速“抓拍”它们的瞬间结构,区分两种不同位置;相比之下,NMR 更像一种“慢快门照相机”,CO 在两种不同位置上快速交换被它“拍”成模糊照片而变得等价。

应当注意,能量-时间不确定关系式与其他共轭对的不确定关系式有着微妙的区别。能量-时间不确定关系式的推导需要特殊方法,而不能仿照坐标-动量不确定关系式那样用算符去推导(算符是什么将在后面解释),因为时间不是体系的一种力学量,而是一种参量,量子力学中并没有时间算符。另外,也不能把 τ 解释成测量能量所需要的时间。

不确定原理涉及很多深刻的哲学问题(尽管这不是本书的话题),量子力学的一些创始人在这些哲学问题上观点并不一致,有些问题至今仍在探讨之中。

量子力学被许多科学家认为是 20 世纪科学史上最重要的成就,是微观世界中低能量微观粒子运动的根本规律。它揭开微观世界的奥秘,大大深化了人类对自然界的认识,推动着半导体、电子计算机、激光、超导等新技术飞速发展。据有的科学家估计,当今世界国民生产总值的 25% 来自与量子现象有关的技术。

量子力学揭示了原子、分子、晶体中微观粒子运动的量子化特征和跃迁规律,促进了谱学理论和技术的飞速进步,而这些近代实验物理方法的建

立,又反过来为化学提供了研究结构和反应机理的强有力武器,极大地提高了人类认识微观世界的能力,对于结构化学的发展起了决定性的推动作用。

量子力学研究原子、分子、固体的结构、状态或它们之间的相互作用等问题,产生了量子化学这门学科,成为结构化学的理论基础,对整个现代化学的发展起着日益重要的作用。今天,量子化学广泛用于化学、生物化学、分子物理和材料科学等学科。不仅用于解释观察的实验结果、获取单靠实验手段无法得到的信息,而且用于预测分子结构、过渡态和反应途径;预见分子的电学、磁学和光学性质;计算红外、核磁等各种谱图,以及大分子、晶体和溶液中分子间相互作用。从化学反应、催化机理、药物设计、环境保护到星际物质研究,无一不用到量子化学理论计算。量子化学的发展正在引起整个化学领域的革命。

1.2.5 量子力学公设

量子力学包含若干基本假设,由此出发可以建立一个体系,推导出许多重要结论,解释和预测实验事实。这些基本假设不能用逻辑方法加以证明,其正确性只能由实践检验。大半个世纪以来,量子力学经受了大量实验事实的考验,并未发现这些基本假设有什么错误,于是就被称为公设。进而,人们相信这个体系也是正确的。这种情形与几何学非常相似,整个几何学不也是建立在很少几条公设之上吗?

下面就来比较系统地介绍这些公设。其中波函数等概念,我们在前面已有所了解。

公设 1 微观体系的状态可用一个状态函数(或称波函数) $\Psi(q, t)$ 描述, $\Psi(q, t)$ 决定了体系的全部可测物理量。波函数应具有单值性、连续性、平方可积性。

实物微粒的波不同于任何经典力学波:

经典力学波是 3 个空间坐标和时间的函数,而 n 粒子体系的实物微粒波的波函数 Ψ 则是 $3n$ 个空间坐标和时间的函数。

经典力学波若乘以 N ,其能量就变为原来的 N^2 倍,而实物微粒波的波函数 Ψ 乘以 N 后并不改变其物理意义。从波函数的概率解释很容易理解这一点。例如,设 Ψ 在空间两点 q_1 和 q_2 的值分别为 2 和 3(假设 Ψ 尚未归一化,这不妨碍讨论),则这两点的概率密度之比为 4:9;将 Ψ 乘以常数 2, Ψ 值在 q_1 和 q_2 处分别变为 4 和 6,概率密度之比为 16:36=4:9,意义完全不变。

单值性是为了保证空间任何一点上概率密度有唯一确定值。

概率密度不可能以不连续的方式突变,所以,波函数具有连续性。此

外,波函数既然满足 Schrödinger 方程(对于坐标为二阶微分),它对于坐标的一阶导数也必须连续。

在全部空间内发现粒子的概率必然为 1,这种性质称为归一化。波函数平方可积是指波函数绝对值平方在全空间的积分是有限值而不是无穷大,平方可积性保证了归一化。例如, Φ 是未归一化但平方可积的波函数,我们总能用下列方法将它改造成归一化波函数 Ψ :

$$\text{若 } \int \Phi^* \Phi d\tau = K, \text{ 则令 } \Psi = \frac{1}{\sqrt{K}} \Phi,$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{K}} \Phi^* \cdot \frac{1}{\sqrt{K}} \Phi d\tau = \frac{1}{K} \int \Phi^* \Phi d\tau = \frac{1}{K} K = 1$$

公设 2 微观体系的每个可测物理量都对应着一个线性厄米算符。

尽管算符在量子力学中具有深刻含义,我们可不要被这个生疏的名词吓住,暂时先把它看作一个运算符号。在英语中,算符是 operator,具有运算或操作的含义。通常在代表物理量的字母头上加一个尖帽符号(抑扬符) ^ 来表示算符。

数学中有各种各样的运算符号,例如:求对数的符号 \lg ,求平方根的符号 $\sqrt{\quad}$,求正弦的符号 \sin, \dots ,等等。它们都可被视为数学中的“算符”。算符的基本功能是:将它作用在一个指定的函数上,可以得到另一个相应的函数。例如,将 \lg 作用于函数 x^n ,就得到一个新的函数 $n \lg x$ 。量子力学中的算符也有这样的基本功能,它总是对后面的东西进行某种运算。

不过,量子力学中的算符还有物理意义,于是就有“线性”、“厄米”的特殊要求。这样一来,数学中的许多算符就再不能作为量子力学算符了。

下面,我们首先介绍如何“造”物理量的量子力学算符。

为了写出某种物理量的算符,先要用笛卡儿坐标和动量来写出这个物理量的经典力学表达式,然后,将笛卡儿坐标 q 换成以该坐标相乘的算符,而将动量分量换成微分算符:

$$\hat{q} = q, \quad \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

以一维运动的势能 $V(x)$ 和动能 T 为例,由于 V 只是坐标 x 的函数, T 却是 p_x 的函数,因此

$$\begin{aligned} \hat{V} &= V(x) \\ \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \end{aligned}$$

(注意:对于微分算符,算符的平方对应于二阶导数)。

对于微观体系,有些力学量并不存在对应的经典力学量,例如自旋,此时就无法用上述法则“造”算符,而只能以实验所发现的力学量性质为依据去“造”算符。

如前所述,量子力学中的算符还有物理意义。于是就有“线性”、“厄米”的特殊要求。那么,什么是算符的线性和厄米性呢?线性是指下列性质:

$$\hat{A}[c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n] = c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2 + \cdots + c_n\hat{A}\psi_n$$

其中, ψ 是任意品优函数,而组合系数 c_i 是常数。

线性的要求与后面要介绍的量子力学态叠加原理密切相关。试检验一下:数学中的算符 $\lg, \sqrt{\quad}, \sin, d/dx$ 是否都满足线性的要求呢?否!在这4种算符中, $\lg, \sqrt{\quad}, \sin$ 都不满足线性的要求。仅从这一条看,它们就没有资格作为量子力学算符。

“厄米”则是指下列性质(其中 ψ 是任意品优函数, ψ^* 是其复共轭函数):

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau$$

对算符的厄米性要求来源于物理量的平均值必须是实数。在量子力学中,物理量 A 的平均值(用 $\langle A \rangle$ 表示)是用这样一个公式计算的:

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi d\tau$$

下面可以证明,只要算符满足厄米性,相应的物理量平均值就必然是实数:

$$\text{因为 } \hat{A}\psi = a\psi, \quad \text{所以 } \int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\text{因为 } (\hat{A}\psi)^* = (a\psi)^* = a^* \psi^*, \quad \text{所以 } \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau = a^* \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\text{因为 } \int \psi^* (\hat{A}\psi) d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau, \quad \text{所以 } (a - a^*) \int \psi^* \psi d\tau = 0$$

$$\text{因为 } \int \psi^* \psi d\tau \neq 0, \quad \text{所以 } a - a^* = 0, \quad a = a^*$$

为了看懂这个证明过程,不妨先学下面的公设3,然后回过头来再看。

公设3 若 $\hat{A}\psi = a\psi$,则 a 是 \hat{A} 的本征值, ψ 是 \hat{A} 的具有本征值 a 的本征函数(也叫做本征态),该式是 \hat{A} 的本征方程。

$\frac{d}{dx}e^{2x} = 2e^{2x}$,所以, e^{2x} 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的具有本征值2的本征函数。

而 $\frac{d}{dx}\sin x = \cos x$,所以, $\sin x$ 不是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数,当然也没有本

征值。

在量子力学中,最重要的一种本征方程是能量本征方程,即定态 Schrödinger 方程,能量算符是哈密顿算符 \hat{H} :

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

这是因为,在各种各样的状态中,我们最关心的是粒子能量具有确定值的状态,即定态。一般而言,并非对于参数 E 的任何取值,定态 Schrödinger 方程都有满足自然条件的非零解;只有参数 E 取某些特定值时才有这样的解存在。参数 E 的这些取值就是能量算符——哈密顿算符的本征值,相应的 ψ 是哈密顿算符的具有该本征值的本征函数。

哈密顿算符的本征值和本征函数通常不止一个,其他算符也类似。这些本征值的集合构成哈密顿算符的本征值谱,可能是断续谱、连续谱或混合谱。有时 n 个相互独立的本征函数具有相同的本征值,这种情况称为简并, n 称为简并度。本征函数的集合构成哈密顿算符的本征函数系。厄米算符的本征函数系构成完备系,即任一个具有相同自变量、定义域、边界条件的连续函数,总可以用这一本征函数系的线性组合来表示。厄米算符本征函数系的完备性在数学上尚未得到普遍证明,因而属于量子力学的一条假定。

厄米算符的非简并本征函数相互正交(简并本征函数虽不一定正交,但可用数学处理使其正交),即若 $i \neq j$, $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$ 。证明如下:

$$(1) \hat{A}\psi_i = a_i \psi_i$$

用 ψ_j^* 左乘并积分得

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

$$(2) (\hat{A}\psi_j)^* = a_j^* \psi_j^* = a_j \psi_j^*$$

用 ψ_i 左乘并积分得:

$$\int \psi_i (\hat{A}\psi_j)^* d\tau = a_j \int \psi_i \psi_j^* d\tau \quad (II)$$

由厄米性可知(I)(II)两式的左边相等,故其右边也相等:

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

因为 ψ_i 与 ψ_j 非简并, $a_i \neq a_j$, $(a_i - a_j) \neq 0$, 所以 $\int \psi_i \psi_j^* d\tau = 0$, 即 ψ_i 与 ψ_j 相互正交。

公设 4 若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 都是微观体系的可能状态,则它们的线性组

合也是该体系的可能状态。这一原理称做态叠加原理。

例如,原子中的s轨道是可能状态,p轨道也是可能状态,由s和p轨道的波函数进行线性组合,所得的杂化轨道 sp 、 sp^2 、 sp^3 等也是原子中的可能状态(当然要在一定条件下才杂化)。

这种组合分两种情况:简并本征态的线性组合仍是该体系的本征态,且本征值不变;非简并本征态的线性组合也仍是该体系的可能状态,但一般不再是本征态,而是非本征态。

对本征态进行测量,其结果就是本征值。

对非本征态进行测量,结果是组分中某个本征态的本征值(但不能说是这个非本征态的本征值!因为非本征态没有本征值),得到该值的概率正比于其组合系数绝对值平方。经过测量后,原先的非本征态转变为该本征值对应的本征态。

本征态和非本征态的概念常使初学者感到困惑。图1-11给出一个易懂的实例:偏振光通过检偏镜时本征态与非本征态的区别。

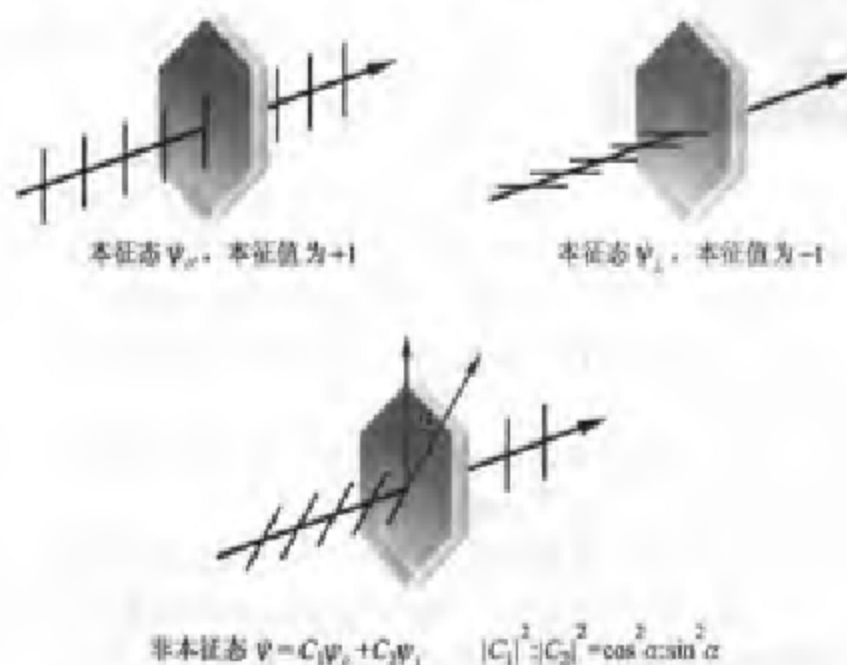


图1-11 偏振光通过检偏镜时本征态与非本征态的区别

可见,对于非本征态,不能期望多次测量都得到同一个值(注意:量子力学所讲的多重测量,是对预先制备的大量完全相同的体系各测一次,而不是对同一体系作多次反复测量,因为对非本征态体系作一次测量就已经把它改变了),而是各组分本征态的本征值都有一定的概率,由此可计算平均值。实际上计算平均值使用公式

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$$

对本征态,既能求其本征值,也能求其平均值,且二者相等。

公设 5 Pauli 原理:微观体系的完全波函数,在任意两粒子交换空间坐标也交换自旋坐标时,对于玻色子体系是对称的,而对于费米子体系是反对称的。

为了理解这个原理,先介绍有关“自旋”的概念,并说明什么是玻色子和费米子。



W. Pauli

自旋(spin)是微观粒子特有的内禀角动量。电子具有自旋的假设是 G. E. Uhlenbeck 和 S. A. Goudsmit 于 1925 年为解释原子谱线的多重结构而提出的。这个假设为大量的实验结果所证实。

自旋这种现象没有经典类比,就是说,经典物理中没有与此类似的现象。为方便起见,人们把它设想成粒子绕自身某种轴转动。但决不要把这当作真实情况。

微观粒子的自旋性质可以用自旋角动量量子数 s 表征, s 简称自旋角量子数或自旋量子数。目前已知微观粒子可以分为两大类: s 为半整数的粒子称为费米子(fermions),如电子、质子、中子等; s 为整数的粒子称为玻色子(bosons),如光子、 α 粒子、 π 介子等(有人推测也许还有第三类所谓伴费米子)。它们的性质是相当不同的。

原子中的电子有轨道角动量,由电子的时空运动状态所决定;还有电子固有的自旋角动量。二者可以耦合。

对于一个电子来说,自旋角动量量子数 s 为 $1/2$,相应的自旋磁量子数 m_s 有 $+1/2, -1/2$ 两个值,常用向上、向下两种箭头或 α, β 分别代表这两种自旋态。

Pauli 原理是全同微观粒子不可区分性的反映。对于费米子体系,Pauli 原理就是所谓的 Pauli 不相容原理。

1929 年,美国物理学家 Slater 发现,费米子体系的完全波函数可以用一个行列式简洁地写出,后来称之为 Slater 行列式(Slater 行列式将在下一章专门介绍)。例如,Li 的波函数可写成

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

每一列对应一个所谓的“自旋-轨道”，而每一行对应一个电子（或反之。因为转置不改变行列式）。对调行列式的两行或两列就引起波函数变号，这正是 Pauli 原理所要求的。

上面这些量子力学公设显得很抽象，这并不奇怪。因为量子力学体系具有高度数学化的结构。尽管这里讲得很浅显，也仍然不好懂。

下面，我们将以一个最简单的体系为例，看看量子力学如何处理微观体系。由此体会到量子力学虽然理论深奥、数学复杂、概念抽象，甚至听起来违背人们熟悉的常识，但其物理意义却是非常真实的。

1.3 阱中粒子的量子特征

1.3.1 一维无限深势阱中的粒子

一维无限深势阱中粒子模型是指一个质量为 m 的粒子被置于阱外势能无穷大而阱内势能为零即无限深的阱中，沿某一方向（如 x 方向）运动（图 1-12）。

这样的阱当然是一种理想模型，为什么要研究它呢？这至少有以下几个原因：

- (1) 它的 Schrödinger 方程很容易精确求解；
- (2) 这个模型虽然简单得有些理想化，却能给出量子世界的大部分重要特征；
- (3) 该问题的某些特征类似于经典物理弦振动的问题；
- (4) 对于某些实际问题——如化学中共轭分子内的 π 电子——这个模型是相当好的近似，因而具有实际意义。

用量子力学处理微观体系的一般步骤是：

- (1) 写出体系势能函数，进而写出哈密顿算符；
- (2) 写出 Schrödinger 方程；
- (3) 解方程，求出满足条件的解，得到体系的波函数及相应的能量；
- (4) 对求解结果进行讨论，作出适当的结论。

下面建立一维无限深势阱（图 1-12）中粒子模型的 Schrödinger

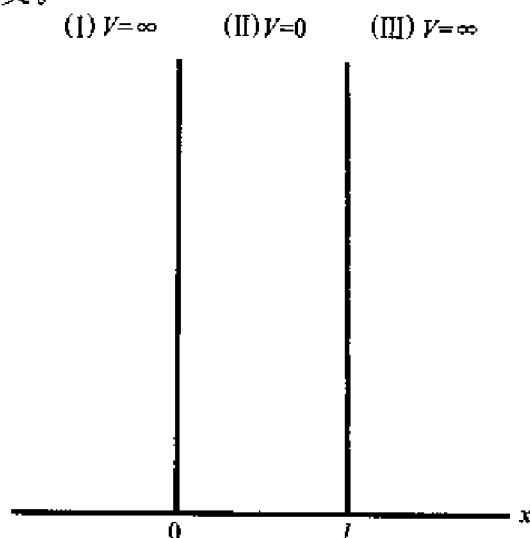


图 1-12 一维无限深势阱

方程并求解。

阱外: $\psi(x)=0$

阱内: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

方程: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x)$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0$$

$$\psi''(x) + 2mE\hbar^{-2} \psi(x) = 0$$

这是一个常系数二阶线性齐次常微分方程, 早已有标准解法, 可从任一基础量子化学教科书中找到(以下一维和三维势阱的求解步骤引自 Ira N. Levine 著《量子化学》)。

设解的形式为

$$\psi(x) = e^{\alpha x}$$

代入微分方程得到

$$s^2 e^{\alpha x} + 2mE\hbar^{-2} e^{\alpha x} = 0$$

$$s^2 + 2mE\hbar^{-2} = 0$$

后一方程叫做微分方程的辅助方程, 可解出 s 的两个不相等的根 s_1 和 s_2 , 得到两个特解, 线性组合成通解:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c_I e^{s_1 x} + c_{II} e^{s_2 x} \\ &= c_I e^{i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} + c_{II} e^{-i\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x} \\ &= c_I e^{i\theta} + c_{II} e^{-i\theta} \quad \left(\text{注: } \theta \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \right) \\ &= c_I (\cos \theta + i \sin \theta) + c_{II} (\cos \theta - i \sin \theta) \\ &= (c_I + c_{II}) \cos \theta + i(c_I - c_{II}) \sin \theta \\ &= A \cos \theta + B \sin \theta \\ &= A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \end{aligned}$$

试用边界条件求待定系数 A 与 B 。品优波函数必须满足连续性条件, 这意味着阱内波函数必须在左、右边界处与阱外波函数衔接; 由于阱外波函数恒为零, 所以阱内波函数在左、右边界上也必须趋于零。

先利用左边界条件:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left[A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x \right] = 0$$

$x \rightarrow 0$ 时, $\sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x = 0$, 自然使 $B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$ 消失, 但 $\cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \neq 0$ 。

为使 $A \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x = 0$, 必须 $A \equiv 0$ 。于是得到 $\phi(x) = B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x$ 。

再利用右边界条件,

$$\lim_{x \rightarrow l} \left[B \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \right] = 0$$

尽管 $B=0$ 可满足此式, 但 A 已为零, 若 B 也为零, 就导致阱内波函数通解恒为零, 这违背物理真实性。所以, 只能是

$$\sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} l = \sin \frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h} l = 0$$

根据正弦函数性质, 这要求

$$\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} l = \pm n\pi, \quad n=0, 1, 2, \dots, \pm n$$

$$\frac{4\pi^2}{h^2} 2mEl^2 = n^2 \pi^2$$

由此得到能量本征值

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = E_n, \quad n=0, 1, 2, 3, \dots$$

再将 $\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} l = \pm n\pi$, 即 $\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} = \pm \frac{n\pi}{l}$ 代入 $\phi(x) = B \sin\left(\frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE} x\right)$, 得到

$$\phi(x) = B \sin\left(\pm \frac{n\pi x}{l}\right), \quad n=0, 1, 2, 3, \dots$$

由于 x 取负值只能使波函数增加一个负解, 并不是一个独立解, 故略去负号。

此外, 尽管数学上允许 n 为零, 但物理上却排除 n 为零, 因为 $n=0$ 时 $E_0=0$, 进而导致

$$\phi_0(x) = B \sin \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar} x = 0$$

所以只能是 $\phi(x) = B \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n=1, 2, 3, \dots$

B 可以借助 $\phi(x)$ 的归一化条件 $\int_0^l |\phi_n(x)|^2 dx = 1$ 解出:

由倍角公式 $\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\alpha)$, 得到

$$\begin{aligned}
 \int_0^l |\psi_n(x)|^2 dx &= |B|^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx \\
 &= |B|^2 \int_0^l \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{l} \right) dx \\
 &= \frac{|B|^2}{2} \left(\int_0^l dx - \int_0^l \cos \frac{2n\pi x}{l} dx \right) \quad \left(\text{注: 利用 } \int \cos mx dx = \frac{\sin mx}{m} \right) \\
 &= \frac{|B|^2}{2} \left[l - \frac{\sin \frac{2n\pi x}{l}}{\frac{2n\pi}{l}} \right]_0^l = \frac{|B|^2}{2} \left[l - \frac{\sin 2n\pi}{\frac{2n\pi}{l}} \right] = \frac{l}{2} |B|^2 = 1 \\
 |B|^2 &= \frac{2}{l}, \quad B = \pm \sqrt{\frac{2}{l}}
 \end{aligned}$$

按照原来的定义, $B = i(c_I - c_{II})$, 一般地说, B 可以是包含相因子 e^{ik} 的复数:

$$B = \pm \sqrt{\frac{2}{l}} e^{ik}$$

但由于波函数可乘以任意常数而不改变其物理意义, 所以, 这相因子并不影响波函数的归一化 (k 可取任何值), 可以不管它。根据前述理由, 负号也舍去:

$$B = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

最终求得本征函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

能级、波函数、电子云可以用图 1-13 直观地表示出来。

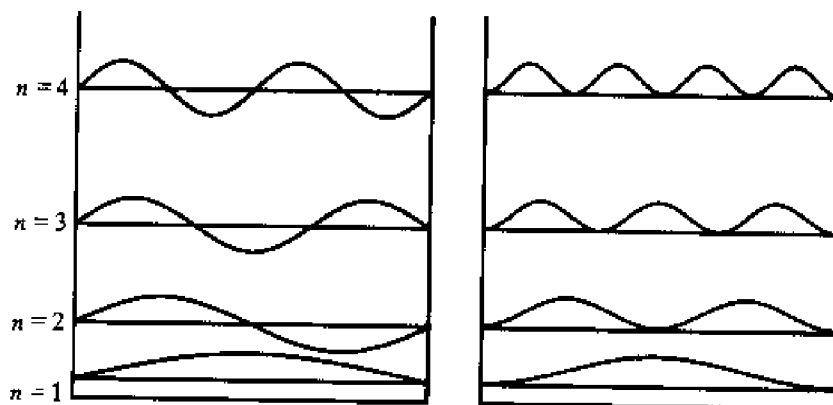


图 1-13 一维无限深势阱中粒子的波函数和概率密度

讨论:

(1) 受束缚微观粒子的能量是量子化的,由量子数表征。最低能态为基态。

(2) 每一个能级有对应的波函数。

(3) 波函数可以有正负变化,但概率密度总是非负。概率密度为零的点或面(边界处除外)称为节点或节面,一般说来,节点或节面越多的状态,波长越短,频率越高,能量越大。

(4) 能量(或概率密度)不随时间变化的状态为定态,定态与驻波相联系。所以,由 de Broglie 关系式 $\lambda = h/p$ 和驻波条件 $n(\lambda/2) = l$ 也能得到能级公式

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m} = \frac{h^2 \frac{n^2}{4l^2}}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

(5) 体系的全部合理解构成正交归一完全集。

(6) 能级差与粒子质量成反比,与粒子运动范围的平方成反比。这表明量子化是微观世界的特征。

(7) $E_n = n^2 h^2 / (8ml^2)$ 表明:对于给定的 n 来说, E_n 与 l^2 成反比,粒子运动范围增大,能量降低。这正是化学中大 π 键离域能的来源。

(8) 基态能量 $E_1 = h^2 / (8ml^2)$ 表明体系有一份永远不可剥夺的能量,即零点能。这是不确定关系的必然结果。

化学中的离域大 π 体系往往可用一维势阱模型处理。例如,含 r 个双键的共轭多烯,其电子最高占有轨道 HOMO 与最低空轨道 LUMO 能级的量子数分别为 r 和 $r+1$ (在后面讲到了二烯的 SHMO 处理时,将会看出这一点),其能级差和最长吸收波长为

$$\Delta E = E_{r+1} - E_r = \left[\frac{(r+1)^2 h^2}{8ml^2} \right] - \left[\frac{r^2 h^2}{8ml^2} \right] = \frac{(2r+1)h^2}{8ml^2}$$
$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8ml^2 c}{h(2r+1)}$$

例如, $r=4$,若由键长估计出 $l=1.120 \text{ nm}$,可以计算出 $\lambda=460 \text{ nm}$;反之,也可由光谱测得的 λ 计算 l 。

注意:当体系中含有孤对电子时, HOMO 与 LUMO 的量子数通常增大,如花菁染料一价正离子 $R_2N-(CH=CH-)_rCH=N^+R_2$,虽也含 r 个双键,但 HOMO 与 LUMO 能级的量子数分别为 $r+2$ 和 $r+3$,而不是 r 和 $r+1$ 。所以,尽管能级差和最长吸收波长的公式推导方法不变,但结果却不同!

我们已知 x 与 p_x 之间有不確定关系,表现在算符上,就是这两种算符不可交换,也称为不对易(下面的“方括号”连同其中内容,称为“对易子”):

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \equiv \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \neq 0$$

算符代数与普通代数的最大区别是:乘法交换律对于算符代数一般不成立(而乘法结合律仍然成立)。为了表征算符代数的这种特点,专门定义 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ 为算符 \hat{A} 与 \hat{B} 的“对易子”,记作 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 。若 $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$,则称“算符 \hat{A} 与 \hat{B} 可对易”;若 $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$,则称“算符 \hat{A} 与 \hat{B} 不可对易”。算符 \hat{A} 与 \hat{B} 是否可对易,不仅具有数学意义,而且与量子力学测量理论密切相关,具有极其深刻、极其重要的物理意义和哲学意义。

一维无限深势阱中的粒子具有确定能量时没有确定的坐标。这也可以从算符的对易关系加以考察(注意:坐标算符与势能算符可对易,因为势能算符由坐标构成):

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{H}] &= [\hat{x}, \hat{V} + \hat{T}] = [\hat{x}, \hat{V}] + [\hat{x}, \hat{T}] = 0 + [\hat{x}, \hat{T}] = \left[\hat{x}, \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \right] = \frac{1}{2m} [\hat{x}, \hat{p}_x^2] \\ &= \frac{1}{2m} \{ [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] \} = \frac{1}{2m} \{ i\hbar \hat{p}_x + \hat{p}_x i\hbar \} \\ &= \frac{1}{2m} \{ 2i\hbar \hat{p}_x \} = \frac{1}{2m} \left\{ 2i\hbar \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right\} = \frac{1}{2m} \left\{ 2\hbar^2 \frac{d}{dx} \right\} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{d}{dx} \neq 0 \end{aligned}$$

证明过程使用了算符恒等式

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

坐标与能量算符不对易,故能量确定时坐标不确定。

1.3.2 三维无限深势阱中的粒子

我们已求解过一维无限深势阱中的粒子的能量本征方程。推广到三维无限深势阱中的粒子,能量本征方程为:

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

设

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

代入以上方程,用分离变量法求解,可求得

$$\begin{aligned} X(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, & E_x &= \frac{n_x^2 \hbar^2}{8ma^2} \\ Y(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, & E_y &= \frac{n_y^2 \hbar^2}{8mb^2} \end{aligned}$$

$$Z(x) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi x}{c}, \quad E_z = \frac{n_z^2 \hbar^2}{8mc^2}$$

所以

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

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

$$n_x = 1, 2, 3, \dots; \quad n_y = 1, 2, 3, \dots; \quad n_z = 1, 2, 3, \dots$$

这就是三维无限深势阱中粒子的本征函数和本征值, 式中 3 个量子数是独立变化的。若 $a=b=c$, 势阱成为正方体。

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

我们看到一种一维无限深势阱中的粒子未曾有过的新现象: 具有不同量子数的态, 尽管是互不相同的独立的波函数, 却可能具有相同的能量(图 1-14)。

n_x, n_y, n_z	111	211	121	112	122	212	221	113	131	311	222
$E/(\hbar^2/8ma^2)$	3	6	6	6	9	9	9	11	11	11	12



图 1-14 三维无限深正方体势阱中粒子的简并态和非简并态的能级

这种现象就是所谓的“简并性”。同一能级对应的状态数称为简并度。简并通常与对称性有关, 所以在三维且正方的势阱中明显表现出来。

现在稍微深入地讨论一下简并性。假设有 n 个独立的波函数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ 属于简并本征函数, 本征值为 G 。试问: 由它们作任意线性组合形成的新函数 ψ 是否仍是原算符的本征函数? 如果是, 本征值是多少? 这两个问题的答案构成一条重要定理: 简并本征函数的任意线性组合仍是原算符的具有同样本征值的本征函数。证明如下:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \hat{H}[c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n] = c_1\hat{H}\varphi_1 + c_2\hat{H}\varphi_2 + \dots + c_n\hat{H}\varphi_n \\ &= c_1G\varphi_1 + c_2G\varphi_2 + \dots + c_nG\varphi_n = G[c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n] \\ &= G\psi \end{aligned}$$

实际上,尽管 n 个独立的简并本征函数可作任意线性组合,但有意义的仅仅是那些线性独立的组合,这种组合仍然只有 n 个。

我们在一维无限深势阱中未看到的一种重要的量子现象是隧道效应。当势垒为有限高度(V_0)和厚度时,入射到势垒上的粒子即使能量 $E < V_0$,也仍有一定的概率穿透势垒,似乎是从一条隧道钻出来的(见图 1-15)。这种奇妙的量子现象是经典物理无法解释的。量子力学隧道效应是许多物理现象和物理器件的核心,如隧道二极管、超导 Josephson 结、 α 衰变现象。某些化学现象——例如质子转移反应——也是隧道效应。对于化学来讲,意义最大的恐怕是基于隧道效应发明的扫描隧道显微镜(STM),放大倍数可达 3 000 万倍,分辨率达 0.01 nm,它使人类第一次真实地“看见”了单个原子!这是 20 世纪 80 年代世界重大科技成就之一。

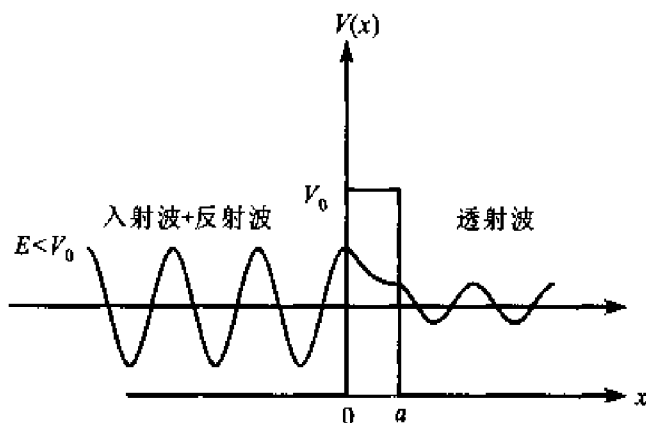


图 1-15 隧道效应示意图

习 题

1.1 选择题

(1) 根据无限深势阱中电子的能级公式,近似估计:当宏观粒子变为纳米微粒时,HOMO 与 LUMO 之间的能隙将发生什么变化:

- (A) 变大 (B) 变小 (C) 不变

(2) 为了写出一个经典力学量对应的量子力学算符,若坐标算符取作坐标本身,动量应换成算符(以一维运动为例)

- (A) mv (B) $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ (C) $-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

(3) 电子的 de Broglie 波长为

- (A) $\lambda = h/p$ (B) $\lambda = c/v$ (C) $\lambda = \Delta x \Delta p_x$

(4) 丁二烯等共轭分子中 π 电子的离域化可降低体系的能量,这与简单的一维势阱中粒子模型是一致的,因为一维势阱中粒子的能量

(A) 反比于势阱长度平方

(B) 正比于势阱长度

(C) 正比于量子数

(5) 对于厄米算符,下面哪种说法是对的:

(A) 厄米算符中必然不包含虚数

(B) 厄米算符的本征值必定是实数

(C) 厄米算符的本征函数中必然不包含虚数

(6) 对于算符 \hat{G} 的非本征态 ψ

(A) 不可能测量其本征值 g

(B) 不可能测量其平均值 $\langle g \rangle$

(C) 本征值与平均值均可测量,且二者相等

1.2 辨析下列概念,注意它们是否有相互联系,尤其要注意它们之间的区别。

(1) 算符的线性与厄米性;

(2) 本征态与非本征态;

(3) 本征函数与本征值;

(4) 本征值与平均值;

(5) 概率密度与概率;

(6) 波函数的正交性与归一性;

(7) 简并态与非简并态。

1.3 原子光谱和分子光谱的谱线总是存在一定的线宽,而且不可能通过仪器技术的改进使之无限地变窄。这种现象是什么原因造成的?

1.4 概率波的波长与动量成反比。如何理解这一点?

1.5 将静止电子用 1 kV 电压来加速,概率波的波长为多少?

1.6 细菌的大小为微米量级,而病毒的大小为纳米量级。试通过计算粗略估计,为了观察到病毒,电子显微镜至少需要多高的加速电压?

1.7 将一维无限深势阱中粒子的波函数任取几个,验证它们都是相互正交的。

1.8 厄米算符的非简并本征函数相互正交。简并本征函数虽不一定正交,但可用数学处理使之正交。例如,若 ϕ_1 与 ϕ_2 不正交,可以造出与 ϕ_1 正交的新函数 ϕ'_2 :

$$\phi'_2 = \phi_2 + c\phi_1$$

试推导 c 的表达式(这种方法称为 Schmidt 正交化方法)。

1.9 对于一维无限深势阱中粒子的基态,计算坐标平均值和动量平均值,并解释它们的物理意义。

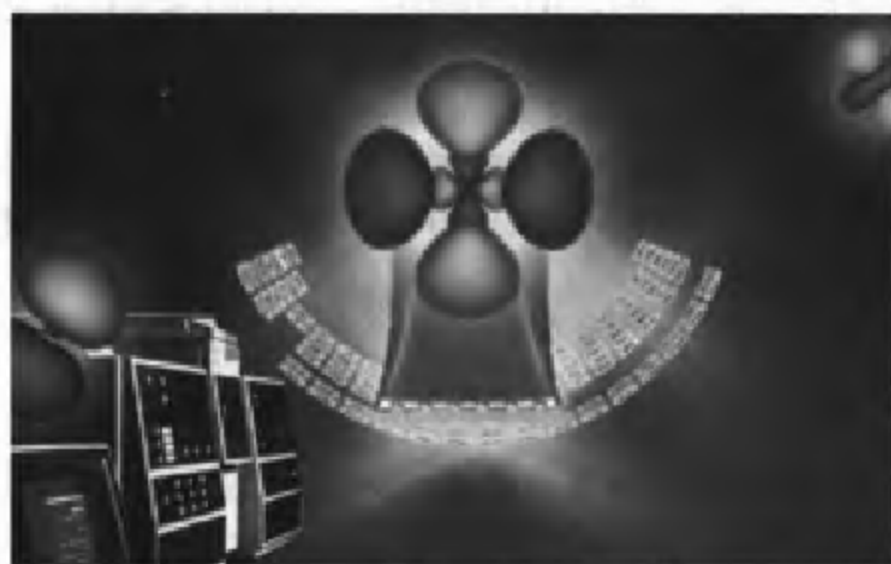
1.10 一维无限深势阱中粒子波函数的节点数目随量子数增加而增加。试解释:为什么节点越多,能量越高。再想一想:阱中只有一个粒子,它是如何不穿越节点而出现在每个节点两侧的?

1.11 下列哪些函数是 d^2/dx^2 的本征函数:(1) e^x ; (2) e^{2x} ; (3) $5\sin x$; (4) $\sin x + \cos x$; (5) x^3 。求出本征函数的本征值。

1.12 对于三维无限深正方体势阱中粒子,若 3 个量子数平方和等于 9,简并度是多少?

第二章 原子结构

Chapter 2 Atomic Structure



2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解

氢是化学中最简单的物种,也是宇宙中最丰富的元素,在地球上丰度居第 15 位,无论在矿石、海洋或生物体内,氢无所不在。

氢原子只有一个电子,因而在周期表中居首席地位。但若由此认为氢的化学性质也必定很简单,甚至无视其重要性,那就错了。

氢往往被放在碱金属上方,在极高压力和低温下可变为金属相。有人认为在木星中心可能有金属氢。也有人将它放在卤素之首,强调它们的价层都缺一个电子,它们的性质也确有相似之处。

氢原子虽然只有一个价电子,却能同时结合一个以上的原子;它既能成为强碱(H^-)也能成为强酸(H^+);能以单质 H_2 、共价化合物、金属吸附氢的形式存在;它能形成介于共价键与范德华力之间的氢键,氢键不仅影响生物学溶剂——水的性质,而且能稳定生物大分子的结构,参与核酸功能,对生命系统起着至关重要的作用;没有氢键就没有 DNA 的双螺旋结构,我们这个星球就不会是现在的模样……

氢是一种清洁能源,也是未来最重要的能源。

氢是一种简单而又奇妙的元素。用量子力学研究原子结构时,它又是唯一能够精确求解其 Schrödinger 方程的原子,科学家正是首先从它身上揭开了原子结构的奥秘。

现在,让我们跟随着科学先驱的脚印,进入氢原子内部……

2.1.1 Schrödinger 方程的建立

写出势能算符,进而构成 \hat{H} ,建立 Schrödinger 方程:

$$\begin{aligned} V &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \mu &= \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}, & m_N &= 1\,836.1\,m_e \\ \mu &= \frac{m_e \cdot 1\,836.1\,m_e}{m_e + 1\,836.1\,m_e} = 0.999\,46\,m_e \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi &= E\psi, & \text{其中 } \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$

μ 称为折合质量或约化质量。

2.1.2 坐标变换与变量分离

1. 坐标变换

上述方程的动能项是笛卡儿坐标形式,势能是球极坐标形式。为了分离变量和求解,必须统一到某种坐标系。不难看出,若统一到笛卡儿坐标,势能项分母中 r 无法分离变量;而统一到球极坐标则可以。这就需要把 Laplace 算符中的二阶偏导数算符变换成球极坐标形式。变换过程极其繁琐冗长,但原理却很简单,就是根据两种坐标的关系,利用复合函数链式求导法则(参见图 2-1)

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta \\r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\\cos \theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\\tan \phi &= \frac{y}{x}\end{aligned}$$

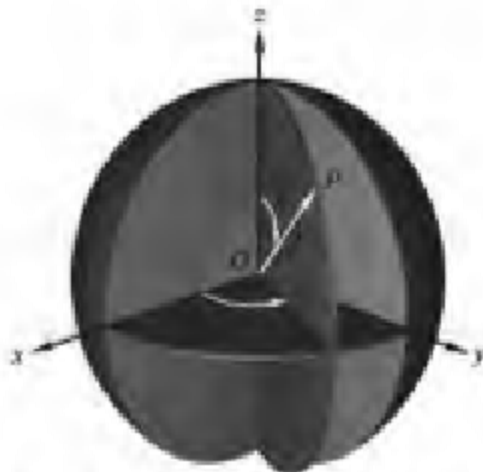


图 2-1 球极坐标与笛卡儿坐标的关系

以 $\frac{\partial}{\partial x}$ 为例,试看如何将它变换成球极坐标形式。

设球极坐标系中有一个函数 $f(r, \theta, \phi)$, 可以转化成笛卡儿坐标形式 $g(x, y, z)$:

$$f(r, \theta, \phi) = f[r(x, y, z), \theta(x, y, z), \phi(x, y, z)] = g(x, y, z)$$

这里把 r, θ, ϕ 视为中间变量,而 x, y, z 为最终变量。于是

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z}$$

为得到算符形式,须去掉其中具体的函数 g 和 f ,但却不能直接划掉!为什么呢?以 $\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)$ 为例,若直接划掉 f ,就成了 $\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)$, 将此结果重新作用到 f 上,成为 $\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)f = \frac{\partial}{\partial r}\left[\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)f\right]$, 即 $\frac{\partial}{\partial r}$ 作用到 $\left[\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)f\right]$ 上去了!这显然违背了 $\frac{\partial}{\partial r}$ 只作用于 f 的原意。

为了避免这种错误,在划掉函数 g 和 f 时必须同时将链式求导的形式换位:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

现在要将此式右边含两种坐标的偏导数变为只含球极坐标。以 $\frac{\partial r}{\partial x}$ 为

例, 利用 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 两边对 x 求导, 得到 $2r \frac{\partial r}{\partial x} = 2x$, 即

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \frac{r \sin \theta \cos \phi}{r} = \sin \theta \cos \phi$$

仿此作法求出 $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, 代入 $\frac{\partial}{\partial x}$ 式, 最终得出

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

推而广之, 用类似作法, 我们不但能求得 $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ 的球极坐标形式, 进

而还能求得 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 的球极坐标形式, 实现 Laplace 算符

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

向球极坐标系的变换:

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

从而得到 Schrödinger 方程的球极坐标形式

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi$$

2. 变量分离

设 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, 代入 Schrödinger 方程, 两边同乘以 $r^2/(R\Theta\Phi)$, 且令 $Y = \Theta\Phi$, 得

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right] - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2}$$

该式左边只是 r 的函数, 右边只是 θ, ϕ 的函数, 要使方程成立, 两边必须等于同一常数 β 。

由左边等于 β 得到只含径向变量的径向方程或 R 方程:

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = \beta$$

由右边等于 β 得到只含角度变量的方程:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \beta Y = 0$$

以上含角度变量 θ 和 ϕ 的方程是数理方程中有名的球谐函数方程。为将角度变量 θ 和 ϕ 再分开, 将 $Y = \Theta \Phi$ 代入球谐函数方程, 两边同乘以 $\sin^2 \theta / (\Theta \Phi)$ 并移项, 使球谐函数方程两边分别含变量 θ 和 ϕ 。如上所述, 两边必定等于同一个常数 ν 。于是, 球谐函数方程进一步分离成只含变量 θ 的 Θ 方程和只含变量 ϕ 的 Φ 方程

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \beta \sin^2 \theta = \nu$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \nu \Phi = 0$$

现在, 已将 Schrödinger 方程分离成 R 方程、 Θ 方程、 Φ 方程, 对它们分别求解可得到满足品优条件的解 $R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$, 其乘积就是 Schrödinger 方程的解。

2.1.3 方程的求解

1. Φ 方程的求解

$R(r)$, $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$ 方程的求解都早已解决了, 但 R 方程和 Θ 方程的求解都涉及到数理方程和特殊函数, 超出了目前化学专业学生的数学水平。只有 Φ 方程是熟悉的常系数二阶齐次线性方程。所以我们只求解它。

设解的形式为 $e^{s\phi}$, 特征方程为 $s^2 + \nu = 0$, $s = \pm i\sqrt{\nu}$ 。得到两个特解

$$\Phi(\phi) = A e^{\pm i\sqrt{\nu}\phi}$$

自然周期边界条件要求 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ 。以 $e^{-i\sqrt{\nu}\phi}$ 为例:

$$e^{i\sqrt{\nu}\phi} = e^{i\sqrt{\nu}(\phi+2\pi)} = e^{i\sqrt{\nu}\phi} \cdot e^{i\sqrt{\nu}2\pi}$$

这就要求 $e^{i\sqrt{\nu}2\pi} = \cos(2\pi\sqrt{\nu}) + i \sin(2\pi\sqrt{\nu}) = 1$, 即

$$\sqrt{\nu} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

此时正弦项恒为 0, 余弦项恒为 1。将 $\sqrt{\nu}$ 记作 m , 称为轨道磁量子数, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 。两个特解可统一记作

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

它代表两个独立的复数形式的特解 Φ_m 和 Φ_{-m} , 都是轨道角动量 z 分量算符 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$ 的本征函数, 但两个本征函数的本征值相反, 因而对于算符 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$ 是非简

并的。根据态叠加原理,这两个独立特解的线性组合

$$\begin{aligned}\Phi_{\pm m}^{\cos} &= C(\Phi_m + \Phi_{-m}) \\ &= C \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi + i \sin m\phi) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi - i \sin m\phi) \right] \\ &= C \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \cos m\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi \\ \Phi_{\pm m}^{\sin} &= D(\Phi_m - \Phi_{-m}) \\ &= D \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi + i \sin m\phi) - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\phi - i \sin m\phi) \right] \\ &= D \frac{2i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi = \frac{1}{i\sqrt{2}} \cdot \frac{2i}{\sqrt{2\pi}} \sin m\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi\end{aligned}$$

仍是 Φ 方程的解,但它们再没有确定的 m 值,不再是轨道角动量 z 分量算符 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{d\phi}$ 的本征函数,它们与复函数也不是一一对应的关系(C, D 由归一化条件定出)。

Θ 方程和 R 方程都可以通过级数解法来求解,只是过程比较复杂,需要更多的数学基础。所以,下面只写出其解。

2. Θ 方程的解

$\Theta(\theta)$ 方程的解:

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

其中 $P_l^m(\cos \theta)$ 是关联勒让德函数:

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

3. R 方程的解

$R(r)$ 方程的解:

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

其中, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 是关联拉盖尔多项式。

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r, \quad a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi \mu e^2} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$$

a_0 是 Bohr 半径。

4. 波函数

将以上 3 个方程的解 $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\phi)$ 乘起来,就是氢原子和类氢离子

的波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 。在 R 方程求解过程中还同时得到原子轨道能级 E_n ：

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

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{Z^2}{n^2} = -13.595 \text{ eV} \times \frac{Z^2}{n^2} = -2.178 \times 10^{-18} \text{ J} \times \frac{Z^2}{n^2}$$

其中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数。

波函数中的各种量子数具有下列关系：

主量子数 $n=1, 2, 3, \dots$ ；

对任何一个指定的 n ，轨道角量子数 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ ；

对任何一个指定的 l ，轨道磁量子数 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

还有两个量子数不是由 Schrödinger 方程解出的，但也把它们写在下面：

自旋角量子数 $s=1/2$ ；

自旋磁量子数 $m_s=\pm 1/2$ 。

2.2 原子轨道和电子云的图形表示

2.2.1 作图对象与作图方法

我们看到，原子轨道即单电子波函数的形式非常复杂。所以，人们试图将它们表示成图形，以便于讨论化学问题。在文献中常常看到有关原子轨道和电子云的各种图形，令初学者眼花缭乱。其实，只要搞清楚两个问题，就容易理解这些花样繁多的图形是怎么画出来的、相互之间是什么关系。这两个问题是：

(1) 作图对象是什么，即画的是什么图形？

(2) 作图方法是什么，即用哪种方式来画图？

作图对象可分为：

(1) 复波函数还是实波函数？

(2) 波函数（即轨道）还是电子云？

(3) 完全图形还是部分图形？

完全图形有：

波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ ；

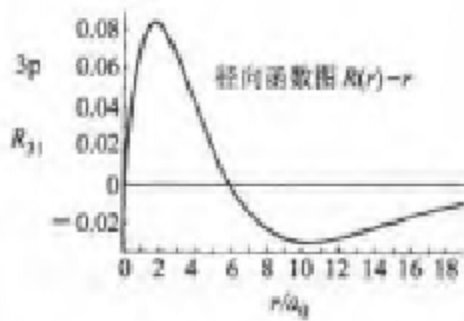
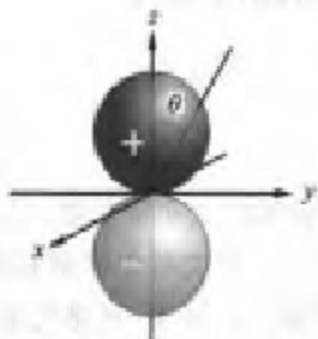

电子云 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ 。

部分图形有：

径向函数图 $R(r)-r$ ；

径向密度函数图 $R^2(r)-r$ ；

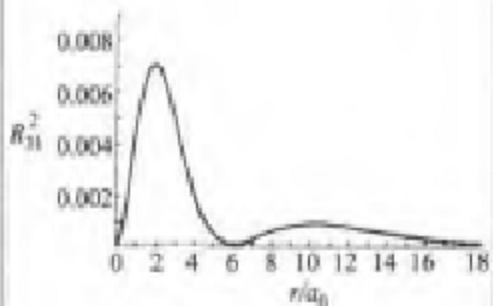
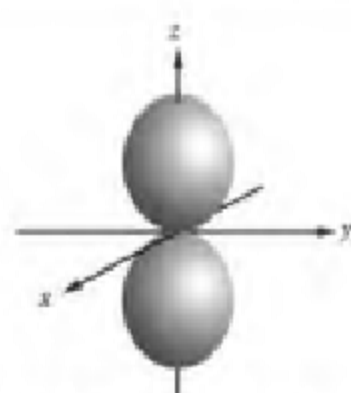

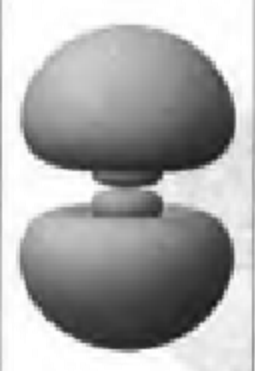

表 2-1 $3p_z$ 原子轨道

	函数-变量对画图	等值面图
径向部分		
角度部分		
波函数(轨道)		

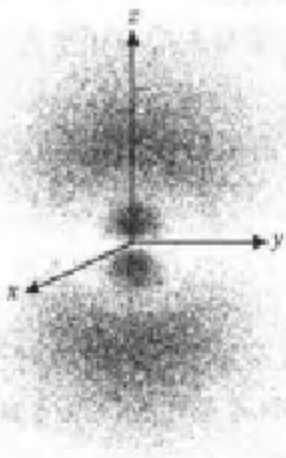
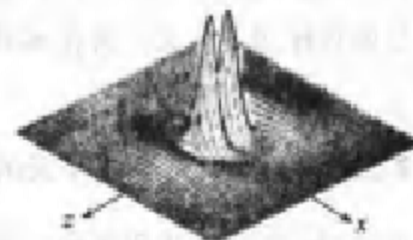
的各种图形表示

界 面 图	网 格 图
	

表 2-2 3p 电子云的

	函数-变幅对画图	等密度面图	界面图
径向部分	 <p>径向密度函数图 $R^2(r)-r$</p>		
角度部分	 <p>电子云角度分布图 $Y(\theta, \phi) ^2-(\theta, \phi)$</p>		
电子云			

各种图形表示

黑 点 图	网 格 图
	

径向分布函数图 $r^2 R^2(r) - r$, 即 $D(r) - r$;

波函数角度分布图 $Y(\theta, \phi) - (\theta, \phi)$;

电子云角度分布图 $|Y(\theta, \phi)|^2 - (\theta, \phi)$ 。

作图方法可分为:

函数-变量对画图;

等值面(线)图和界面图;

网格图;

黑点图。

作图对象与作图方法结合起来,就产生了错综复杂的许多种图形。

用列表的形式,可使这种关系变得一目了然。表 2-1 和表 2-2 以表格形式分别给出 $3p_z$ 波函数和电子云的各种图形,然后加以说明。

原子轨道(波函数)和电子云都是空间 3 个坐标的函数。在我们生活的这个三维空间中,只有 3 个独立的坐标,无法再找到第四个坐标来表示它们的函数值。所以,尽管空间各点上的函数值均可求出,原子轨道(波函数)和电子云却都无法采用函数对于坐标的对画图来表示。

解决这一难题的途径有几条:

(1) 对三元函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 或 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ 作等值面图而不作函数-变量对画图。这样画出的是原子轨道或电子云的完整图形。

(2) 将三元函数分解成只含一个变量的径向部分和只含两个变量的角度部分,分别对径向部分和角度部分作函数-变量对画图。这样画出的不是原子轨道或电子云的完整图形,而是某种“部分图形”。

(3) 将三元函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 或 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ 的某个变量固定(例如固定 $\phi=0^\circ$),作 ψ 或 $|\psi|^2$ 对于两个变量的函数-变量对画图。网格图就是这样的图形。这种思路与(2)相同,只是作图方式不同而已。

(4) 利用 $R^2(r)$ 和 $|Y(\theta, \phi)|^2$ 图,将它们的乘积近似地用黑点的疏密来代表,就是电子云的黑点图,这只是一形象化的描述。

后两种作图方法无需再作解释,下面只对前两种作图方法作些说明和讨论。

2.2.2 原子轨道和电子云的等值面图

如果我们不再企求用某种三维的坐标系来表示原子轨道和电子云在空间各点上的函数值,而只是把函数值相同的空间各点连成一个曲面,这就是等值面图。电子云的等值面图也称为等密度面图。

显然,具有不同函数值的空间各点,各自连成相应的等值面(不同的等值面代表不同的函数值,没有公共交点,所以不会相交,而可能相互分离或

相互包裹), 所以, 理论上有无穷多种等值面。对于指定的函数值, 也可能有几个相互分离的等值面。等值面图的剖面是等值线图。

如果要了解电子云的形状, 一般说来并不需要画出许多层等密度面, 只要画出“外部”的某一种等密度面就够了, 这就是电子云界面图(参见图 2-2)。

那么, 哪一种等密度面才适合于作为界面呢? 通常的选择标准是: 这种等密度面形成的封闭空间(可能有几个互不连通的空间)能将电子总概率的 90% 或 95% 包围在内(而不是这个等密度面上的概率密度值为 0.9 或 0.95)。

原子轨道(即波函数)的界面又如何确定呢? 不难理解, 电子云(即概率密度)的界面与原子轨道的界面有着简单的对应关系: 它们是同一个界面, 只是数值不同而已。因为波函数的绝对值平方就是概率密度, 所以, 电子云界面值一旦确定, 原子轨道界面值的绝对值就等于电子云界面值的平方根, 只不过, 原子轨道界面图的不同部分可能有正负之分, 由波函数决定。通常所说的原子轨道图形, 应当是原子轨道界面图。



图 2-2 $3p_z$ 电子云的等密度面

图 2-3 给出氢原子实波函数的轨道界面图, 对于非等价轨道(即 n 不同或 l 不同的轨道)没有使用相同的标度。可以看出, 轨道上的节面分为两种: 角度节面是平面或锥面, 有 l 个; 径向节面只能是球面, 有 $n-l-1$ 个。角度节面和径向节面共有 $n-1$ 个。

在这些实波函数图形中, f 轨道最复杂。首先, 它们有两种不同的形式, 分别适用于单一高阶对称轴和适用于立方体对称性, 图 2-3 属于前一种。即使对于这一种形式, 其下标在各种文献中也有不同写法: 准确多项式或简化多项式, 甚至还会列出角函数。

2.2.3 径向部分和角度部分的对画图

绘制原子轨道和电子云图形的另一条途径是: 放弃得到完整图形的要求, 而采取分解的手段来绘图。这样, 就可以将轨道或电子云由三元函数分解为只含径向变量 r 的一元函数和只含角度变量 θ, ϕ 的二元函数, 从而能够给出函数-变量对画图。

1. 径向部分的对画图

径向部分的对画图有 3 种:

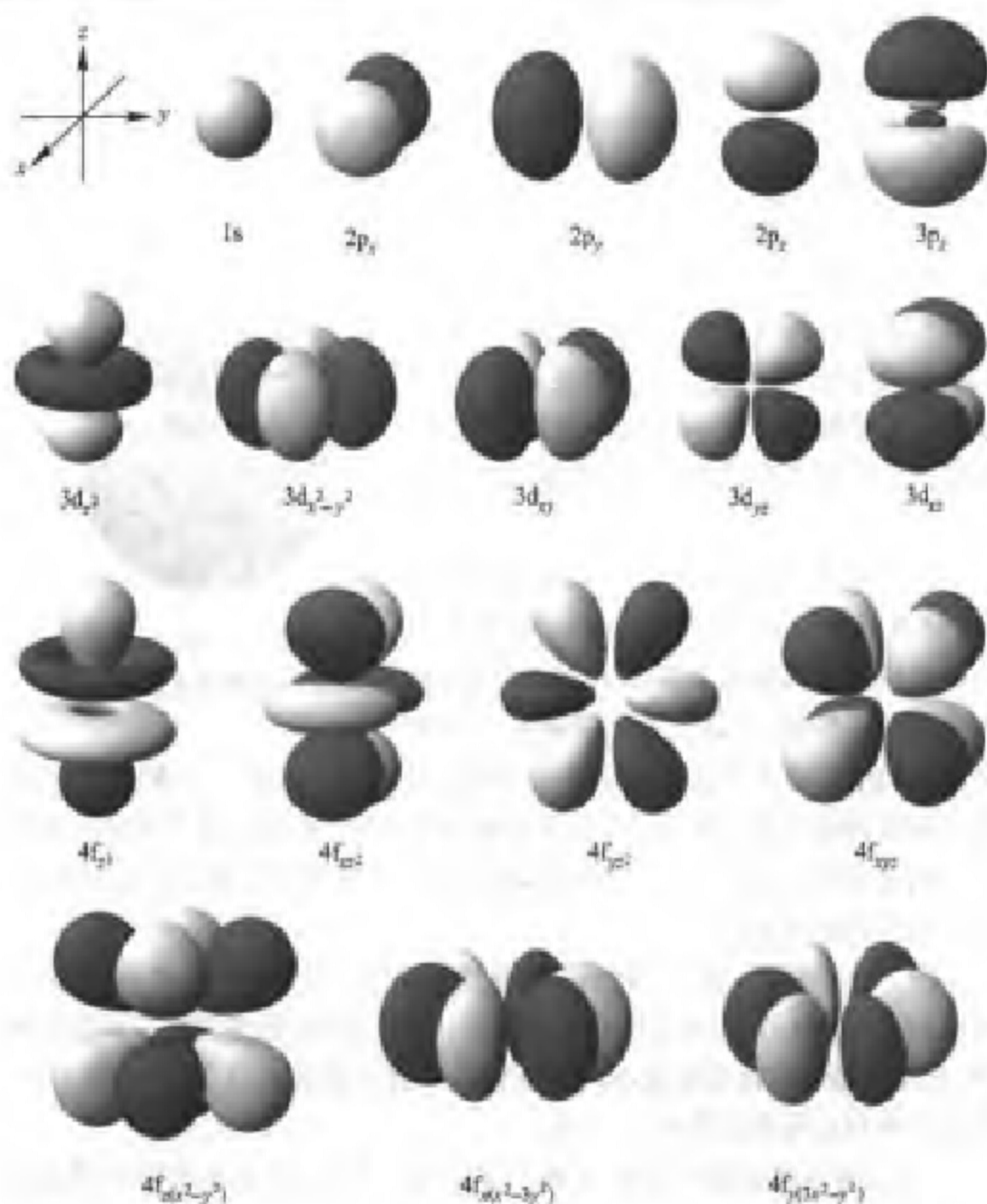


图 2-3 原子轨道界面图

(对于非等价轨道, 没有使用相同的标度)

(1) $R(r)-r$ 图, 反映原子轨道的径向部分 $R(r)$ 随 r 的变化情况, 称为径向函数图。

(2) $R^2(r)-r$ 图, 反映电子云的径向部分 $R^2(r)$ 随 r 的变化情况, 称为径向密度函数图。

这两种函数图的意义都很清楚, 不需要多加解释。

(3) $D(r)-r$ 图, 称为径向分布函数图。这种图形没有列入以上表格中, 它的含义有点特殊, 需要专门解释一下。

径向分布函数 $D(r) = R^2(r)r^2$, 这个貌似古怪的定义其实来历很简

单,已知波函数的归一化

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

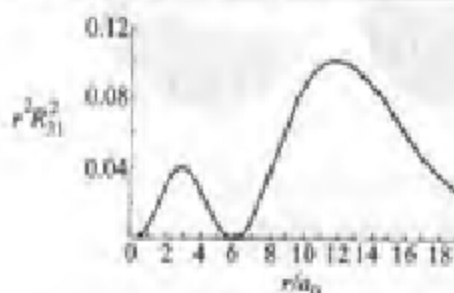
代表在无穷空间中发现电子的概率为 100%。如果暂时不对径向积分而只对角度积分,就意味着在任意一个球面上将所有方向的电子概率密度都加起来,代表了一个球面上的概率,或说是单位厚度球壳夹层中的概率:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 d\tau &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)]^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= r^2 R^2(r) dr \int_0^\pi \Theta^2(\theta) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2(\phi) d\phi \\ &\quad (\Theta \text{ 与 } \Phi \text{ 的积分均为 } 1) \\ &= r^2 R^2(r) dr \equiv D(r) dr \\ D(r) &\equiv r^2 R^2(r) \end{aligned}$$

初学者常常被径向分布函数图 $D(r)-r$ 和径向密度函数图 $R^2(r)-r$ 迥然不同的特征搞糊涂。例如,对 $3p_z$ 的下列两图就常常有人问:从原子核出发,考察电子云沿径向的变化,最大值究竟在第一峰值处还是第二峰值处?为什么两图互相矛盾呢?

其实并不矛盾,因为它们含义不同(见图 2-4)。

3p_z 径向分布函数图(沿径向去看单位厚度球壳夹层中概率的变化)



3p_z 径向密度函数图(沿径向去看直线上各点概率密度的变化)

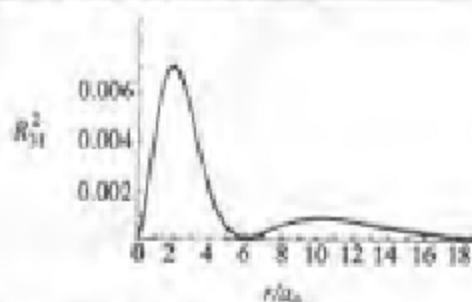


图 2-4 径向分布函数图 $D(r)-r$ 与径向密度函数图 $R^2(r)-r$ 的比较

比较这两图可以看出,尽管 $R^2(r)$ 图表明概率密度在大约 $2a_0$ 处最大,但由于在此半径上球面积较小,所以在 $D(r)$ 图上此处并不是最大值;而在大约 $12a_0$ 处,尽管概率密度不大,但球面积较大,使得 $D(r)$ 达到最大。正因为径向分布函数图 $D(r)-r$ 考虑了任意一个球面上所有方向的电子概率密度总和,代表了一个球面上的概率,或说是单位厚度球壳夹层中的概

率,所以常用于考察屏蔽效应。

2. 角度部分的对画图

角度部分的对画图有两种:

(1) $Y(\theta, \phi) - (\theta, \phi)$ 图,反映原子轨道的角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 随空间方位 θ, ϕ 的变化情况。称为波函数角度分布图。

(2) $|Y(\theta, \phi)|^2 - (\theta, \phi)$ 图,反映电子云的角度部分 $|Y(\theta, \phi)|^2$ 随空间方位 θ, ϕ 的变化情况。称为电子云角度分布图。

$Y(\theta, \phi)$ 图的画法是:从原子核出发,向空间各方位 (θ, ϕ) 引出长度为 $|Y|$ 值的线段,这些线段的端点连成空间闭曲面。然后将 Y 的正、负号标记在相应曲面上。 $|Y(\theta, \phi)|^2$ 图的画法与此类似,只不过线段长度为 $|Y|^2$,闭曲面没有正、负之分。

需要特别注意:分解得到的任何图形都只是从某一侧面描述轨道或电子云的特征,而绝不是轨道或电子云的完整图形!有些书中忽视这一问题导致概念错误,给初学者造成许多麻烦。最常见的一种错误是把波函数角度分布图 $Y(\theta, \phi)$ 说成是原子轨道,或制成模型作为教具。比较图 2-5 中图形,你不难看出二者的区别。如果说 $Y(\theta, \phi)$ 图“冒充” $2p_z$ 轨道界面图还容易鱼目混珠的话,“冒充” $3p_z$ 轨道界面图就要原形毕露了。

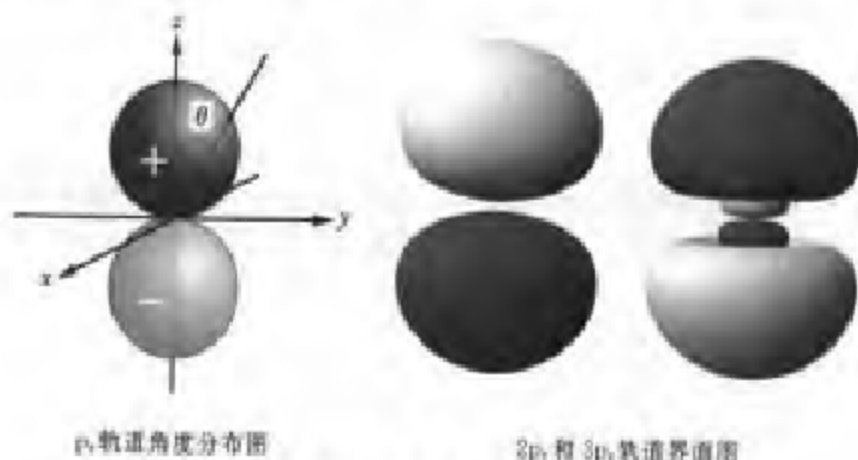


图 2-5 轨道角度分布图与轨道界面图的比较

在某些场合,如讨论轨道对称匹配或轨道对称守恒等问题,人们只关心轨道角度分布的位相关系。此时用简单的 $Y(\theta, \phi)$ 图代替复杂的轨道界面图是可以的,但这是特定条件下约定俗成的做法,与那种随意混淆二者关系的做法不同。

2.2.4 原子轨道的字称

在以上各种图形中,最能真实代表原子轨道的是波函数的界面图。从

这种图上,我们还能看出原子轨道的一种重要特征,任何一种原子轨道都有确定的反演对称性,也叫做“宇称”(parity)。而且,这种对称性与轨道角量子数的奇偶性相对应。

由于原子都是球对称的,所以,将原子轨道每一点的数值及其正负号,通过原子核延长到反方向等距离处(这种操作称为反演),你会发现,轨道或者是完全不变的,或者是形状不变而符号改变。前一种情况称为对称,记作g,意为偶;后一种情况称为反对称,记作u,意为奇。这种奇偶性就是所谓的宇称,而且与轨道角量子数的奇偶性是一致的。试对下列s,p,d,f轨道进行反演操作(图2-6),并对照s,p,d,f轨道的角量子数*l*(分别为0,1,2,3),你就会确信这一点。

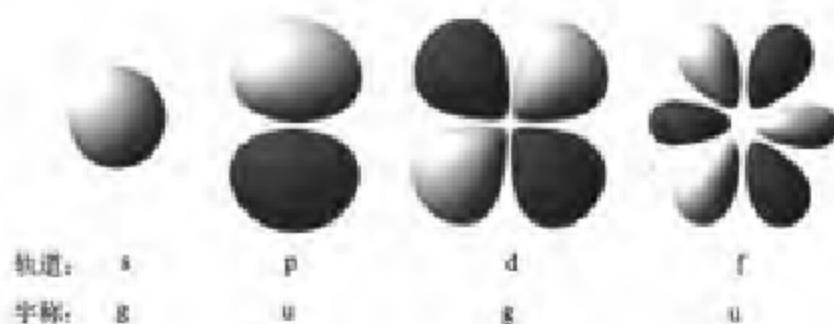


图 2-6 原子轨道的宇称

今后我们还将看到,宇称对光谱学具有重要意义。

2.3 量子数与可测物理量

2.3.1 算符与可测物理量

在“量子力学公设”中讲到,波函数包含着体系的全部可测物理量,每个可测物理量都对应着一个线性厄米算符。现在,让我们利用算符从波函数中“提取”出可测物理量。作法是:首先造出算符,然后用算符去求本征值或平均值。

以轨道角动量为例,在经典力学中,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\
 &= (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k}
 \end{aligned}$$

$$=M_x i + M_y j + M_z k$$

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

算符化:坐标不变,动量 p_q 换成 $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$ 。于是,

$$\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

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

Δ 称为勒让德算符。

用 \hat{M}_z 求轨道角动量 z 分量:

$$\begin{aligned} \hat{M}_z \psi &= R \Theta \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi = R \Theta \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right) \\ &= R \Theta \frac{\hbar}{i} im \Phi = m \hbar (R \Theta \Phi) = m \hbar \psi \end{aligned}$$

已知球谐函数方程可写成

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

又因为 Δ 与 r 无关,所以 $R(r)$ 可放到 Δ 之后,得 $\Delta \psi = l(l+1)\psi$ 。而 $\hat{M}^2 = \hbar^2 \Delta$,

所以 $\hat{M}^2 \psi = \hbar^2 \Delta \psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$, $M^2 = l(l+1)\hbar^2$

$$|\mathbf{M}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

以上分别将轨道角动量 z 分量算符和轨道角动量平方算符作用到氢原子轨道的一般表达式上,得到了轨道角动量 z 分量和轨道角动量平方这两个物理量的本征值的一般表达式(如果作用到某个具体的轨道上就得到本征值的具体值)。这些物理量都与各种量子数有关,因而都是量子化的。

是否对任何物理量都能求其本征值呢? 否! 我们刚才能够这样做,只是因为原子轨道是这两个算符的本征函数。对于另一些物理量,例如轨道角动量本身来讲,原子轨道并不是该算符的本征函数。这就只能利用平均值公式来求平均值了。至于为什么原子轨道不是轨道角动量算符的本征函数,原因是轨道角动量 3 个分量算符互不对易,所以一般说来,当其 z 分量有本征值时,其余两个分量就没有本征值了。于是,作为合矢量的轨道角动量也没有本征值。但可以求其平均值。

可见,只要有了波函数,我们就能利用算符去求各种物理量的本征值或平均值。表 2-3 列出一些重要的物理量公式,它们就是用上述做法得到的。请看,那些抽象的量子力学公设是不是逐渐显示出了它们明确的物理意义?

表 2-3 原子轨道和自旋角动量的有关公式

轨道角动量绝对值	轨道磁矩绝对值
$ M_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$	$ \mu_l = \left -\frac{g_l e}{2m_e} M_l \right = \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m_e} = \sqrt{l(l+1)}\beta_B,$ $g_l = 1, \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
轨道角动量 z 分量	轨道磁矩 z 分量
$M_{lz} = m_l \hbar$	$\mu_{lz} = -m_l \beta_B,$ $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
自旋角动量绝对值	自旋磁矩绝对值
$ M_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar$	$ \mu_s = \left -\frac{g_s e}{2m_e} M_s \right = \sqrt{s(s+1)} g_s \frac{e\hbar}{2m_e} = \sqrt{s(s+1)} g_s \beta_B,$ $g_s = 2.00232, \quad s = \frac{1}{2}$
自旋角动量 z 分量	自旋磁矩 z 分量
$M_{sz} = m_s \hbar$	$\mu_{sz} = -g_s m_s \beta_B, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$

2.3.2 角动量的空间量子化

现在,我们利用上述物理量,进一步探讨一下角动量的空间量子化。

原子中的电子在原子轨道上虽然不像经典模型(图 2-7)那样做圆周运动,但仍然有类似于圆周运动那样的轨道角动量矢量 l , 矢量的绝对值为 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 。

与经典模型不同的是:轨道角动量在磁场方向 z 的分量必须是量子化的。这样的分量共有 $2l+1$ 个,分别为 $m_l \hbar$ 。

例如,5 个 d 轨道角动量绝对值都是 $6^{1/2} \hbar = 2.4495 \hbar$, 它们在 z 轴上的分量分别为 $2 \hbar, 1 \hbar, 0, -1 \hbar, -2 \hbar$, 可见,即使最大的分量也小于轨道角动量本身。这表明:轨道角动量永远不可能与 z 轴重合,而是与 z 轴形成夹角 θ (参见图 2-8)。例如,5 个 d 轨道的 θ 值分别为 $35.264^\circ, 65.905^\circ, 90^\circ, 114.095^\circ, 144.736^\circ$ 。

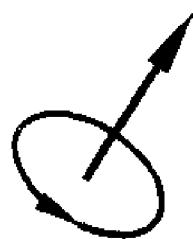


图 2-7 轨道角动量的经典图像

又因为,轨道角动量的 3 个分量算符互不对易, z 分量一旦有确定值, x 和 y 分量就不确定。所以,轨道角动量作为矢量,方向自然也就不确定,而是存在于圆锥面上(参见图 2-9)。

自旋角动量的情况与此相仿,只是矢量大小为 $\sqrt{s(s+1)}\hbar$, 在磁场方向 z 共有 $2s+1$ 个量子化的分量,分别为 $m_s \hbar$ 。

讨论多电子原子结构和光谱项时,还会用到这些概念。

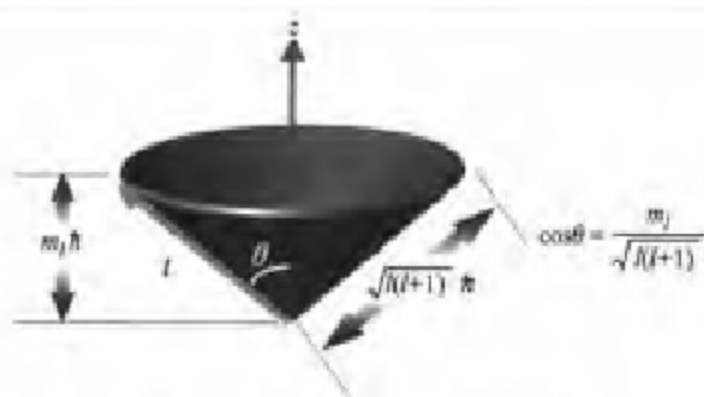


图 2-8 轨道角动量与 z 轴的夹角

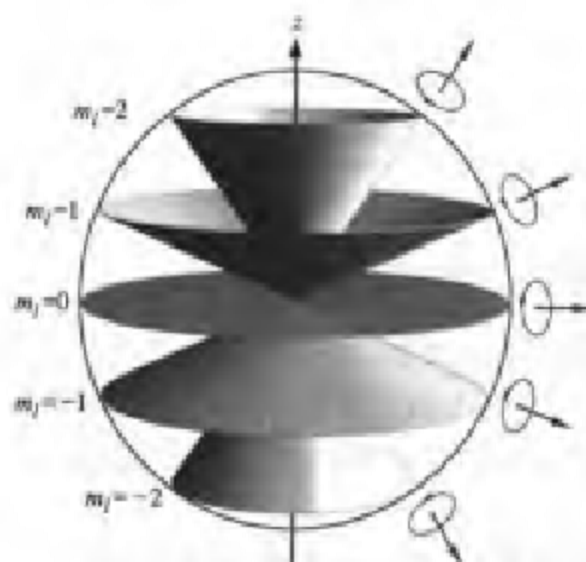


图 2-9 5 个 d 轨道的角动量空间量子化

现代科技

反氢原子

氢原子是最简单的原子,也是量子力学最早研究的对象。然而,科学家迄今仍在对氢原子进行新的研究。1995 年 9 月,科学家利用欧洲核子研究委员会(CERN)的低能反质子环,使反质子与氦原子对撞,合成 9 个反氢原子。反氢原子由一个反质子与一个正电子构成,尽管只存在了 $4 \times 10^{-10} \text{ s}$ 就与普通物质结合而湮没,但消失时放出的 γ 射线已被观测到,证实了反氢原子的合成。这是人类探索物质结构历程上新的一步。

2.4 多电子原子的结构

2.4.1 多电子原子 Schrödinger 方程的近似求解

学了单电子的氢原子和类氢离子结构,现在转向多电子原子的结构。我们很快就会发现,哪怕是再增加仅仅一个电子,原子的 Schrödinger 方程就无法精确求解了!问题的难度并不与电子数的多少成正比,关键在于电子之间的相互作用项导致无法分离变量。

然而,研究多电子原子的结构具有重要意义。所以,物理学家就想出种种办法,对多电子原子的 Schrödinger 方程近似求解。这种近似求解的数学过程是相当复杂的。在现阶段,只要求了解主要的思想和步骤,这有助于培养科学研究的能力。

1. 多电子原子的 Schrödinger 方程

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi$$

$1/r_{ij}$ 的存在使得无法将各个电子相互分离,也无法将每个电子的 3 个坐标相互分离。

2. 单电子近似

若略去 $\frac{e^2}{r_{ij}}$, 方程成为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} \right] \psi = E\psi$$

就可令 $\psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_n(n)$ 而化成 n 个单电子方程来求解。每一个电子的方程都有如下形式:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

整个原子的电子总能量为 $E = \sum_i E_i$ 。但这在物理上显然是不合理的,引进的误差很大。

假如对任何一个电子 i , 不考虑其余电子的瞬间位置,而只考虑它们在空间的概率密度分布,则这种概率密度分布是不变的,第 i 个电子就在这电

子云里运动。这样一来,不略去 e^2/r_i , 就能将多电子原子方程分成 n 个单电子方程来求解,这叫做单电子近似。每个电子的方程都有如下形式:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V'(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

此时任何一个电子 i 的方程中 $V'(\mathbf{r}_i)$ 只与代表自身位置的矢量 \mathbf{r}_i 有关。

但是,如果电子 i 所处的势场并不一定是与方向无关的球形对称,那么,电子 i 在运动中感受到的势能 $V'(\mathbf{r}_i)$ 就不但与电子 i 离开核的距离 r_i 有关,而且与它每一瞬间所处的空间方位 (θ_i, ϕ_i) 有关。一句话:尽管多电子原子方程已被分成 n 个单电子方程,但每一个单电子方程中电子 i 的矢径 \mathbf{r}_i 仍是 3 个坐标 (r_i, θ_i, ϕ_i) 的函数,无法对单电子方程进一步分离坐标变量。

3. 中心力场近似

若能进一步假定上述单电子方程中的势能仅仅是径向坐标 r_i 的函数,与空间方位 (θ_i, ϕ_i) 无关,就能对单电子方程进一步分离坐标变量。但这就进一步要求电子 i 处于一个球形电子云构成的球形势场中。换言之,其余电子对于电子 i 的作用可以被看成是从中心发出的,其效果是在一定程度上抵消了核对子电子 i 的吸引。所以,这种近似叫做“中心力场近似”。但这在物理上有根据吗?

所幸的是,德国天体物理学家 Unsöld 在 1927 年发现了下列定理:

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} = \text{常数}$$

该定理叫做 Unsöld 定理或球谐函数加法定理。它表明:任一亚层上各轨道电子云的角度分布总和,与空间方位 (θ, ϕ) 再无关系,因而是球形分布。

对子全满或半满亚层,这一点严格成立;在其他情况下有所偏离。所以,“中心力场近似”还是有一定的理论依据。于是,由多电子原子方程分解出来的每个单电子方程都有如下形式:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V'(r_i) \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

注意此方程中的坐标 r_i 不再是位置矢量,而只代表径向坐标,不再涉及角向坐标。

既然现在的势能只与径向有关,该单电子方程对于坐标分离变量时,势能就只会进入径向方程,而与角向有关的方程则不受影响。因此,多电子原子的轨道只有径向部分不同于氢原子,角向部分则与氢原子相同。

4. 自洽场方法 (SCF)

从上述单电子方程看,要构成第 i 个电子的势能算符,必须首先知道其余电子的概率密度分布,这就要求先知道这些电子的波函数;但为了得到这

些电子的波函数,也需要求解它们的方程,这又要求预先知道包括电子 i 在内的其余电子的波函数!但事实上,我们还没有任何一个波函数。这种互为因果关系的难题,需要用 SCF 方法来解决。

用 SCF 解决多电子原子的结构问题,最早由 Hartree 提出。其基本思想是:先为体系中每个电子都猜测一个初始波函数;然后挑出一个电子,用其余电子的概率密度分布作为势场,在此势场中求解该电子的 Schrödinger 方程,得到该电子的一个新波函数;

对体系中所有电子都进行这种计算,当完成一轮循环时,得到一组新波函数;

以新波函数取代旧波函数,投入下一轮计算;……如此循环往复,直到轨道(或能量)再无明显变化为止。

可见,这种作法是让轨道在循环计算过程中,自己与自己逐步达到融洽,故称自洽场(self-consistent-field, SCF)方法。

2.4.2 构造原理与 Slater 行列式

1. 构造原理

物理学家利用 SCF 对多电子原子进行了理论计算,并与原子光谱实验相结合,逐步阐明了多电子原子的结构。不但了解了多电子原子中的原子轨道和能级,而且了解了电子在各个轨道上的排布。通常把这种排布规律称为“构造原理”。

现在,物理学家和化学家都很熟悉,基态原子的电子在原子轨道中填充排布的一般顺序为

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$$

据此可写出大多数原子基态的电子组态。

例如: $Z=26$ 的 Fe 原子为

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^6$$

即 $[\text{Ar}](4s)^2(3d)^6$ 。

在某些特殊情况下,上述填充排布的顺序稍有变化。

构造原理可参见图 2-10,这正是元素周期律的基础。

2. Slater 行列式

以上介绍了多电子原子的电子组态。然而,这还不是描述原子整体状态的体系波函数,即总波函数。

原子轨道是指单电子波函数,且仅仅是空间部分而未包括自旋部分(单电子一词并非限定该轨道上只能容纳一个电子,而是说这种波函数可由单电子方程解出)。对于多电子原子,体系波函数不能称为轨道。

如何写出多电子原子的体系波函数呢?原子轨道都具有容纳 2 个电子

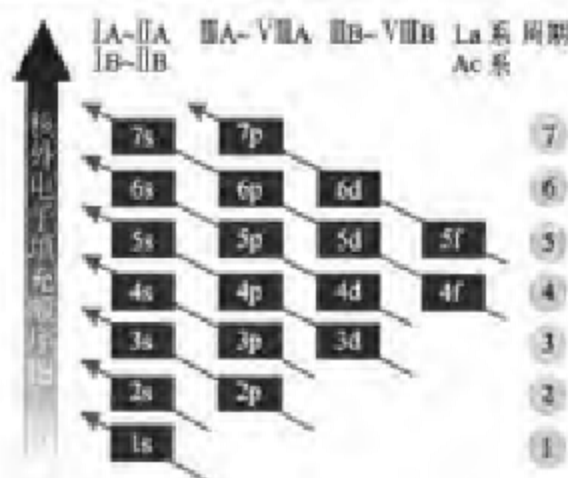


图 2-10 基态原子的核外电子填充顺序图

的能力,称为“空间轨道”;每一个电子又有 α, β 两种自旋态, α, β 称为自旋函数。空间轨道与自旋函数的乘积构成“自旋-轨道”(注意:空间轨道与空间函数是同义词,而自旋-轨道与自旋函数却不是同义词!)。每个自旋-轨道只能容纳一个电子。例如, Li 基态的 3 个自旋-轨道中各容纳了一个电子: $1s(1)\alpha(1)$, $1s(2)\beta(2)$, $2s(3)\alpha(3)$ 。

由于多电子体系的哈密顿算符中包含着不能被分离变量的电子间排斥算符,近似求解 Schrodinger 方程时必须引入一个基本近似——轨道近似,把 N 电子体系的波函数先近似地写成 N 个自旋-轨道的乘积,称之为“乘积函数”。Li 基态若用乘积函数表示,就是 $\Psi = 1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2) 2s(3)\alpha(3)$ 。

采用乘积形式意味着什么? 因为乘积函数绝对值平方给出的概率密度 $|\Psi|^2$ 等于自旋-轨道的概率密度之积,根据基础概率论,这仅当与 $|\Psi|^2$ 相关的各个事件彼此独立发生时才是正确的。可见,轨道近似隐含的是独立电子模型,又称单电子近似。但实际上,多电子体系中的电子运动并不完全独立,所以,轨道近似是一个严重缺陷。

若将乘积函数作为一个出发点再进一步考查,就会发现它并不能满意地描述体系的状态;它没有考虑电子的一个重要特性——不可分辨性!

以上任意指定 Li 的电子 1 占据 $1s \alpha$, 电子 2 占据 $1s \beta$, 电子 3 占据 $2s \alpha$ 。现在我们有理由问:既然电子不可分辨,难道不能让它们相互置换轨道吗? 譬如, $1s(2)\alpha(2)$, $1s(3)\beta(3)$, $2s(1)\alpha(1)$? 回答是,当然可以! 不仅如此,还可以作出其他形式的置换。

一般说来, N 电子体系有 $N!$ 种置换方式,产生 $N!$ 个乘积函数,它们的好坏无法区分,只好取其线性组合作为体系的波函数。线性组合形式很多,是否都适用于多电子体系呢? 否!

微观粒子的不可分辨性决定了交换两个粒子的坐标时体系的 measurable 性质 $|\Psi|^2$ 不变 (Ψ 不是 measurable 性质); 而 $|\Psi|^2$ 不变意味着 Ψ 可能变号或不变号, Ψ 不变号为对称波函数, Ψ 变号为反对称波函数。Pauli 原理指出: 玻色子体系波函数是对称的, 而费密子体系波函数是反对称的。因此, 乘积函数只有构成反对称线性组合才适用于多电子体系。

置换过程极其繁琐。幸而, 美国物理学家 Slater 在 1929 年发现, 这个结果可以用一个行列式简洁明了地给出。于是, Li 的 (零级) 体系波函数可写成

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

其特点是: 每一列对应一个自旋-轨道, 而每一行对应一个电子; 或反之, 因为转置不改变行列式。

有的初学者因不了解 Slater 行列式的物理意义而提出这样的问题: 为什么一个自旋-轨道可以容纳所有的电子? 为什么一个电子可以同时所有的自旋-轨道上存在? 其实, 这不是 Slater 行列式的物理意义。只要展开行列式, 就会发现它包含了所有置换方式, 这正是电子不可分辨性所要求的。

至于反对称性, 更是不言而喻: 交换两个电子相当于交换行列式的两行或两列, 当然会使 Ψ 变号。此外, 如果两行或两列相同, 行列式自动为零, 此即 Pauli 不相容原理。

附带指出, 有时会看到另一种处理步骤: 先分别构成空间轨道行列式和自旋函数行列式, 再取其对称性相反者相乘来构成体系波函数。但这只适用于某些特殊情况 (如二阶行列式), 而用自旋-轨道的 Slater 行列式作为体系波函数是普适作法。

对具有 M 个空间函数、 $2M$ (可将 $2M$ 记作 N) 个自旋-轨道的闭壳层体系 (无论原子或分子), 其 Slater 行列式形式是

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{(2M)!}} \times \\ &\begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\beta(1) & \varphi_2\alpha(1) & \varphi_2\beta(1) & \cdots & \varphi_M\alpha(1) & \varphi_M\beta(1) \\ \varphi_1\alpha(2) & \varphi_1\beta(2) & \varphi_2\alpha(2) & \varphi_2\beta(2) & \cdots & \varphi_M\alpha(2) & \varphi_M\beta(2) \\ \varphi_1\alpha(3) & \varphi_1\beta(3) & \varphi_2\alpha(3) & \varphi_2\beta(3) & \cdots & \varphi_M\alpha(3) & \varphi_M\beta(3) \\ \varphi_1\alpha(4) & \varphi_1\beta(4) & \varphi_2\alpha(4) & \varphi_2\beta(4) & \cdots & \varphi_M\alpha(4) & \varphi_M\beta(4) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \varphi_1\alpha(2M) & \varphi_1\beta(2M) & \varphi_2\alpha(2M) & \varphi_2\beta(2M) & \cdots & \varphi_M\alpha(2M) & \varphi_M\beta(2M) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2M)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\beta(2) & \varphi_2\alpha(3) & \varphi_2\beta(4) & \cdots & \varphi_M\alpha(2M-1) & \varphi_M\beta(2M) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

最后一式是 Slater 行列式的缩写式,只写出了行列式的主对角元。为简洁起见,以上行列式将电子编号只标在自旋函数之后。有时,自旋-轨道不明确写出 α 与 β ,而是在空间函数上加横线代表与否则代表 α 态与 β 态。

闭壳层原子只需要一个 Slater 行列式。开壳层原子,例如 Li 原子,它的第三个电子也可以是 $2s(3)\beta(3)$,从而构成另一种行列式,这就需要多个行列式再进行线性组合。

2.5 原子光谱项

2.5.1 组态与状态

由主量子数 n 、角量子数 l 描述的原子中电子排布方式,称为原子的电子“组态(configuration)”。

对于多电子原子,单电子态描述的轨道角动量大小 $|l|$ 、自旋角动量大小 $|s|$ 都是观察不到的。对于不太重的元素能够观察的是原子中所有电子的轨道角动量矢量耦合成的总轨道角动量矢量 L 的大小 $|L|$ 、所有电子的自旋角动量矢量耦合成的总自旋角动量矢量 S 的大小 $|S|$,以及 L 与 S 耦合成的总角动量矢量 J 的大小 $|J|$ 。

这意味着,对于多电子原子,电子组态仅仅是一种粗略的描述,更细致的描述需要给出原子的“状态(state)”,而状态可由组态导出。描述原子的状态使用原子光谱项(term)。对于多电子原子,组态与状态是相当不同的。

对原子状态的深刻理解,需要错综复杂的量子力学角动量理论。下面我们借助矢量耦合模型作一点简单的描述,然后介绍求原子光谱项的一些规则。

2.5.2 $L-S$ 矢量耦合模型

在矢量耦合模型中,有两种耦合方案:

如果静电相互作用大于轨道-自旋耦合作用(例如轻原子中),首先由电子的轨道角动量矢量 l_1 和 l_2 耦合成总轨道角动量矢量 L ;电子的自旋角动量矢量 s_1 和 s_2 耦合成总自旋角动量矢量 S ;然后再由 L 与 S 耦合成原子的总角动量矢量 J 。这种耦合方案叫做 $L-S$ 耦合或 Russell-Saunders 耦合。

反之,如果轨道-自旋耦合作用大于静电相互作用(例如重原子中),则首先由 l_1 和 s_1 耦合成 j_1 , l_2 和 s_2 耦合成 j_2 ,然后再由 j_1 和 j_2 耦合成原子的总角动量矢量 J 。这种耦合方案叫做 $j-j$ 耦合。

实际上,这两种方案代表了两种极端情况。实际的情况介于二者之间。

不过,实验表明,即使像 Pb 这样的重原子,也远未达到纯粹的 $j-j$ 耦合。很多常见的较轻原子可以用 $L-S$ 耦合方案较好地描述。图 2-11 就是此方案的矢量进动图。

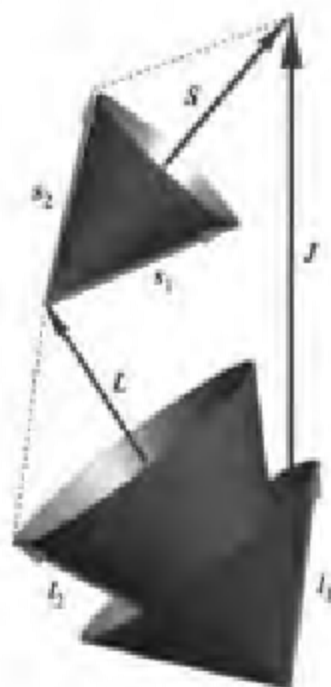


图 2-11 $L-S$ 耦合方案的矢量进动图

L, S 矢量分别是由 l, s 矢量以特定方式作矢量加法而成,以保证合矢量的 z 分量也是量子化的。相应地,由量子数 l, s 构成量子数 L, S 时满足特殊的规则。

原子光谱项标明了该状态下与物理量 L, S, J 对应的量子数 L, S, J 。

2.5.3 原子光谱项和光谱支项的求法

原子光谱项记作 ^{2S+1}L , 光谱支项记作 $^{2S+1}L_J$ 。其中 L 不以数字标记, 而以对应的大写字母标记:

$L=0$	1	2	3	4	5...
S	P	D	F	G	H...

(注意两处 S 的不同含义: 一处是 $L=0$ 的代号, 另一处是总自旋角动量量子数)。

几个电子若主量子数 n 相同, 角量子数 l 也相同, 则称这些电子为等价电子, 否则为非等价电子。等价电子形成的组态叫做等价组态, 非等价电子

形成的组态叫做非等价组态。

这两种组态的光谱项求法不同,必须分别讨论。

1. 非等价组态光谱项

非等价组态光谱项求法极其简单,只要写出两个电子的 l 值,从它们的和到它们的差的绝对值之间,取间隔为 1 的所有整数,就是所求各谱项的 L 值;再写出两个电子的 s 值,取其和到其差的绝对值之间所有间隔为 1 的数,就是所求各谱项的 S 值,进而写出自旋多重度 $2S+1$;将以上每一个 L 与每一个自旋多重度进行组合,就得到全部谱项。

$$l_1 \text{ 与 } l_2: \quad L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$s_1 \text{ 与 } s_2: \quad S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2| = 1 \text{ 和 } 0$$

多个非等价电子的 l 的组合必须逐次进行, s 也是如此。

光谱支项的求法:支项是针对每一个特定的谱项来写的,所以,没有指定一个谱项之前,绝不能求 J 值写支项!只有指定一个谱项后,才能用它的 L 与 S 来计算属于它的各个支项的 J 值:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

2. 等价组态光谱项

等价组态光谱项不能采用非等价组态光谱项那种求法,否则将会出现一些违反 Pauli 原理的情况。等价组态光谱项虽然有多种求法,但最基本的方法是所谓“行列式波函数法”。具体做法是:首先画出所有不违反 Pauli 原理的电子排布方式,称为微状态。然后按下列步骤计算、分类从而确定谱项:

(1) 对每一个微状态,将各个电子的 m_l 求和得到 M_L ,将各个电子的 m_s 求和得到 M_S ;

(2) 从 M_L 列中选出一个最大的 M_L 作为所求谱项的 L 值,同时从 M_L 列挑出 $M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$ 的 $(2L+1)$ 个分量;

(3) 从 M_S 列中,选出与上述最大 M_L 对应的一个最大 M_S 作为所求谱项的 S 值,同时从 M_S 列挑出 $M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S$ 的 $(2S+1)$ 个分量;

(4) 将第(2)、(3)两步挑出的 M_L 分量与 M_S 分量组合,共有 $(2L+1)(2S+1)$ 行,它们都产生同样的谱项。然后,将这些行划掉。

(5) 对剩下的各行重复第(2)、(3)、(4)步骤,得到新的谱项。依此类推,直到所有的行都被划掉为止。

图 2-12 中箭头指示了最大 M_L 为 2、对应最大 M_S 为 0,得到 5 个 1D 谱项的过程。请打开 CD,按照动画演示来熟悉以上各步骤。

现在可以说明:

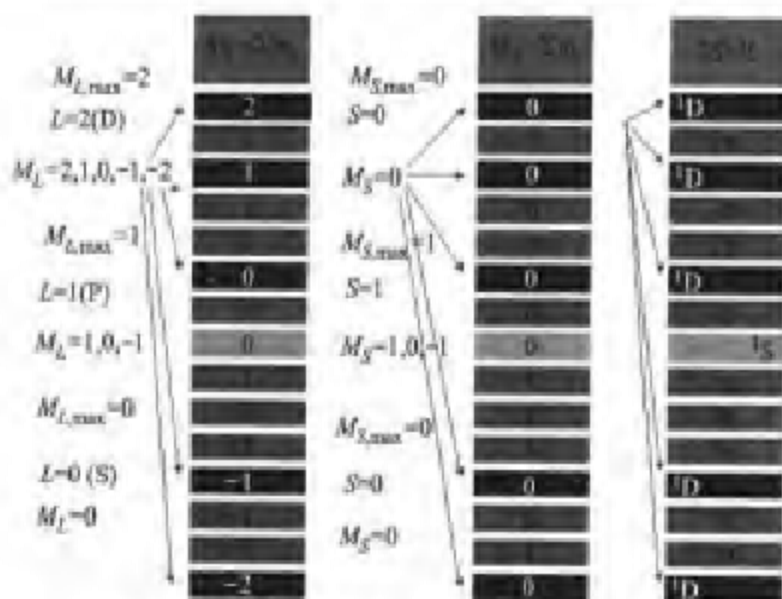


图 2-12 用行列式波函数法求等价组态光谱项

- (1) 主量子数虽然与能量关系密切,但与谱项的写法没有直接关系。
- (2) 写谱项时,对于全充满的亚层可以不管,因为它只产生 $L=0$ 和 $S=0$,对耦合没有影响。
- (3) 空穴规则:一个亚层上填充 N 个电子与留下 N 个空穴,产生的谱项和支项相同。例如, d^2 与 d^8 组态产生的谱项是相同的(不过,这两种情况下能量最低的支项却不同,因为它们分别属于多于或少于半充满两种不同的情况。这将在下面介绍 Hund 规则时讨论)。
- (4) 谱项左上角标记自旋多重度 $(2S+1)$ 而不用 S ;自旋多重度的值正好等于该谱项的支项的数目。不过,这只对 $S \leq L$ 才成立;若 $S > L$,例如 3S , $S=1, L=0, J=1$,只有一个支项 3S_1 。可见,此时支项个数并不等于 $(2S+1)$,而等于 $(2L+1)$ 。但无论哪种情况,谱项左上角都是标记自旋多重度 $(2S+1)$ 。

显然,求等价组态的光谱项是非常繁琐的。但是,如果只有两个等价电子,则可用一种非常简单的方法求出等价组态的光谱项。这种方法叫做 M_L 表,下面给出图示。

(1) 按图 2-13 所示,分别写出两个等价电子的 l 和 m_l 值;

(2) 在行、列交叉点上对两个 m_l 值求和,构成 M_L 表;

(3) 在主对角线之下画一条线(让主对角元位于线的右上方),线的右上区为单重态区,左下区为

	$l=1$			
$m_l=1$	0	-1		
	2	1	0	1
	1	0	-1	0
	0	-1	-2	-1

图 2-13 用 M_L 表求二电子等价组态的光谱项

三重态区；

(4) 在两个区中,按 CD 中色块所示,划分拐角形框；

(5) 每个拐角形框中的最大值就是谱项的 L ,所在区就决定了自旋多重度 $2S+1$ 。

具体步骤请看 CD。

2.5.4 基谱项的确定:Hund 规则

能量最低的谱项或支谱项叫做基谱项。基谱项可以利用 Hund 规则来确定。

Hund 第一规则: S 最大的谱项能级最低;而在 S 最大的谱项中又以 L 最大者能级最低。

Hund 第二规则:用于区分支谱项的能量。若谱项来自少于半充满的组态, J 小的支谱项能量低;若谱项来自多于半充满的组态, J 大的支谱项能量低。正好半充满怎么办?此时

$$M_l = \sum m_l = 0, \quad L = 0$$

无论 S 为何值,都只有一个 $J=S$ 的支项,根本不必用 Hund 第二规则。

应当注意, Hund 规则适用的范围是:

- (1) 由基组态而不是激发组态求出的谱项;
- (2) 只用于挑选出基谱项,而不为其余谱项排序!

在有些情况下,我们只需要了解基谱项,那么,无论多么复杂的组态,也有求基谱项的快速方法:

(1) 在不违反 Pauli 原理前提下,将电子填入轨道,使每个电子 m_l 尽可能大, m_s 也尽可能大;

(2) 求出所有电子的 m_s 之和作为 S , m_l 之和作为 L ;

(3) 对少于半充满者,取 $J=L-S$;对多于半充满者,取 $J=L+S$ 。

由此即可定出基谱项。这对于非等价组态和等价组态都适用。

例 1 少于半充满:C $1s^2 2s^2 2p^2$ (写谱项时省略全充满亚层的 $1s^2 2s^2$)。



$$m_l = 1 \quad 0 \quad -1$$

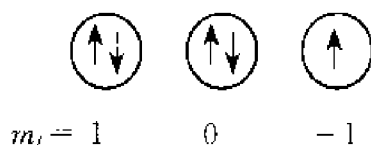
因为 $m_s = 1/2 + 1/2 = 1$, 所以 $S=1$, $2S+1=3$;

因为 $m_l = 1 + 0 = 1$, 所以 $L=1$;

因为属于少于半充满组态,所以 $J=L-S=1-1=0$;

所以基谱项为 3P_0 。

例2 多于半充满: $\text{Br} [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$ 。



因为 $m_s = 1/2 + (-1/2) + 1/2 + (-1/2) + 1/2 = 1/2$ 。

所以 $S = 1/2, 2S + 1 = 2$;

因为 $m_l = 1 + 1 + 0 + 0 + (-1) = 1$, 所以 $L = 1$;

因为属于多于半充满组态, 所以 $J = L + S = 1 + 1/2 = 3/2$;

所以基谱项为 $^2P_{3/2}$ 。

2.5.5 跃迁选律

原子光谱是原子能级之间的跃迁产生的。但在原子世界中, 这种跃迁也必须遵从某些规则, 并不是任何两个能级之间都可以随便跃迁。这些规则就是所谓的“跃迁选律”。允许的电偶极跃迁选律如下:

$$\Delta S = 0;$$

$\Delta L = 0, \pm 1$ (但从 $L=0$ 到 $L=0$ 禁阻。单电子原子基态为 s 态, 如果 $\Delta L = 0$, 就只能从 $L=0$ 到 $L=0$, 而这是禁阻的。因此只有 $\Delta L = \pm 1$);

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (但从 } J=0 \text{ 到 } J=0 \text{ 禁阻)};$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \text{ (但 } \Delta J = 0 \text{ 时, 从 } M_J = 0 \text{ 到 } M_J = 0 \text{ 禁阻)}。$$

这些选律在轨道-自旋耦合作用变强时 (例如重原子中) 会逐渐失效, 在 $j-j$ 耦合方案中完全不起作用。所以, $\Delta S \neq 0$ 的跃迁在轻原子中非常弱, 而在重原子中可能相当强。

此外, 原子都是中心对称的, 所以, 跃迁还要受到 Laporte 选律的限制。为了搞清什么是 Laporte 选律, 首先需要知道谱项的字称。

我们还记得, 原子轨道都有确定的字称。电子排布在轨道上形成组态, 进而确定谱项, 所以, 谱项也有确定的字称。用下列两种方法的任意一种就很容易求出谱项的字称:

(1) 对于组态中各个电子的轨道角量子数 l 求和, 总和的奇偶性就等于该组态所有谱项的奇偶性。即: 总和若为偶数, 谱项的字称为 g ; 总和若为奇数, 谱项的字称为 u 。

(2) 将组态中各个电子按所在轨道的字称相乘, 规则是 $g \cdot g = u \cdot u = g$, $g \cdot u = u \cdot g = u$ (注意: 每个电子一项, 而不是每个轨道一项)。积的字称等于该组态所有谱项的字称 (这种乘积叫做“直积”, 以后求直积时将使用特殊的乘号 \otimes)。

Laporte 选律:电偶极跃迁只能发生在不同宇称的态之间。这个选律是严格的(它对于有对称中心的分子也是适用的。正是由于这一限制,过渡金属配合物中的 $d-d$ 跃迁通常是弱带,因为这种跃迁是宇称不变的 $g-g$ 跃迁。这种跃迁会发生是由于某些原因使对称中心受到轻微破坏,但跃迁仍是困难的)。

图 2-14 示出对组态 np^2 考虑各种相互作用时发生的能级分裂。尽管产生了许多能级,但由于同一组态导出的所有谱项的宇称都相同。因此,这些谱项之间的跃迁都是禁阻的。

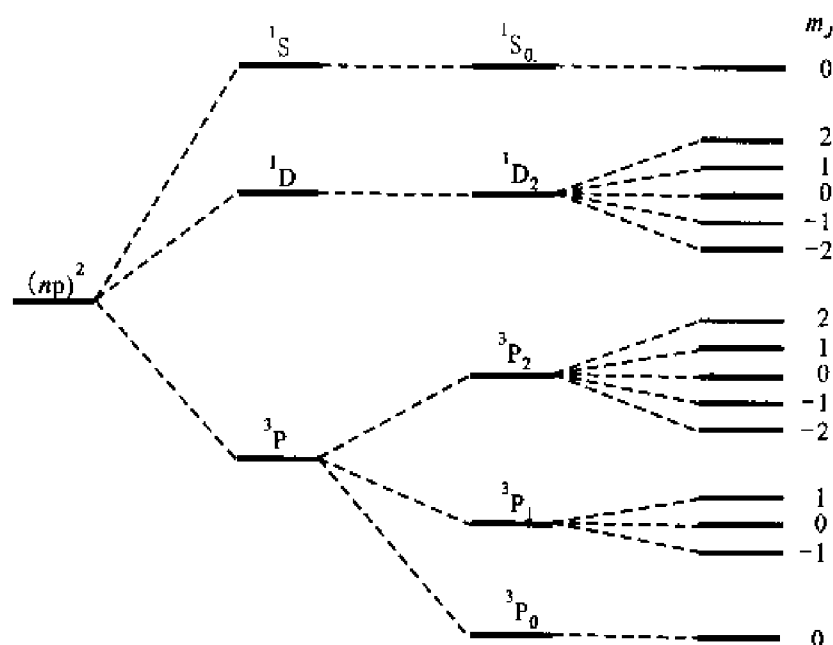


图 2-14 $(np)^2$ 组态的能级分裂

原子处于外磁场中,由 Zeeman 效应产生的微能态数目等于微状态数目,但它们来自不同的出发点,并不是一一对应关系。

习 题

2.1 选择题

(1) p^2 组态的原子光谱项为:

- (A) $^1D, ^3P, ^1S$ (B) $^3D, ^1P, ^3S$ (C) $^3D, ^3P, ^1D$

(2) Hund 规则适用于下列哪种情况:

- (A) 求出激发组态下的能量最低谱项
 (B) 求出基组态下的基谱项
 (C) 在基组态下为谱项的能量排序

(3) 配位化合物中 $d \rightarrow d$ 跃迁一般都很弱, 因为这种跃迁属于

- (A) $g \rightarrow g$ (B) $g \rightarrow u$ (C) $u \rightarrow u$

(4) Cl 原子基态的光谱项为 2P , 其能量最低的光谱支项为

- (A) $^2P_{3/2}$ (B) $^2P_{1/2}$ (C) 2P_0

2.2 辨析下列概念, 注意它们的相互联系和区别:

- (1) 复波函数与实波函数;
- (2) 轨道与电子云;
- (3) 轨道的位相与电荷的正负;
- (4) 径向密度函数与径向分布函数;
- (5) 原子轨道的角度分布图与界面图;
- (6) 空间波函数、自旋波函数与自旋-轨道;
- (7) 自旋-轨道与 Slater 行列式;
- (8) 组态与状态。

2.3 $Y_{A_2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$

- (1) 计算节面对应的 θ ;
- (2) 计算极大值对应的 θ ;
- (3) 在 yz 平面上画出波函数角度分布图的剖面, 绕 z 轴旋转一周即成波函数角度分布图。对照下列所示的轨道界面图, 从物理意义和图形特征来说明二者的相似与相异。



2.4 氢原子基态的波函数为

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

试计算 $1/r$ 的平均值, 进而计算势能平均值 $\langle V \rangle$, 验证下列关系:

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

此即量子力学维里定理, 适用于库仑作用下达到平衡的粒子体系 (氢原子基态只有一个 $1s$ 电子, 其能量等于体系的能量) 的定态, 对单电子原子和多电子原子具有相同的形式。

2.5 R. Mulliken 用原子中电子的电离能与电子亲和能的平均值来定义元素电负性。

试从原子中电子最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的角度想一想,这种定义有什么道理?

- 2.6 原子中电子的电离能与电子亲和能之差值的一半,可以作为元素化学硬度的一种量度(硬度较大的原子,其极化率较低)。根据这种定义,化学硬度较大的原子,其HOMO与LUMO之间的能隙应当较大还是较小?
- 2.7 将 $2p_{+1}$ 与 $2p_{-1}$ 线性组合得到的 $2p_x$ 与 $2p_y$,是否还有确定的能量和轨道角动量 z 分量?为什么?
- 2.8 原子的轨道角动量为什么永远不会与外磁场方向 z 重合,而是形成一定大小的夹角?计算 f 轨道与 z 轴的所有可能的夹角。为什么每种夹角对应于一个锥面,而不是一个确定的方向?
- 2.9 不用行列式波函数法,快速求得S原子基组态产生的所有谱项。
- 2.10 快速求得P原子的基谱项。
- 2.11 Ni^{2+} 的电子组态为 d^8 ,试用 M_L 表方法写出它的所有谱项,并确定基谱项。原子光谱表明,除基谱项外,其余谱项的能级顺序是 $^1D < ^3P < ^1G < ^1S$,你是否能用Hund规则预料到这个结果?
- 2.12 d^n 组态产生的谱项,其宇称与电子数 n 无关,而 p^n 组态产生的谱项,其宇称与电子数 n 有关。为什么?
- 2.13 试写出闭壳层原子Be的Slater行列式。
- 2.14 Pauli原理适用于玻色子和费米子,为什么说Pauli不相容原理只适用于费米子?

第三章 双原子分子结 构与化学键理论

Chapter 3 The Structure of Diatomic Molecules and Chemical Bond Theory



地球是一个美丽的星球。万里长空天风浩荡,蔚蓝的海洋波澜壮阔,地壳中蕴藏着丰富的矿产,大地上覆盖着绿色的森林和植被。逾百万种动物在这里生活。蛙鸣鸟唱,鹰飞鱼跃,一派勃勃生机。自然界创造了最高级的生命——人类,而人类不仅开始了认识自然的过程,而且以其创造性活动进一步丰富了自然界。今天,人类的探索领域已经延伸到浩瀚的宇宙,并在这种探索中认识到了物质世界多样性背后的统一性。

目前,人类认识的有机和无机物质多达两千多万种,其中很多是人类创造的。而从化学水平来看,构成这个大千世界的“砖石”——原子,已知的不过 112 种,其中,天然存在而数量较多的只有几十种,这不能不令人惊叹!

奇迹的根源主要来自于化学键。正是化学键将种类如此少的原子结合成了无穷无尽的分子,从最简单的大气成分到最复杂的高级生命形式。

我们已经学习了原子结构的基本知识,下一步自然是了解分子结构和化学键,双原子分子是入门的第一步。

量子力学诞生之前,化学键被视为一种特殊的化学力。量子力学应用于化学,揭示了化学键——尤其是共价键——的本质。

量子力学对分子的处理已被证明是成功的。只是随着体系的增大,计算量急剧增加。化学家总是希望有一些比较简单适用的近似方法,能够方便地说明许多化学问题。所以,在量子力学基础上发展了价键理论(VB)和分子轨道理论(MO),以及用于配位化学的配位场理论(本书暂不讨论)。

MO 和 VB 理论都注意到电子配对的作用,但处理的方式有所不同。VB 理论一开始就把分子看成是由原子实(核加内层电子)和成键的价电子组成;而 MO 理论则是首先计算原子轨道可能形成的分子轨道,然后才按照构造原理将电子填充到分子轨道中。所以,VB 与化学家对于分子的概念有更密切的关系,也更早被化学家熟悉。MO 理论发展稍晚一些,但具有某些独特的优势,特别是随着计算机的广泛应用,以 MO 理论为主要内容的量子化学计算在最近二十多年取得了引人注目的成就。本章对这二者都将摘要介绍,但更偏重于 MO 理论。

3.1 分子轨道理论(MO)

我们学习原子结构是从单电子原子 H 开始的,同样,讨论分子结构也不妨从单电子分子 H_2^+ 起步。

与单电子原子类似,分子中也只有单电子体系的 Schrödinger 方程才能精确求解。尽管如此,我们也并不去精确求解 H_2^+ 的 Schrödinger 方程。原因之一是这对初学者来说仍然太复杂,原因之二是这种精确求解的方法并

不能推广到其他分子上去。所以,下面拟用一种近似解法——变分法来求解 H_2^+ 的 Schrödinger 方程。

3.1.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程与 B. O. 近似

显然, H_2^+ 是一个三质点体系(见图 3-1), 我们如何能够只写出其中电子的 Schrödinger 方程呢? 这需要借助于定核近似, 也称 B. O. 近似, 因为这种处理是由 M. Born 和 J. R. Oppenheimer 于 1927 年提出的。

B. O. 近似的基础是核比电子重得多这一事实。不难想像, 核运动时, 电子能够立即调整其分布以适应新的势场。或者按经典说法: 在电子运动一周时, 核构型的改变可以忽略, 于是可以把核看作是静止的, 并在这种核构型中计算分子的电子分布。核坐标仅以参数形式而不以变量形式在方程中出现。既然如此, 就可以从分子哈密顿算符中略去核动能项, 写出电子运动的 Schrödinger 方程:

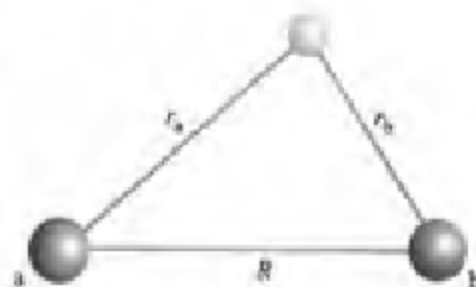


图 3-1 H_2^+ 坐标

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right] \psi = E \psi \quad (3.1)$$

在原子单位制中:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = E \psi \quad (3.2)$$

在化学变化问题中, 电子运动状态是化学家关心的主要目标, 所以, 这样做是合理的。

哈密顿算符中各项的物理意义是很清楚的: 第一项是电子动能, 第二、三项是电子与核的吸引能, 第四项是两核的排斥能。

原子单位(a. u.)是量子化学家习惯用的一种单位, 尽管与国际单位制(SI)不一致, 但在实践上具有重要意义。

在原子单位制中, 质量单位为电子质量 m_e , 电荷单位为电子电荷 e , 角动量单位为 Planck 常数 \hbar 除以 2π , 记作 \hbar 。所以, 在原子单位制中, m_e, e, \hbar 的数值均为 1。由此导出: 长度单位为 Bohr, $1 \text{ Bohr} = a_0 = \hbar^2 / (m_e e^2) = 0.52918 \text{ \AA}$; 能量单位为 Hartree, $1 \text{ Hartree} = e^2 / a_0 = 27.212 \text{ eV}$ 。

对于微观体系, 使用原子单位不但使方程省写了 m_e, e, \hbar 等物理常数而得到简化, 更重要的是, 当未来时代将有关的基本物理常数值测得更准确

时,使用原子单位表达的物理量也不需要修改。

3.1.2 变分原理及其证明

对于多数化学和物理问题,精确求解 Schrödinger 方程是不现实的,需要借助于某些近似方法。变分法和微扰法是两种常用方法。下面只介绍变分法的基本原理。

变分原理(variation principle)可以用一句话简单地概括:利用任意波函数计算出的能量,不可能小于体系真实的基态能量。讲得详细一点是:

给定一个体系的哈密顿算符 \hat{H} ,其最低能量本征值为 E_0 (尽管 E_0 的真实值通常并不知道)。如果使用满足该问题边界条件的任意品优函数 Φ ,求出能量平均值 $\langle E \rangle = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, 则 $\langle E \rangle$ 必然大于等于体系最低能量本征值 E_0 , 而永远不会小于 E_0 , 即

$$\langle E \rangle = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0 \quad (3.3)$$

此式在量子化学中经常使用。初学者可能不明白为何要把能量写成积分形式,而不用更“简单”的形式 $E = \frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ 。事实上,能量 E 与电子运动坐标无关,所以,通过积分将电子运动坐标积掉,正好达到这样的目的。而 $\frac{\hat{H}\psi}{\psi}$ 却是函数,随电子运动而随处变化。

下面,我们对此作一证明。

首先将 $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0$ 改写成 $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau - E_0 \geq 0$ 。若 Φ 是归一化的, $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$, 又可以写成

$$I \equiv \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau - E_0 \int \Phi^* \Phi d\tau = \int \Phi^* (\hat{H} - E_0) \Phi d\tau \geq 0$$

令 ψ_i, E_i 代表体系的真实本征函数和本征值, 即 $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$ 。

由于本征函数组成完备集, 所以可把“尝试变分函数” Φ 用 ψ_i 展开:

$$\Phi = \sum_i c_i \psi_i \quad (3.4)$$

把线性展开式(3.4)代入 I 定义式:

$$\begin{aligned}
 I &= \int \left[\sum_k c_k^* \psi_k^* \right] (\hat{H} - E_0) \left[\sum_j c_j \psi_j \right] d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) c_j \psi_j d\tau \\
 &= \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j c_j (\hat{H} - E_0) \psi_j d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j c_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau \\
 &= \int \sum_k \sum_j c_k^* c_j \psi_k^* (E_j - E_0) \psi_j d\tau \\
 &= \int \sum_k \sum_j c_k^* c_j (E_j - E_0) \psi_k^* \psi_j d\tau \\
 &= \sum_k \sum_j c_k^* c_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad (\text{因为积分与求和可交换顺序}) \\
 &= \sum_k \sum_j c_k^* c_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (\text{因为本征函数正交归一化}) \\
 &= \sum_k c_k^* c_k (E_k - E_0) \quad (\text{因为对 } j \text{ 求和时, 仅 } j=k \text{ 的 } \delta_{kj} \text{ 为 } 1, \text{ 否则为 } 0) \\
 &= \sum_k |c_k|^2 (E_k - E_0) \geq 0 \quad (\text{因为 } |c_k|^2 \geq 0, E_0 \text{ 是最低本征值, } (E_k - E_0) \geq 0)
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

证毕。

式中的 δ_{ij} 是一个常用的数学符号, 称为 Kronecker delta, 它只有两个可能的值, 当 $i=j$ 时取 1, 否则取 0。

以上假定尝试变分函数是归一化的 Φ 。如果尝试变分函数是未归一化的 ϕ , 乘以归一化系数 N 才等于归一化的 Φ :

$$\Phi = N\phi$$

代入 $\langle E \rangle$ 式得

$$\langle E \rangle = \int (N\phi)^* \hat{H} (N\phi) d\tau = |N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq 0 \tag{3.6}$$

归一化系数 N 的求法是:

$$\text{因为} \quad \int (N\phi)^* (N\phi) d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1$$

$$\text{所以} \quad |N|^2 = \frac{1}{\int \phi^* \phi d\tau} \tag{3.7}$$

将式(3.7)代入式(3.6), 得

$$\langle E \rangle = |N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq 0 \tag{3.8}$$

式(3.8)不但适用于未归一化尝试变分函数,也适用于归一化尝试变分函数。因为,对于后一种情况,式(3.8)分母为1,还原成式(3.3)。

变分原理的重要意义在于:只要我们设想出一系列的尝试变分函数,逐个求其能量平均值,那么,其中能量最低的那个函数一定最接近体系的真实波函数。假如某人很幸运,正好猜中了体系真实波函数,那么求得的能量平均值就是体系的真实基态能量 E_0 。不过,这样的好事至今还没有人遇到过。

变分法有一个缺点:计算结果对尝试变分函数的形式依赖性较大。如果你尝试的函数形式与真实波函数形式相去甚远,那么,用变分法尽管能得到这种函数形式下的最好结果,但仍然可能远离体系真实波函数。

由此可见,选择合适的尝试变分函数 Φ 形式相当重要。但困难在于,这种选择并没有一定之规,往往要根据物理模型来决定。

为了避免过多猜测,通常并不选择一系列的尝试变分函数,而是选定一种形式的尝试变分函数 Φ ,其中包含若干可调的变分参数(原则上越多越好,但计算量也越来越大);将尝试变分函数 Φ 代入 $\langle E \rangle$ 式,通过 $\langle E \rangle$ 对变分参数求极值的方法定出一套最好的变分参数值。至于这些可调参数放在尝试变分函数的什么位置上才能得到好的结果,又是一个大有讲究的问题。

最常见的做法是:选定某种函数类型后,用它们的线性组合作为尝试变分函数 Φ ,线性组合系数就作为变分参数,而函数类型则不再改变。这样的尝试变分函数叫做线性变分函数,相应的变分法叫线性变分法。由于它是 Ritz 提出的,所以也称为 Ritz 变分法。

3.1.3 H_2^+ 的 Schrödinger 方程的变分求解

下面,我们就用线性变分法来近似求解 H_2^+ 的 Schrödinger 方程。

物理模型: H_2^+ 的分子轨道 Φ 由 H 的原子轨道构成:

$$\Phi = c_a \psi_a + c_b \psi_b = c_a \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \right] + c_b \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \right] \quad (3.9)$$

代入变分积分(以下将 $\langle E \rangle$ 简记作 E):

$$E(c_a, c_b) = \frac{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b) \hat{H} (c_a \psi_a + c_b \psi_b) d\tau}{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b)^2 d\tau}$$

$$H_{aa} \equiv \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau$$

$$H_{bb} \equiv \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau$$

$$H_{ab} \equiv \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau$$

$$H_{ba} \equiv \int \psi_b^* \hat{H} \psi_a d\tau$$

由于两个 H 原子完全相同, 显然, $H_{aa} = H_{bb}$ 。

此外, 算符的厄米性给出 $H_{ab} = H_{ba}^*$, 再由实波函数得到 $H_{ba}^* = H_{ba}$ 。

所以

$$H_{ab} = H_{ba}$$

$$S_{aa} \equiv \int \psi_a^* \psi_a d\tau = S_{bb} \equiv \int \psi_b^* \psi_b d\tau$$

$$S_{ab} \equiv \int \psi_a^* \psi_b d\tau = \int \psi_b^* \psi_a d\tau \equiv S_{ba} \quad (3.10)$$

$$E(c_a, c_b) = \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 S_{aa} + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2 S_{bb}} = \frac{Y}{Z} \quad (3.11)$$

对 c_a, c_b 求偏导数来求极值:

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Y}{\partial c_a} - \frac{Y}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial c_a} = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_b} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Y}{\partial c_b} - \frac{Y}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial c_b} = 0 \quad (3.12)$$

两边同乘以 Z , 再用 E 取代 Y/Z , 得

$$\frac{\partial Y}{\partial c_a} - E \frac{\partial Z}{\partial c_a} = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial c_b} - E \frac{\partial Z}{\partial c_b} = 0 \quad (3.13)$$

求出各个偏导数:

$$\frac{\partial Y}{\partial c_a} = 2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab}, \quad \frac{\partial Z}{\partial c_a} = 2c_a S_{aa} + 2c_b S_{ab}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial c_b} = 2c_a H_{ab} + 2c_b H_{bb}, \quad \frac{\partial Z}{\partial c_b} = 2c_a S_{ab} + 2c_b S_{bb}$$

代入式(3.13), 得

$$(2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab}) - E(2c_a S_{aa} + 2c_b S_{ab}) = 0$$

$$(2c_a H_{ab} + 2c_b H_{bb}) - E(2c_a S_{ab} + 2c_b S_{bb}) = 0$$

两端同除以 2, 按 c_a, c_b 合并, 得到所谓的久期方程:

$$\begin{aligned} c_a(H_{aa}-E)+c_b(H_{ab}-ES_{ab}) &= 0 \\ c_a(H_{ab}-ES_{ab})+c_b(H_{bb}-E) &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

这是一个齐次方程组, 它肯定有一组 $c_a=0, c_b=0$ 的平庸解, 但这将导致 $\Phi=0$ 。要得到非平庸解, 必须令久期行列式为 0:

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & H_{ab}-ES_{ab} \\ H_{ab}-ES_{ab} & H_{bb}-E \end{vmatrix} = 0$$

展开为

$$(H_{aa}-E)^2 - (H_{ab}-ES_{ab})^2 = 0$$

取 $(H_{aa}-E) = (H_{ab}-ES_{ab})$ 和 $(H_{aa}-E) = -(H_{ab}-ES_{ab})$, 分别得到两个本征值, 即分子轨道能级:

$$\begin{aligned} \text{成键轨道能级:} \quad E_1 &= \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}} \\ \text{反键轨道能级:} \quad E_2 &= \frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

(后面将说明“成键”与“反键”的含义。)

将 E_1 代入久期方程, 得 $c_a = c_b$, 构成成键分子轨道

$$\Phi_1 = c_a(\psi_a + \psi_b) = (2+2S_{ab})^{-1/2}(\psi_a + \psi_b)$$

将 E_2 代入久期方程, 得 $c_a = -c_b$, 构成反键分子轨道

$$\Phi_2 = c'_a(\psi_a - \psi_b) = (2-2S_{ab})^{-1/2}(\psi_a - \psi_b)$$

以上的归一化系数是由分子轨道归一化求出的:

$$\begin{aligned} \int \Phi_1^2 d\tau &= c_a^2 \int (\psi_a + \psi_b)^2 d\tau = c_a^2 \left[\int \psi_a^2 d\tau + 2 \int \psi_a \psi_b d\tau + \int \psi_b^2 d\tau \right] \\ &= c_a^2 [2 + 2S_{ab}] = 1 \\ c_a &= (2 + 2S_{ab})^{-1/2} \\ \int \Phi_2^2 d\tau &= (c'_a)^2 \int (\psi_a - \psi_b)^2 d\tau = (c'_a)^2 \left[\int \psi_a^2 d\tau - 2 \int \psi_a \psi_b d\tau + \int \psi_b^2 d\tau \right] \\ &= (c'_a)^2 [2 - 2S_{ab}] = 1 \\ c'_a &= (2 - 2S_{ab})^{-1/2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

由 $E_2 = \frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}, E_1 = \frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}$ 可以看出, H_{ab} 对成键有重要作用, 所

以有的教科书称它为键积分, 也称交换积分、共振积分、 β 积分。不过应当指出: 只有在线性变分法中才有 H_{ab} , 所以不应将这个概念绝对化。

我们已经得到了本征函数和本征值, 即分子轨道和能级, 但这还不是最终

形式。因为其中包含的库仑积分 H_{aa} 、交换积分 H_{ab} 、重叠积分 S_{ab} 还有待计算。

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi_a d\tau \\ &= \int \psi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \psi_a d\tau + \int \psi_a \frac{1}{R} \psi_a d\tau - \int \psi_a \frac{1}{r_b} \psi_a d\tau \\ &= E_a + \frac{1}{R} - \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 d\tau \end{aligned} \quad (3.17)$$

等式右边第二项是核排斥,第三项是电子处在 ψ_a 时受 b 核的吸引,这两项近似抵消,总和约占 E_H 的 5.5%,所以通常认为 $H_{aa} \approx E_H$,称为库仑积分或 a 积分,近似于原子轨道能量。

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \psi_b \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) - \frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right] \psi_a d\tau \\ &= \int \psi_b \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) \psi_a d\tau + \int \frac{1}{R} \psi_a \psi_b d\tau - \int \frac{1}{r_a} \psi_a \psi_b d\tau \\ &= E_b S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \psi_a \psi_b d\tau \end{aligned} \quad (3.18)$$

由于 H_{ij} 是双中心体系,而不是原子那样的单中心体系,所以,这些积分都要在共焦椭圆坐标系中才能计算出来。计算并不复杂,所用的数学工具没有超出微积分的范围,只是比较麻烦而已。我们将这些积分的计算作为附录写在下面,供有兴趣的读者参考。

这里要强调的是,一旦计算出 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 积分,就会发现,它们都是核间距 R 的函数,将它们代入分子轨道能级 E_1 、 E_2 两式,则 E_1 、 E_2 也是 R 的函数。

附录:用共焦椭圆坐标系计算分子积分

由 H_{aa} 、 H_{ab} 表达式不难看出,求 H_{aa} 、 H_{ab} 归结为利用共焦椭圆坐标系求以下 3 种积分:

$$\begin{aligned} &\int \frac{\psi_a^2}{r_b} d\tau \\ &\int \frac{\psi_a \psi_b}{r_a} d\tau \\ &\int \psi_a \psi_b d\tau \end{aligned} \quad (3.19)$$

共焦椭圆坐标系是指如图 3-2 所示的坐标系。

其中 3 个坐标是

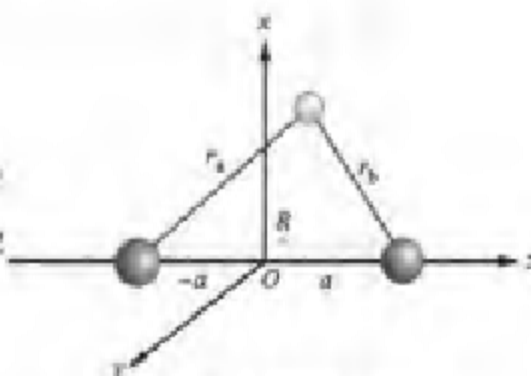


图 3-2 共焦椭圆坐标系

$$\begin{cases} \mu = \frac{r_a + r_b}{R} & (\mu = -1 \rightarrow +\infty) \\ \nu = \frac{r_a - r_b}{R} & (\nu = -1 \rightarrow +1) \\ \phi: \text{电子-核的平面与 } xz \text{ 平面的二面角 } (\phi = 0 \rightarrow 2\pi) \end{cases} \quad (3.20)$$

反之:

$$\begin{cases} r_a = \frac{(\mu + \nu)R}{2} \\ r_b = \frac{(\mu - \nu)R}{2} \\ r_a + r_b = R\mu \end{cases} \quad (3.21)$$

共焦椭圆坐标系的微体积元

$$d\tau = dx dy dz = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial \nu} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \nu} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} d\mu d\nu d\phi = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (3.22)$$

利用这些关系式,可以把原子轨道中的球极坐标 r_a, r_b 变换为共焦椭圆坐标来求积分:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 d\tau &= \int \frac{1}{r_b} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \right)^2 d\tau \\ &= \int \frac{1}{r_b} \left(\frac{1}{\pi} e^{-2r_a} \right) d\tau \\ &= \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{\pi} \cdot \frac{2}{(\mu - \nu)R} \cdot e^{-(\mu + \nu)R} \cdot \left[\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \right] \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} (\mu + \nu) e^{-(\mu + \nu)R} d\mu d\nu d\phi \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\nu=-1}^1 \int_{\mu=1}^{\infty} (\mu + \nu) e^{-(\mu + \nu)R} d\mu d\nu \\ &= \frac{R^2}{2} \left[\int_{\nu=-1}^1 \int_{\mu=1}^{\infty} \mu e^{-\mu R} e^{-\nu R} d\mu d\nu + \int_{\nu=-1}^1 \int_{\mu=1}^{\infty} \nu e^{-\mu R} e^{-\nu R} d\mu d\nu \right] \\ &= \frac{R^2}{2} \left[\int_{\nu=-1}^1 e^{-\nu R} d\nu \int_{\mu=1}^{\infty} \mu e^{-\mu R} d\mu + \int_{\nu=-1}^1 \nu e^{-\nu R} d\nu \int_{\mu=1}^{\infty} e^{-\mu R} d\mu \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{R^2}{2} \left[\frac{e^{-\mu R}}{-R} \Big|_{-1}^1 \cdot \frac{e^{-\mu R}}{R^2} (-\mu R - 1) \Big|_1^\infty + \frac{e^{-\nu R}}{R^2} (-\nu R - 1) \Big|_{-1}^1 \cdot \frac{e^{-\nu R}}{-R} \Big|_1^\infty \right] \\
&= \frac{R^2}{2} \left\{ \left(-\frac{e^{-R}}{R} + \frac{e^R}{R} \right) \left[-\frac{e^{-R}}{R^2} (-R - 1) \right] + \left[\frac{e^{-R}(-R - 1)}{R^2} - \frac{e^{-R}(R - 1)}{R^2} \right] \cdot \frac{e^{-R}}{R} \right\} \\
&= \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \quad (3.23)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int \frac{1}{r_a} \phi_a \phi_b d\tau &= \int \frac{1}{r_a} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \right) d\tau \\
&= \frac{1}{\pi} \int \frac{1}{r_a} e^{-(r_a + r_b)} d\tau \\
&= \frac{1}{\pi} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{1}{r_a} e^{-R\mu} \left[\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \right] \\
&= \frac{1}{\pi} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{2}{(\mu + \nu)R} e^{-R\mu} \left[\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \right] \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} (\mu - \nu) R^2 e^{-R\mu} d\mu d\nu d\phi = (R + 1) e^{-R} \quad (3.24)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{ab} &= \int \phi_a \phi_b d\tau = \int \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \right) d\tau = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_a + r_b)} d\tau \\
&= \frac{1}{\pi} \int_{\mu=1}^{\infty} \int_{\nu=-1}^1 \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{-R\mu} \left[\frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \right] \\
&= \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right) e^{-R} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

将积分(3.23)~(3.25)代入 H_{aa}, H_{ab} 式, 得到 H_{aa}, H_{ab} 两式。再与 S_{ab} 一起汇总如下:

$$\begin{aligned}
H_{aa} &= E_H + \frac{1}{R} - \int \frac{\phi_a^2}{r_a} d\tau \\
&= E_H + \frac{1}{R} - \left[\frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \right] \\
&= E_H + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \quad (3.26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{ab} &= E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \phi_a \phi_b d\tau \\
&= \left(E_H + \frac{1}{R} \right) \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right) e^{-R} - (R + 1) e^{-R} \\
&= \left[\left(E_H + \frac{1}{R} \right) \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right) - (R + 1) \right] e^{-R} \quad (3.27)
\end{aligned}$$

$$S_{ab} = \left(\frac{R^2}{3} + R + 1 \right) e^{-R}$$

3.1.4 共价键的本质

既然 H_{aa} , H_{ab} , S_{ab} 都是核间距 R 的函数, 将它们代入分子轨道能级 E_1 , E_2 两式, 则 E_1 , E_2 也是 R 的函数。这并不奇怪, 因为对于电子坐标积分时, 用 B. O. 近似将 R 固定, 只作为参量而非变量, 积分并没有对于 R 进行。变量被积掉而参量 R 保留下来, 所以最终的 E_1 , E_2 成为 R 的函数。由此可以画出 $E_1(r)-r$ 和 $E_2(r)-r$ 图(图 3-3)。

从图上可以看出:

(1) 电子若进入 E_2 对应的分子轨道 ϕ_2 , 体系为了趋向低能量, 就会一直增大核间距 R , 直至分子离解, 所以称 ϕ_2 为反键分子轨道。

(2) 电子若进入 E_1 对应的分子轨道 ϕ_1 , 体系会在一个适当的核间距处达到最低能量, 我们称此核间距为平衡核间距 R_e , 对应的能量即“谷”的深度称为平衡离解能 D_e ; 计算给出的 $D_e = 170.8$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_e = 132 \text{ pm}$; 实验值为 $D_e = 269.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R_e = 106 \text{ pm}$ 。考虑到我们用的尝试变分函数是如此简单, 这个近似结果还是不错的。由于 ϕ_1 能够促进分子的形成, 所以称 ϕ_1 为成键分子轨道。

以上是从能量的角度考察共价键的成因。我们还可以从分子轨道的角度来考察。表 3-1 清楚地表明, 成键分子轨道 ϕ_1 没有节面, 而反键分子轨道 ϕ_2 则有一个垂直于键轴的节面。

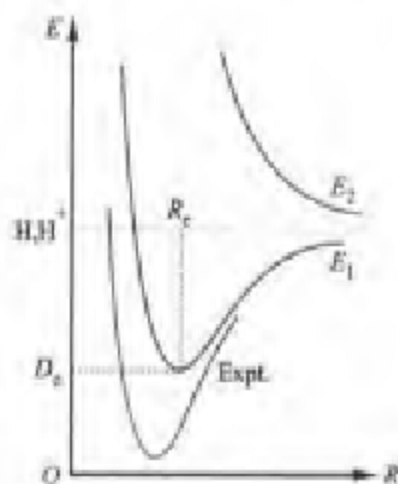


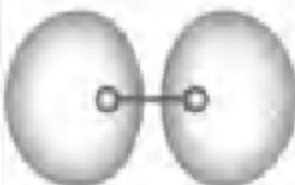

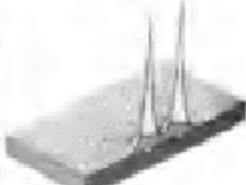


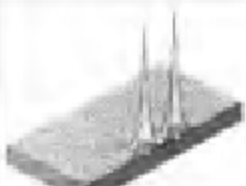
图 3-3 H_2^+ 成键态与反键态的能量曲线

表 3-1 从分子轨道考察共价键成因

	等值面图	等值线图	网格图
$\phi_2 = \frac{\phi_a - \phi_b}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}$			
$\phi_1 = \frac{\phi_a + \phi_b}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$			

电子在这两种轨道上形成的概率分布也不同。其中,成键轨道上的电子云有向键区转移的倾向,而反键轨道上的电子云则有离开键区的倾向(见表3-2)。

表 3-2 从电子云考察共价键成因

	等密度面图	等密度线图	网格图
$\Phi_1 = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$			
$\Phi_2 = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$			

量子力学计算揭示出了共价键的成因:电子进入成键轨道后,两核之间的键区概率密度增大,把两核结合到一起,电子同时受到两核吸引,势能降低,有利于体系的稳定;电子若进入反键轨道,在键轴中点的节面上概率密度为零,两核处于排斥态,无法结合成分子(应当说明:这里只考虑了成键过程中势能的作用,更详细的分析表明还应考虑动能的作用,我们暂不作这种复杂分析)。

考察共价键的形成,应当先考虑原子轨道按各种位相关系叠加形成分子轨道(原子轨道同号叠加形成成键分子轨道,异号叠加形成反键分子轨道),然后填充电子并形成电子云,而不应当先求出各原子轨道上的电子云后再叠加,因为电子云叠加只会产生静电排斥。从数学角度讲,就是首先将原子轨道 AO 线性组合成分子轨道 MO,然后求 MO 绝对值的平方,而不能先求出 AO 绝对值的平方后再进行线性组合!显然, $(\psi_1 + \psi_2)^2$ 并不等于 $\psi_1^2 + \psi_2^2$, 它们之间相差的干涉项反映了量子过程的特点。这正是量子力学的态叠加原理。

为了更深刻地从态叠加原理角度理解共价键的形成,请看下面 H_2^+ 密度差图(图3-4)。这是分子轨道在空间各点上的电子云减去原子轨道上电子云后的差值,实线为正,虚线为负。如果先求出各原子轨道上的电子云后再叠加,则电子云密度差图只会处处为零,共价键的形成也就无从谈起了。

前人曾用不同方法处理过 H_2^+ , 结果如下(括号中的数是计算时选取的固定值)。

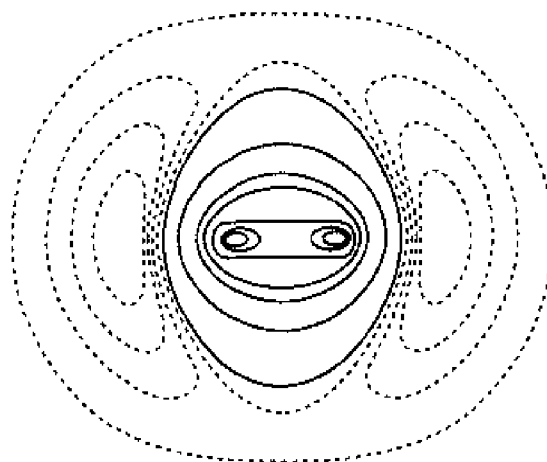


图 3-4 H_2^+ 电子云分布的差值示意图

表 3-3 不同方法对 H_2^+ 的计算结果

方法	变分函数	参数	D_e/eV	R/pm
I	$\Phi = c_a \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} + c_b \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$	c_a/c_b	1.78	132
II	$\Phi = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr_a} + \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr_b}$	Z	2.25	106
III	$\Phi = e^{-\mu} (1 + c\nu^2),$ $\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \nu = \frac{r_a - r_b}{R}$	δ, c	2.79	(106)
IV	在共焦椭圆坐标系中精确求解 Schrödinger 方程		2.792 8	(106)
实验值			2.793	106

3.1.5 分子轨道理论要点

随着计算机的广泛应用,量子化学计算在最近二十多年取得了引人注目的成就。这种计算主要基于分子轨道(MO)理论。MO理论的要点是:

(1) 分子中的单电子波函数称为分子轨道。

(2) 在粗略近似下,分子体系的波函数可看作分子轨道的乘积,分子体系的总能量可看作处在各分子轨道上的电子能量之和。

(3) 分子轨道可由原子轨道线性组合而成,称为 LCAO - MO (linear combination of atomic orbitals)。

(4) 原子轨道若要有效地组成分子轨道,必须满足 3 个条件(通常不确切地称为“成键三原则”):

(i) 对称性匹配,即产生净的同号重叠或异号重叠(而不是只限于同号重叠!);

(ii) 能级相近(能级差通常小于 15 eV);

(iii) 轨道最大重叠。

其中,轨道对称匹配是关键。见图 3-5。

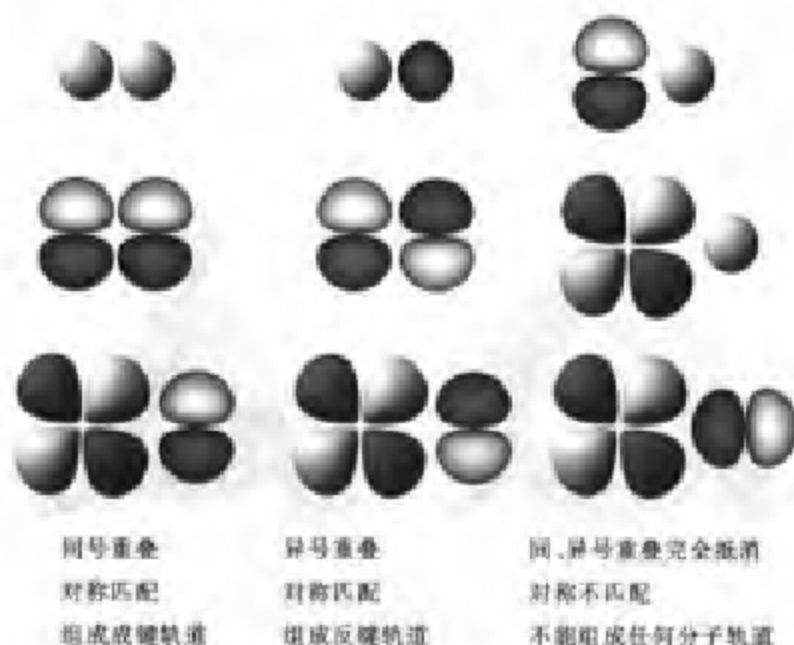


图 3-5 轨道对称性匹配图解

附带说明,无论原子轨道或分子轨道,以及轨道之间的组合,重要的是各部分的相对位相而不是绝对位相!这是因为波函数可以被乘以任意常数而不改变其物理意义。那么,当然也可以被乘以(-1)而将各部分的位相都变号,这并不影响各部分的相对位相。所以,尽管本教材 CD 中通常用红、绿(或红、黄)色分别表示波函数的正、负部分,但即使把二者反过来,读者也不必奇怪。

应当注意,有一种流传甚广的说法是:对称性匹配就是指同号重叠。这种说法是不确切的。就原子轨道形成分子轨道而言,异号重叠同样也是对称性匹配,否则,反键轨道是如何生成的呢?要知道,反键轨道也是分子轨道呀!

这种说法很可能是仅仅强调了成键概念。例如,在讨论分子轨道对称性守恒原理时,强调的就是同号重叠,那是因为我们主要关心的是反应中生

成化学键。

对称匹配是形成分子轨道的前提,其余两条则是组合效率的问题。

两个原子轨道形成两条分子轨道时,原子轨道能级差越小,形成的分子轨道能级分裂越大,电子转移到低能量的成键分子轨道后能量下降得越多。反之,原子轨道能级差越大,形成的分子轨道能级分裂越小,电子转移到低能量的成键分子轨道后能量下降越不明显。

低能量的原子轨道对成键分子轨道的贡献较大,高能级的原子轨道对反键分子轨道的贡献较大。

轨道重叠与共价键的方向性有密切关系。以环丙烷为例, sp^3 杂化的C原子以 109.5° 去重叠成键,而正三角形的内角只有 60° 。牛津大学 C. A. Coulson 和 W. A. Moffitt 根据量子化学计算最先提出环丙烷的 C—C 在核连线之外轨道重叠形成弯键。这种成键方式不能使重叠达到最大,成键效率不高[图 3-5(a)]。

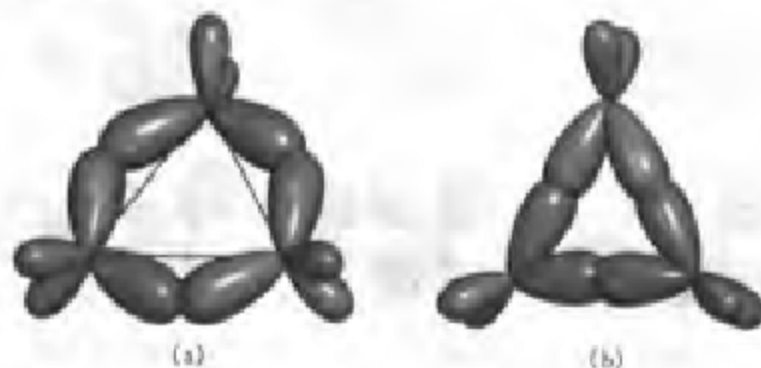


图 3-6 弯键模型与张力键模型

以往对此的解释是沿核连线成键,因角度太小而产生“张力”[图 3-6(b)]。

尽管这两种模型对成键效率不高的结论是一致的,但由衍射实验得到的电子密度图表明弯键符合实际。

科学史话

1848 年 L. Pasteur 对酒石酸的研究可以被认为是立体化学的开端。但直到 1874 年 J. H. van't Hoff 和 J. A. LeBel 提出 C 的正四面体结构时,仍然受到众多的嘲讽甚至敌视,可见人们的思维从平面结构走向立体结构是多么困难!以至于 1885 年, A. von Baeyer 还提出张力学说的平面环理论。三元环固然是平面结构,但这个平面环理论却包括更大的环。

3.1.6 分子轨道的类型

原子轨道沿键轴以“头顶头”方式形成 σ 分子轨道,包括成键轨道 σ_g 和反键轨道 σ_u (对于同核双原子分子而言),它们都绕键轴呈圆柱形对称,区分在于有无垂直于键轴的节面(图 3-7)。

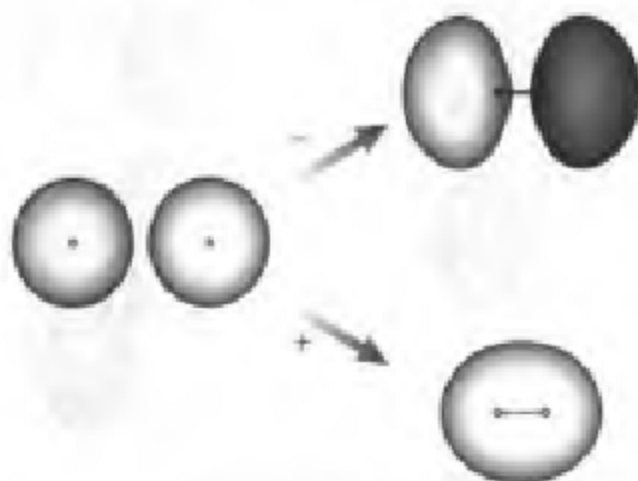


图 3-7 σ 轨道的形成

原子轨道以“肩并肩”的方式形成 π 分子轨道,包括成键轨道 π_g ,反键轨道 π_u (对于同核双原子分子而言),它们都有一个包含键轴的节面,区分在于有无垂直于键轴的节面(图 3-8)。

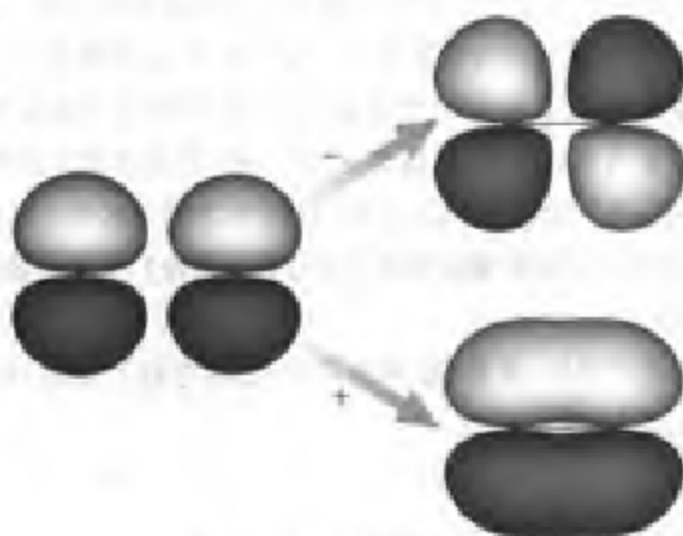


图 3-8 π 轨道的形成

原子轨道以“面对面”方式形成 δ 分子轨道,包括成键轨道 δ_g 和反键轨道

道 δ_u (对于同核双原子分子而言), 它们都有两个包含键轴的节面。区分在于有无垂直于键轴的节面 (图 3-9)。

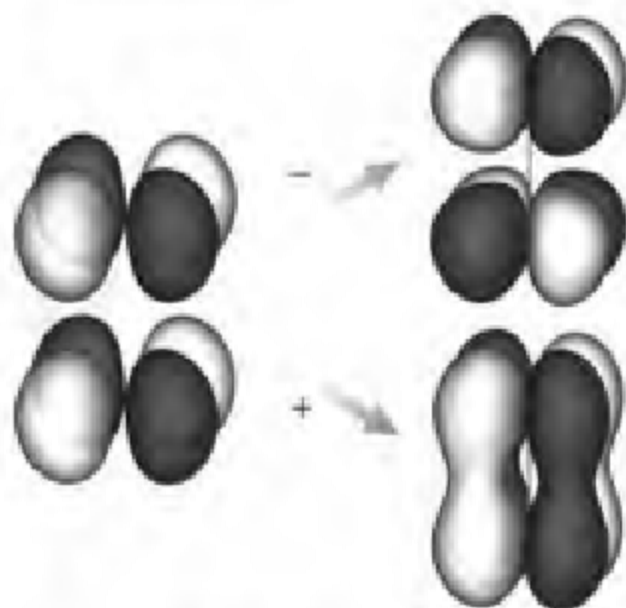


图 3-9 σ 轨道的形成



英国帝国化学工业公司 1939 年就开发了高压法聚乙烯。至于它的单体——乙烯, 人类使用得就更早了。相比之下, 二硅烯 $R_2Si=SiR_2$ 却是经历许多失败后, 直到 1981 年才由 Robert West 和 Satoru Masamune 各自独立制备出来。同时, 二磷烯 $R-P=P-R$ 是使用了大体积的 R , 如 $-C(CH_3)_3$ 或 $-C(Si(CH_3)_3)_3$ 等, 1984 年才制备出来。从结构化学的观点看, 为什么这些双键化合物的制备如此困难? 为什么要使用这些大体积的 R ?

如果你想不明白, 请看 CD 中的提示: 乙烯与硅乙烯的 HOMO 等值面图 ($\psi=0.05$) 比较。

3.1.7 双原子分子的轨道能级与电子组态

1. 同核双原子分子

在第二周期同核双原子分子中, B_2 , C_2 , N_2 属于同一类型。它们的 $2s$

与 $2p_z$ (将键轴作为 z 方向) 能级相近 ($4 \sim 6 \text{ eV}$), 由此组成对称性相同的成键轨道 σ_{2s} 与 σ_{2p_z} , 再次相互作用, 使 σ_{2s} 降为更低的强成键 $1\sigma_g$, 而 σ_{2p_z} 升高为弱成键或非键轨道 $2\sigma_g$; 同理, 反键轨道 σ_{2s}^* 与 $\sigma_{2p_z}^*$ 也再次相互作用, 使 σ_{2s}^* 降为弱反键或非键的 $1\sigma_u$, 而 $\sigma_{2p_z}^*$ 升为更高的强反键轨道 $2\sigma_u$ 。其明显特征是 $2\sigma_u$ 升到 $1\pi_u$ 之上, 成为“不对称分裂”的轨道能级图。

F_2, O_2 属于另一类型。它们的 $2s$ 与 $2p_z$ 能级相差较大 ($15 \sim 20 \text{ eV}$), 由此组成的对称性相同的成键轨道 σ_{2s} 与 σ_{2p_z} 不再相互作用, 成为“对称分裂”的轨道能级图 (图 3-10)。

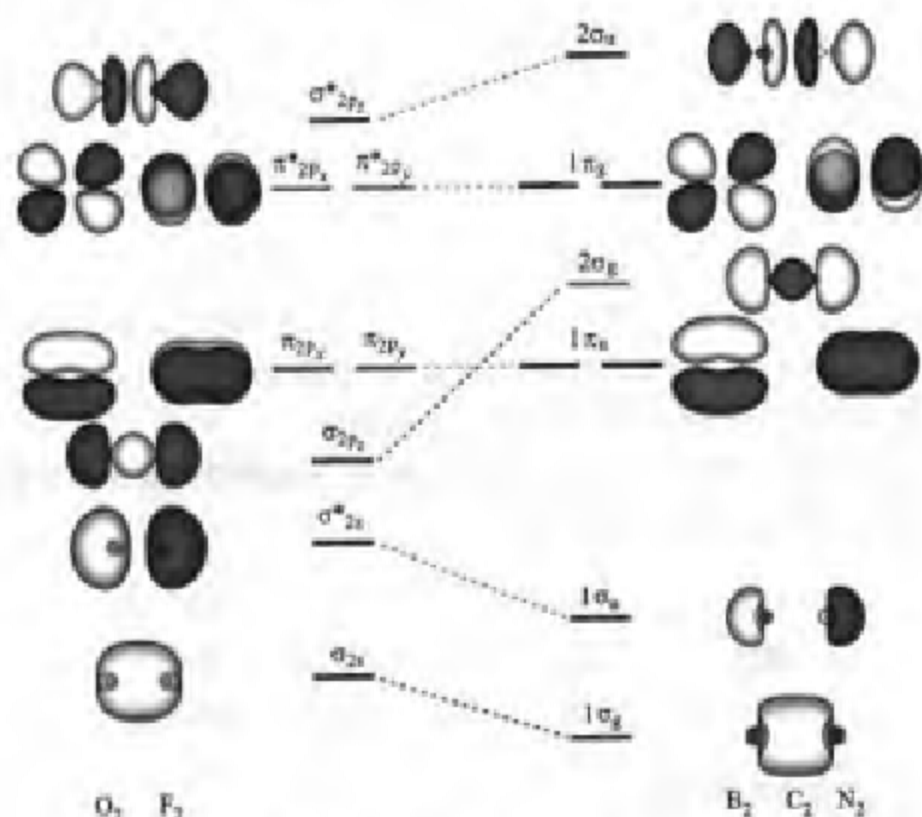


图 3-10 同核双原子分子的分子轨道

分子轨道式与能级 将上述各分子的电子填入分子轨道, 即可写出分子的电子组态, 也称为“分子轨道式”。有不成对电子的分子表现为顺磁性。由此还可定义键级 BO :

$$BO = (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) / 2 = \text{净成键电子对数目}$$

(1) B_2 的电子组态为

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$$

特点是无 σ 键, 只有 $\pi_1 + \pi_1$ 键 (π_1 表示单电子 π 键), $BO=1$, 顺磁性。

(2) C_2 的电子组态为

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_u)^2$$

特点是无 σ 键, 只有 $\pi + \pi$ 键, $BO=2$, 又因弱反键轨道 $1\sigma_u$ 不能完全抵消强成键 $1\sigma_g$, 故 $BO=2\sim 3$, 分子为反磁性。

(3) N_2 的电子组态为

$$KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_u)^2(2\sigma_g)^2$$

特点是有三重键 $\sigma + \pi + \pi$, $BO=3$, 反磁性。

N_2 的键级为 3, 与 Lewis 结构一致, 键解焓高达 $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以, 通过反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 合成氨, 要在 500°C , $1.52 \times 10^7 \text{ Pa}$ 下加 Fe 系催化剂进行, 尽管该反应 25°C 时 $K_p = 8.706 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$, 而 500°C 时只有 $3.9 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ 。

(4) O_2 的电子组态为

$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$$

O_2 的特点之一是有 2 个三电子键, $\sigma + \pi_3 + \pi_3$, 是一个双自由基。由于每个 π_3 只相当于半个键, 故 $BO=2$ 。尽管键级与 VB 理论的双键一致, 但 MO 理论圆满解释了 O_2 的顺磁性, VB 理论则不能解释。

由 MO 理论计算的下列物种的键级顺序, 与实测键长顺序完全相符, 更清楚地表明 MO 理论的正确性:

分子	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
键级	1.0	1.5	2.0	2.5
键长/pm	149	126	120.74	112.27

(5) F_2 的电子组态为

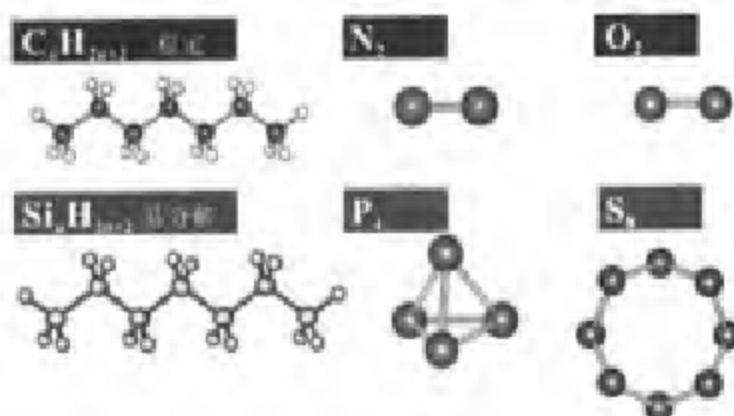
$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2$$

只有一个 σ 单键, $BO=1$ 。



通常, 两个特定原子间的键焓随键级增加而增加, 但变化的灵敏程度却不同。由此可以解释许多共价分子稳定存在的构型。

想一想, 下列这些同族元素的分子结构或性质为何有明显的差别。



2. 异核双原子分子

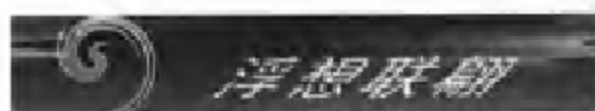
与同核双原子分子不同,异核双原子分子中两个原子轨道对同一个分子轨道的贡献是不相等的,而每条分子轨道的形式仍与同核双原子分子相似,可以用 LCAO-MO 描述。

异核双原子分子的分子轨道通常情况是:

(1) 对成键分子轨道的较大贡献来自电负性较大的原子(这是因为成键电子在这个原子附近——能量上有利的区域——出现的概率更大)。

(2) 对反键分子轨道的较大贡献来自电负性较小的原子(即,反键电子更多地出现在低电负性原子附近的轨道中——能量上不利的区域)。

(3) 不同原子的轨道重叠引起的能量降低,不像同核双原子分子中由相同能级原子轨道重叠引起的能量降低那样显著。



最后这一条是否会造成一种 AA 键必然比 AB 键强的印象?事实上, A—A 键与 B—B 键改组为两个 A—B 键时,键能一般是增加的。将同核双原子分子求出的共价半径,用于计算异核原子间距时,往往也发现计算值大于实测值,表明异核原子间的电负性差使共价键上附加了离子键成分, A—B 靠得更近。轨道的大小和接近程度也会影响键的强度。例如:

分子	核间距 r/pm	键能 $\Delta H_{298}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H_2	74.14	436
F_2	141.31	159
平均值	107.73	297.5
HF	91.68	568.5

可见, HF 核间距小于 H_2 与 F_2 的平均值, 而键焓则远大于其平均值。以等电子物种相比较, 也能发现类似现象。例如, CO 键焓为 $1070 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 N_2 为 $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

根据“等电子原理”, CO, NO, CN^- 的分子轨道都与 N_2 相似。下面给出一些异核双原子分子的轨道图形和能级顺序示意图(图 3-11、图 3-12、图 3-13)。

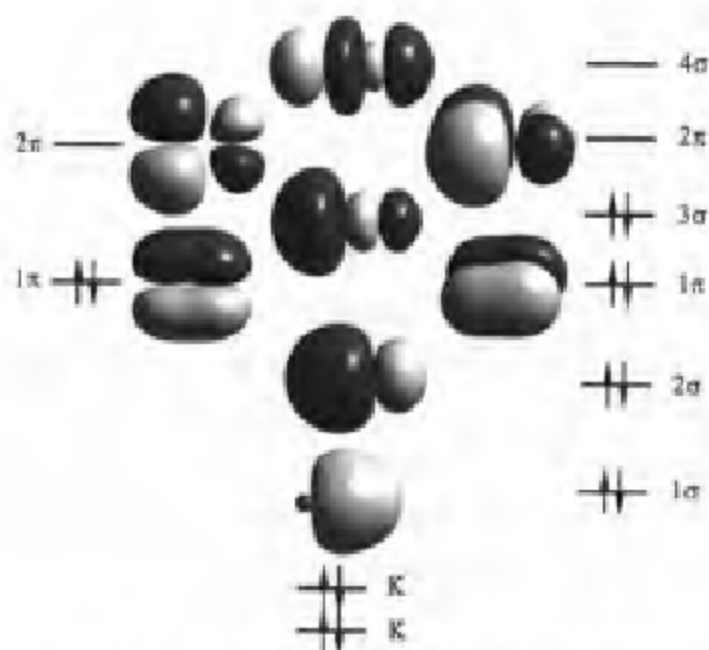


图 3-11 CO 的分子轨道图形和能级图

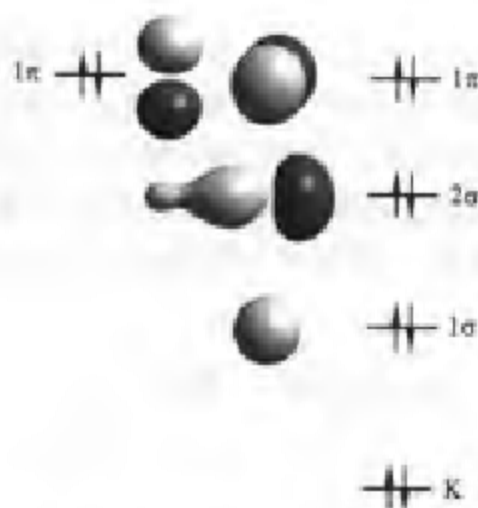
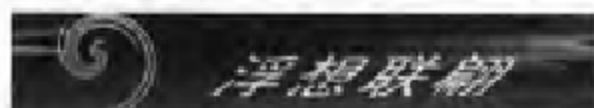


图 3-12 HF 的分子轨道图形和能级图



图 3-13. NO 的分子轨道图形和能级图

CO 的 HOMO 较大一端在 C 端。这有助于理解为什么在过渡金属碳化物 $M(CO)_n$ 中,与 M 配位的是 CO 的 C 端而不是 O 端;CO 的 HOMO 以 C 端与 M 空轨道形成 σ 配键,而 M 的 d 轨道则与 CO 的 LUMO 形成反配位 π 键。



CO 几乎总是以 O 与稀土离子配位,这与过渡金属碳化物中的情形大不相同。为什么?

稀土离子是硬酸,而 O 是硬碱。根据软硬酸碱理论,这种配位方式是很自然的。

由此可以体会到,影响化学反应的结构因素很多,对于一个具体问题,经常需要慎重地辨别哪种因素起支配作用。

根据“三原则”,HF 分子中只有 2σ 是名副其实的分子轨道。它是由两个能级相近的原子轨道——H 的 $1s$ (-13.6 eV) 与 F 的 $2p_z$ (-17.4 eV) 组成的。其余的分子轨道基本上是 F 的原子轨道。

现代科技

引人注目的 NO

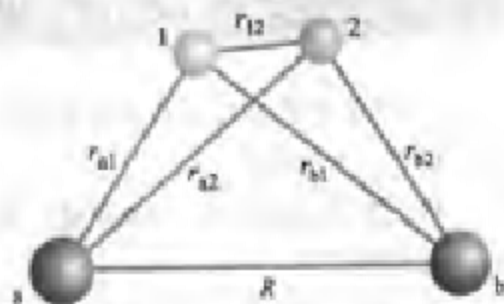
NO 是一种非常独特的分子,它极其简单又引人注目,声名狼藉却又声誉卓著。NO 是大气中的有害气体;破坏臭氧层,造成酸雨,污染环境等。但在人体中能穿过生物膜,氧化外来物质,在受控小剂量下是有益成分。1992 年,美国《科学》杂志把它选为明星分子。三位美国药理学家 R. F. Furchgott, L. J. Ignarro 及 F. Murad 因发现硝酸甘油及其他有机硝酸酯通过释放 NO 气体而舒张血管平滑肌,从而扩张血管而获得 1998 年诺贝尔生理/医学奖。

3.2 价键理论(VB)

3.2.1 H_2 的 Schrödinger 方程的变分求解

价键理论(VB)是近似求解分子 Schrödinger 方程的另一种方法,也是历史上最早发展的化学键理论。量子力学诞生不久,1927 年,德国物理学家 W. H. Heitler 和 F. W. London 就首次用它处理 H_2 分子中的电子对键,奠定了近代价键理论的基础。

VB 法利用了化学家的概念,将分子中的共价键视为电子配对形成的定域键,所以也称为电子配对法。 H_2 当然是 VB 法最容易处理的分子(图 3-14),下面作一简单介绍。

图 3-14 H_2 分子的坐标

利用 B. O. 近似, H_2 分子中电子运动的 Schrödinger 方程如下:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left(-\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right) \right] \psi = E\psi$$

在原子单位制中:

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \left(-\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \right] \psi = E\psi \quad (3.28)$$

哈密顿算符中各项的物理意义不言自明。

现在要考虑使用什么样的尝试变分函数来近似求解 H_2 的 Schrödinger 方程。

根据化学概念, H_2 分子由两个 H 原子化合而成。设想两个 H 放在一起, 但距离还比较远, 没有明显的相互作用。那么, 电子 1 和 2 分别在 H 原子核 a 和 b 附近运动。各自的波函数就是 H 原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b :

$$\begin{aligned} \phi_a(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a1}} \\ \phi_b(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b2}} \end{aligned} \quad (3.29)$$

体系的波函数可以写成原子轨道的乘积波函数:

$$\psi_1(1,2) = \phi_a(1) \cdot \phi_b(2) \quad (3.30)$$

由于 $\psi_1^2(1,2) = \phi_a^2(1) \cdot \phi_b^2(2)$, 根据概率论, 这种乘法意味着电子 1 和 2 的运动是相互独立的。显然, 随着 H 原子 a 和 b 的接近, 电子 1 和 2 的运动独立性越来越不真实, 它们都有机会到另一个核附近运动。此时, 体系的波函数又可以写成

$$\begin{aligned} \psi_2(1,2) &= \phi_a(2) \cdot \phi_b(1) \\ \phi_a(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a2}}, \quad \phi_b(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{b1}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

对于 H_2 分子, $\psi_1(1,2)$ 和 $\psi_2(1,2)$ 已经没有优劣之分。由于电子的不可分辨性, 它们的概率应当相等。所以, 可以用其线性组合来作为尝试变分函数 $\psi(1,2)$:

$$\psi(1,2) = c_1 \psi_1(1,2) + c_2 \psi_2(1,2) \quad (3.32)$$

为了计算的方便, 在不会引起误会的场合, 我们往往省去括号中的电子标号。例如, 将尝试变分函数简记作

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (3.33)$$

下面要将尝试变分函数代入变分积分。由于处理步骤与 H_2^+ 的分子轨道理论处理非常相似, 叙述就可以简单一些。只是要注意几点: (1) 上面已经出现了 3 种波函数: H 原子轨道、乘积波函数和 H_2 分子尝试变分函数。在下面的公式中, 尤其是各种积分式中, 一定要注意积分使用了哪种函数。用量子化学的语言说, 就是要分清: 积分在何种基函数上进行。不要将它们搞混淆。

(2) 用乘积波函数定义的积分, 向着原子轨道展开时, 要对两个电子坐标积分。

$$\begin{aligned}
 E(c_1, c_2) &= \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \\
 &= \frac{\int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \hat{H} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) d\tau}{\int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)^2 d\tau} \\
 &= \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2} \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
 H_{11} &\equiv \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 d\tau, & H_{22} &\equiv \int \psi_2 \hat{H} \psi_2 d\tau \\
 H_{12} &\equiv \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau, & H_{21} &\equiv \int \psi_2 \hat{H} \psi_1 d\tau \\
 (H_{11} &= H_{22}, H_{12} = H_{21}) \\
 S_{12} &\equiv \int \psi_1 \psi_2 d\tau
 \end{aligned}$$

E 对 c_1, c_2 求极值得到久期方程, 从中解出两个 E 值; 再代回到久期方程, 解出相应的两个波函数:

$$\begin{aligned}
 E_+ &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \\
 \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \quad (3.35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_- &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \\
 \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

3.2.2 电子配对法的量子力学基础

H_2 分子的量子力学处理为电子配对法提供了理论根据。

以上得到的是反映 H_2 分子中电子的轨道运动的波函数, 亦称空间波函数。与 H_2^+ 的分子轨道处理相似, 若再计算出 H_{11}, H_{12} 和 S_{12} , 也都是核间距 R 的函数, 代入 E_+, E_- 两式, 可以分别对 R 作图。结果表明:

(1) $E_-(R)$ 曲线没有极小值, 随 R 增大单调下降。体系为了趋向低能

量,就会一直增大核间距 R ,直至分子离解,所以 ψ_- 是排斥态。

(2) $E_+(R)$ 曲线在 $R=87\text{ pm}$ 处有极小值,对应的 D_e 为 3.14 eV 或 $302.96\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所以 ψ_+ 是吸引态, H 原子接近时若处于该状态,就会化合成 H_2 分子。实验值为 $R=74.12\text{ pm}$, $D_e=4.7467\text{ eV}$ 或 $457.98\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。尽管用这种简单的尝试变分函数计算的结果与实验值差别较大,但已能阐明共价键的本质。

排斥态和吸引态的区别可以从 H_2 分子的完全波函数中看得更清楚。若忽略轨道与自旋的相互作用,完全波函数可以写成自旋波函数与上述空间波函数的乘积。

如何构成自旋波函数呢? 由于 H_2 分子只有两个电子,自然容易想到以下几种:

$\alpha(1)\alpha(2)$ 对称

$\beta(1)\beta(2)$ 对称

$\alpha(1)\beta(2)$

$\alpha(2)\beta(1)$

前两个自旋波函数在交换两个电子时是对称的,但后两个自旋波函数在交换两个电子时既不是对称,也不是反对称,而是非对称,这肯定是不正确的。若将二者作线性组合,可以产生一个对称函数和一个反对称函数:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)] \quad \text{对称}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \quad \text{反对称}$$

Pauli 原理指出:电子的完全波函数必须是反对称的。因此,反对称的空间波函数 ψ_- 可以分别与 3 个对称自旋波函数相乘,而对称的空间波函数 ψ_+ 只能与唯一的反对称自旋波函数相乘。我们只写出最后一种,因为它代表着成键的基态。若略去归一化系数,则

$$\Psi \approx [\phi_a(1)\phi_b(2)+\phi_a(2)\phi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

它表明,当两个 H 原子接近时,若电子自旋反平行,这一对电子可以进入 ψ_- 而成键。这为电子配对提供了理论根据。所以,对氢分子的处理就被推广为电子配对法。要点是:两个原子的价轨道上各有一个电子且自旋相反,可以配对形成电子对键;原子价层轨道中未成对电子数即为原子价,两个电子配对后就不再与第三个电子配对,所以共价键有饱和性;原子轨道沿重叠最大的方向成键,所以共价键有方向性。

VB 理论与化学家习惯的电子对键概念相符,对化学键的解释也很直

观。然而,价键理论的计算却相当复杂,与 MO 理论相比未免有点黯然失色。尽管 VB 理论也在计算方面有所进展,但目前绝大部分化学问题的定量计算仍然是用 MO 理论计算实现的。所以,有一种看法是:VB 理论也许最适合于定性讨论分子结构。有关“电子配对”的进一步讨论请看 CD。

3.2.3 原子轨道的杂化

VB 理论建立以后,在解释共价键的方向性和饱和性,定性讨论分子结构方面取得很大成功,但也暴露出一些局限性。例如,有些分子的键角明显偏离原子轨道之间的夹角,有些原子的成键数目大于价层轨道中未成对电子数,用 VB 理论都很难解释。例如,一个典型的问题是:CH₄ 中的 C 原子只有两个不成对的 2p 电子,却能形成互为 109.5° 的 4 个等价 C—H 单键。即使 1 个 2s 电子被激发到 2p 轨道能够形成 4 个 C—H 单键,其中 3 个键也应当互为直角且与另一个键不等价。这都与事实不符。为解决这些矛盾,Pauling 和 Slater 提出了杂化轨道的概念。

杂化轨道的原理是:为了在化合过程中更有效地形成化学键,同一个原子中的几个轨道经过线性组合形成新的轨道——杂化轨道。杂化轨道仍是原子轨道,但在特定方向上的值增大了,超过了纯粹的原子轨道,在此方向上成键更为有效。

Pauling 将原子轨道角函数 Y 的最大值定义为轨道的最大成键能力 f_l 。若以 $(4\pi)^{-1/2}$ 为单位长度,则 s, p, d, f 轨道的最大成键能力分别为 1, $3^{1/2}$, $5^{1/2}$, $7^{1/2}$ 。杂化将使 f_l 值增大。

杂化遵循下列规则:(1)参与杂化的原子轨道能量相近;(2)轨道数守恒,即杂化前后轨道数目不变,只有轨道的空间分布发生改变;(3)形成的杂化轨道也必须正交归一化;(4)杂化轨道一般均与其他原子形成 σ 键或容纳孤对电子,而不会以空轨道形式存在。

杂化有等性杂化和不等性杂化之分。以 s 轨道与 p 轨道的杂化为例,等性杂化的含义是:原子轨道 s 均等地分配在一组几个杂化轨道中,原子轨道 p 也均等地分配在一组几个杂化轨道中,其他原子轨道的分配也是如此(而并不意味着同一条杂化轨道中 s 成分与 p 成分也一定相等,这是不言而喻的)。不等性杂化则是一种不均等分配。

杂化轨道的形状随参与杂化的原子轨道类型和数目不同而不同。以一个 sp 杂化轨道为例,形状如下(图 3-15)。

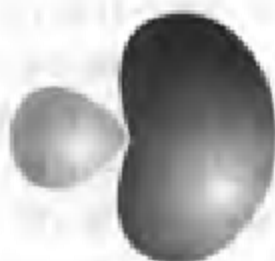


图 3-15 一个 sp 杂化轨道

虽然 p 原子轨道有通过核的角度节面(平面),但 s 原子轨道却没有通过核的角度节面(平面)。所以,s 轨道的混入使得杂化轨道的节面不一定通过核。

由于轨道数守恒,形成的杂化轨道都是一组而不止一个。相互之间具有确定的夹角 θ 。由杂化轨道的正交归一化条件可以推导出夹角公式。下面略去推导过程,给出 s-p 不等性杂化和等性杂化的夹角公式(s-p 中的短横线只表示参与杂化的原子轨道有 s 和 p 型,并不表示 s 与 p 轨道的比例一定相等):

$$\cos \theta_{ij} = \sqrt{\frac{\alpha_i \alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}}$$

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

前一式中 α_i 和 α_j 分别是两个不等性杂化轨道中 s 轨道所占百分数;后一式中 α 是等性杂化轨道中 s 轨道所占百分数。应注意:s 轨道所占百分数并不直接等于杂化轨道式中 s 轨道的线性组合系数,而是等于线性组合系数的平方。

以最常见的有机物 C 原子杂化为例,乙炔中的 C 原子采取等性 sp 杂化方式,形成最大成键能力为 1.932 的两个 sp 杂化轨道,互成 180° ; 乙烯中的 C 原子采取等性 sp^2 杂化方式,形成最大成键能力为 1.991 的 3 个 sp^2 杂化轨道,互成 120° ; 甲烷中的 C 原子采取等性 sp^3 杂化方式,形成最大成键能力为 2 的 4 个 sp^3 杂化轨道,互成 109.5° 。这些杂化轨道形成碳碳和碳氢 σ 键(而未参与杂化的 p 轨道则形成 π 键)。每一类杂化轨道的详细组合形式都可以通过杂化轨道空间分布的对称性分析,写出变换矩阵,推导过程见有关参考书。下面给出结果,其中 h 代表杂化轨道。

sp:

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p \end{bmatrix}$$

sp^2 :

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

sp^3 :

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

按化学中的习惯画法,它们的大致图形如图 3-16 所示,这并不是精确图形(图中的圆球是氢原子的 1s 轨道)。

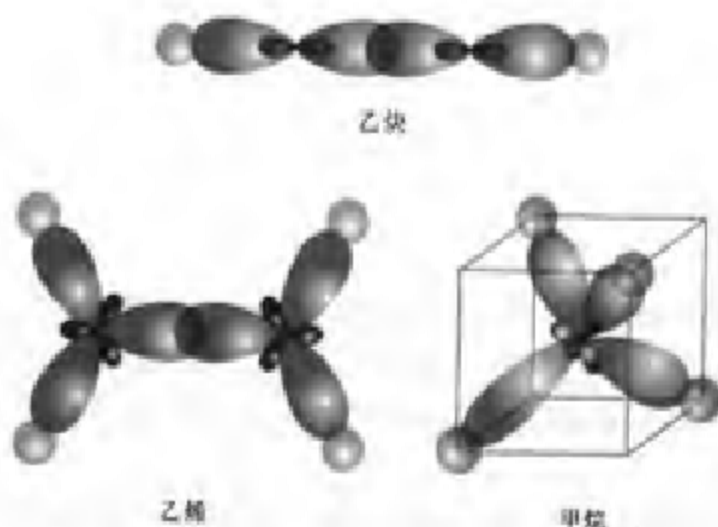


图 3-16 乙炔、乙烯、甲烷中 C 原子的等性 s-p 杂化

杂化的概念是相当简单的,但有些问题容易引起误解,需要加以说明:

(1) 杂化是原子在化合成分子过程中,根据成键要求,受周围原子影响而发生的,孤立的原子是不会杂化的。

(2) 杂化往往需要预先激发电子,耗费的能量由杂化后成键来补偿,例如,将 C 的一个 2s 电子激发到 2p 轨道需要 8.26 eV,而生成每个 C—H 键可放出能量 4.34 eV,足以补偿且富足有余。

(3) 原子轨道形成分子轨道后能级趋于分裂,而形成杂化轨道后能级趋于相近。

(4) 原子在化合成分子过程中,受相邻原子作用,由基态变为价态。例如,CH₄ 中的 C 原子,基组态为 1s²2s²2p_x¹2p_y¹,基态谱项为 ³P₀,而价组态为 1s²2s¹2p_x¹2p_y¹2p_z¹,却没有确定的光谱态。因为 4 个价电子的自旋取向是随机的。所以,不能说价态是 ³S 态。

(5) 最大成键能力常常被视为键的强度或键能的量度。但是,如果你看看乙炔、乙烯、甲烷中的 C—H 键能,就会发现,杂化轨道的最大成键能力

越大, C—H 键能反而越小。这是为什么呢?

问题在于: 最大成键能力是在相同的核间距下对比的, 所以, 混入的 p 轨道越多, 杂化轨道在特定方向延伸得越远。而成键却不是固定在相同的核间距上。所以, 混入的 p 轨道越多, 杂化轨道形成的键往往更长一些, 键能也就越小一些。

分子	杂化形式	最大成键能力	键长/ pm	键离解能/ (kJ·mol ⁻¹)
乙炔	sp	1.932	105.7	~506
乙烯	sp ²	1.991	107.9	~444
甲烷	sp ³	2	109.4	~431

除了 s-p 杂化以外, 还有许多其他杂化形式。例如, d 轨道参与的常见杂化轨道有:

dsp ²	平面正方形	Ni(CN) ₄ ²⁻	d _{x²-y²} , s, p _x , p _y
sp ³ d	三方双锥形	PCl ₅	s, p _x , p _y , p _z , d _{z²}
sp ³ d ²	八面体形	SF ₆	s, p _x , p _y , p _z , d _{z²} , d _{x²-y²}

3.3 双原子分子的光谱项

我们已经知道原子的电子组态产生的光谱项。同理, 分子的电子组态也会产生光谱项。

原子光谱项符号是 ^{2S+1}L , 其中 $L = (\sum m_l)_{\max}$ 。

与此相比, L 在分子中不再是好量子数, 即不再有确定值。所以, 双原子分子光谱项中不用 L , 而用 L 在分子轴上的投影 Λ 。即, 双原子分子光谱项符号是 $^{2S+1}\Lambda$:

$$\Lambda \equiv |M_L| = |\sum m_l| \neq \sum m_l \neq \sum |m_l| \neq (\sum m_l)_{\max}$$

可见, Λ 要通过 m_l 来计算, m_l 是分子轨道的量子数:

$$\sigma, \sigma^*: \quad m_l = 0$$

$$\text{一对简并的 } \pi: \quad m_l = +1 \text{ 与 } -1$$

$$\text{一对简并的 } \pi^*: \quad m_l = +1 \text{ 与 } -1$$

$$\text{一对简并的 } \delta: \quad m_l = +2 \text{ 与 } -2$$

$$\text{一对简并的 } \delta^*: \quad m_l = +2 \text{ 与 } -2$$

注意:由 m_l 求 Λ 时,应按以上 Λ 的公式计算,而不是取间隔为 1 的所有数值。 Λ 是各电子所占据轨道的 m_l 的所有可能代数之和的绝对值。 Λ 的代号为:

$\Lambda =$	0	1	2	3	4
代号	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

分子光谱支项是 $^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma}$ 。

支项右下角的 Λ 也就是谱项中心的 Λ ,即矢量 L 在分子轴上的投影; Σ 代表矢量 S 在分子轴上的投影,即分子中的 M_S (注意:这个 Σ 不同于谱项中心 $\Lambda=0$ 时的代号 Σ) (见图 3-17)。

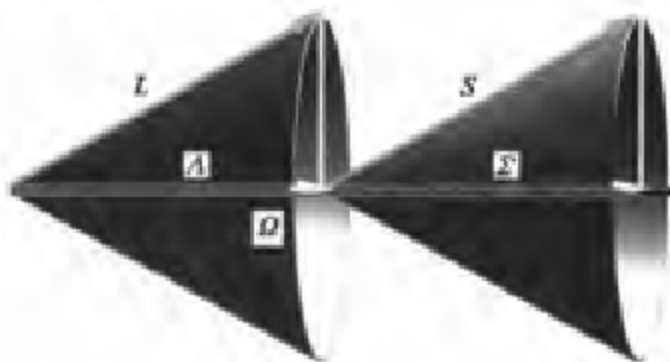


图 3-17

与原子中 $M_S = S, S-1, \dots, -S$ 类似,分子光谱支项右下角的 $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$ 。

注意:分子光谱有时还涉及另一个定义; $\Omega \equiv |\Lambda + \Sigma|$ 。但分子支谱项右下角只用 $\Lambda + \Sigma$,并不用 $\Omega \equiv |\Lambda + \Sigma|$ 。

在原子支谱项中,矢量 J 是矢量 L 和 S 的矢量和,由此导致量子数 $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$, J 不会出现负值。

而分子支谱项右下角的 $\Lambda + \Sigma = \Lambda + S, \Lambda + S-1, \dots, \Lambda - S$ 。由于末项是 $\Lambda - S$ 而不是 $|\Lambda - S|$,所以, $\Lambda + \Sigma$ 可能出现负值。

如果分子有对称中心,分子谱项右下角也会有宇称符号 g 与 u 。对于 Σ 谱项 ($\Lambda=0$), 右上角若有 $+$, $-$ 号,代表反映下的对称性。

3.3.1 非等价组态的谱项

与原子谱项相同,等价组态的分子谱项也要用行列式波函数法导出。分子中只有壳层而没有支壳层概念。若有简并,则每组简并的分子轨道组成一个分子壳层。所谓等价电子就是同一壳层中的电子。空穴规则对分子谱项也有效。

下面以实例说明非等价组态的分子谱项。

(1) σ (σ 代表 σ^1 , 以下其他组态也类似):

因为 $m=0, S=1/2$,
 所以 $\Lambda=0, S=1/2$,
 谱项: $^2\Sigma$

(2) π :

因为只有一个电子,
 无论 $m=+1$ 或 -1 ,
 总有 $\Lambda=1, S=1/2$,
 所以谱项为 $^2\Pi$

(3) δ :

谱项: $^2\Delta$

(4) $\sigma\pi$:

$m_1=0, m_2=+1$ 或 -1 ,
 $\Lambda=1, S=1, 0$,
 谱项: $^1\Pi, ^3\Pi$

(5) $\sigma\delta$:

$m_1=0, m_2=+2$ 或 -2 ,
 $\Lambda=2, S=1, 0$,
 谱项: $^1\Delta, ^3\Delta$

(6) $\pi\pi$:

$m_1=+1$ 或 $-1, m_2=+1$ 或 -1 ,
 $M_L=2, 0, 0, -2$,
 $\Lambda=0, 2$,
 $S=1, 0$,
 谱项: $^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Delta, ^3\Delta$

3.3.2 等价组态的谱项

(1) π^2 :

编号	m_l		M_L	M_S	光谱项
	+1	-1			
1	$\alpha\beta$		2	0	$^1\Delta$
2	α	α	0	1	$^3\Sigma$
3	α	β	0	0	$^3\Sigma$
4	β	α	0	0	$^1\Sigma$
5	β	β	0	-1	$^3\Sigma$
6		$\alpha\beta$	-2	0	$^1\Delta$

同理可得:

$$(2) \sigma^2: {}^1\Sigma$$

$$(3) \pi^4: {}^1\Sigma$$

$$(4) \pi^4: {}^2\Pi$$

$$(5) \pi^2\sigma^1: {}^2\Sigma, {}^2\Delta, {}^1\Sigma$$

其中, (4) 利用了空穴规则; (5) 属于混合组态, π^2 是等价组态而 σ 是非等价组态, 需要分别按各自的求法得到二者的谱项, 然后合成三种谱项。

试判断: 第二周期同核双原子分子以及它们的某些离子, 具有哪些分子谱项?

习 题

3.1 选择题

- (1) 用线性变分法求出的分子基态能量比起基态真实能量, 只可能
 - (A) 更高或相等
 - (B) 更低
 - (C) 相等
- (2) $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2$ 的键长递增是因为
 - (A) 核外电子数依次减少
 - (B) 键级依次增大
 - (C) 净成键电子数依次减少
- (3) 根据 O_2 与 O_2^+ 的电子结构, 可知
 - (A) O_2 是单重态
 - (B) O_2 是三重态
 - (C) O_2^+ 比 O_2 的键长短
- (4) 顺磁性分子中的电子
 - (A) 有的不成对
 - (B) 完全成对
 - (C) 完全不成对
- (5) 下列哪一条属于所谓的“成键三原则”之一:
 - (A) 原子半径相似
 - (B) 对称性匹配
 - (C) 电负性相似
- (6) 下列哪种说法是正确的:
 - (A) 原子轨道只能以同号重叠组成分子轨道
 - (B) 原子轨道以异号重叠组成非键分子轨道
 - (C) 原子轨道可以按同号重叠或异号重叠, 分别组成成键或反键轨道
- (7) 氧的 $\text{O}_2^+, \text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}$ 对应于下列哪种键级顺序:
 - (A) 2.5, 2.0, 1.5, 1.0
 - (B) 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
 - (C) 2.5, 1.5, 1.0, 2.0
- (8) 下列哪些分子或分子离子具有顺磁性:
 - (A) O_2, NO
 - (B) N_2, F_2
 - (C) $\text{O}_2^+, \text{NO}^+$

3.2 MO 与 VB 理论在解释共价键的饱和性和方向性上都取得了很大的成功, 但两种理论各有特色。试指出它们各自的要点(若将两种理论各自作一些改进, 其结果会彼此接近)。

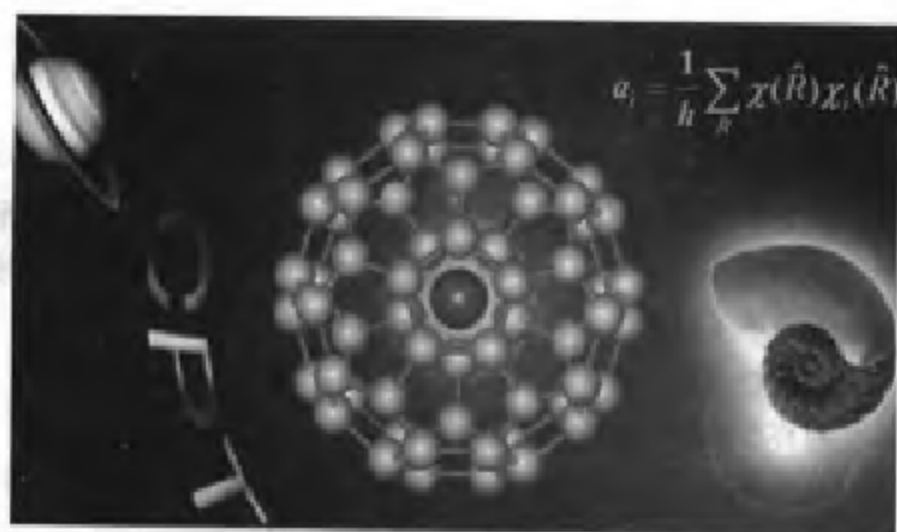
3.3 B.O. 近似的基础是什么?

- 3.4 考察共价键的形成时,为什么先考虑原子轨道形成分子轨道,再填充电子形成分子轨道上的电子云,而不直接用原子轨道上的电子云叠加来形成分子轨道上的电子云?
- 3.5 MO理论的要点有哪些?对于多电子分子,分子体系波函数是不是分子轨道?
- 3.6 “成键轨道的对称性总是g,反键轨道的对称性总是u”。这种说法对不对?为什么?
- 3.7 一般地说, π 键要比 σ 键弱一些。但在任何情况下都是如此吗?请举实例来说明。
- 3.8 O_2 是一种氧自由基(有时加一个点表示它的自由基特征),能使细胞质和细胞核中的核酸链断裂,引起肿瘤、炎症、衰老等病变。活性氧与人体健康的关系是一个新兴的研究领域。人体内过多的 O_2 是通过什么来清除的?试查阅文献了解其研究动态,并回答问题。
- 3.9 固氮酶的化学模拟是一个具有重大的理论意义和实用价值的课题。请通过全球信息网(WWW)了解其最新研究动态。
- 3.10 试证明: sp, sp^2, sp^3 杂化轨道各自构成正交归一化集合。
- 3.11 计算一组等性 sp^2 杂化轨道相互之间的夹角,与乙烯中的键角进行比较。
- 3.12 (1)观察 σ, π 和 δ 分子轨道,它们各有多少个包含着键轴的节面?
(2)分子轨道中还有一种 ϕ 轨道,具有3个包含键轴的节面。什么样的原子轨道才可能形成 ϕ 分子轨道?
- 3.13 在异核双原子分子中,对成键轨道和反键轨道的较大贡献分别来自什么样的原子?为什么?
- 3.14 地球的年龄约为46亿年,但大气中的 O_2 却主要是有了生物的光合作用后才积累起来的。试查阅文献,了解氧和臭氧在地球上的积累过程,以及生态系统中的氧循环。
- 3.15 氢能是一种清洁能源,是未来的理想能源。试查找有关的共价键能数据,计算氢燃烧生成1 mol水可以放出多少能量。目前这种能源使用的还很少,有哪些主要原因?如果用电解水来大规模地制取氢气,有没有实际意义?
- 3.16 双原子分子和一些小分子的结构比较简单,但它们在自然界中的作用却不是无关紧要的。试论述:在环境与生态问题上,哪些双原子分子和小分子具有重要影响?它们是如何发挥作用的?这些作用对人类有益还是有害?我们如何强化或抑制这些作用?
- 3.17 自由状态的CO键长为112.9 pm。在配合物 $Ni(CO)_4$ 中,CO键长增加为115 pm且振动频率下降; $Ni-C$ 键长为182 pm,比一般估计的 σ 键(192 pm)要短。综合这些现象,可以说明什么问题?



第四章 分子对称性与群论初步

Chapter 4 Molecular Symmetry and Introduction to Group Theory



判天地之美，析万物之理。

——庄 子

在所有智慧的追求中，很难找到其他例子能够在深刻的普遍性与优美简洁性方面与对称性原理相比。

——李政道

对称在科学界开始产生重要的影响始于 19 世纪。发展到近代，我们已经知道这个观念是晶体学、分子学、原子学、原子核物理学、化学、粒子物理学等现代科学的中心观念。近年来，对称更变成了决定物质间相互作用的中心思想（所谓相互作用，是物理学的一个术语，意思就是力量，质点跟质点之间之力量）。

——杨振宁

4.1 对称性概念

对称是自然界中普遍存在的一种性质，因而常常被认为是最平凡、最简单的现象。然而，对称又具有最深刻的意义。科学家、艺术家、哲学家从各种角度研究和赞美对称，“完美的对称”、“可怕的对称”、“神秘的对称”，这些说法都表明了对称性在人类心灵中引起的震撼。

对称性与化学有什么关系？

对称性如何支配着物质世界的运动规律？

在本章中，我们将涉足这一领域，由浅入深地讨论一些化学中的对称性问题。

让我们先来看看对称性的一些实例。

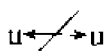
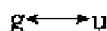
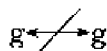
1. 生物界的对称现象

花卉的花瓣、树叶、仙人球、……

蝴蝶、海星、飞鸟、蜜蜂的巢、……

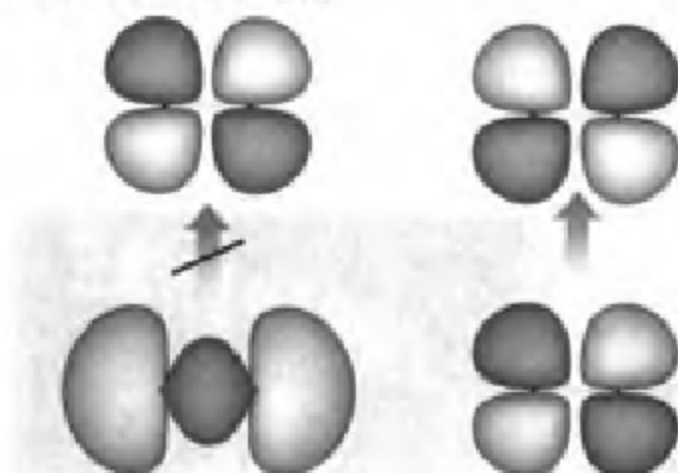
2. 自然规律中的对称性

(1) 电偶极跃迁的 Laport 选律





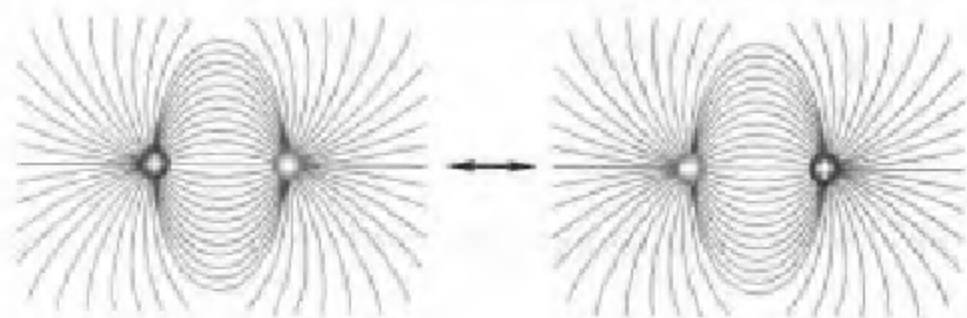
(2) 分子轨道对称性守恒原理



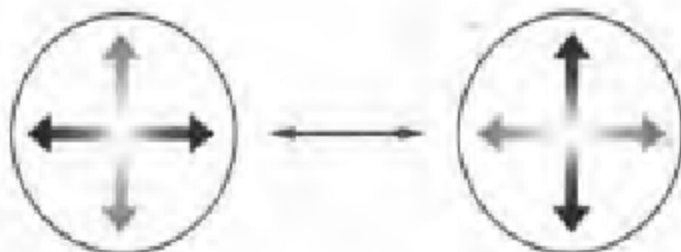
(3) Pauli 原理

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1) & \bar{\psi}_{1s}(1) \\ \psi_{1s}(2) & \bar{\psi}_{1s}(2) \end{vmatrix}$$

(4) 电荷对称: 一组带电粒子极性互换, 其相互作用不变 (但在弱相互作用下这种对称被破坏)。



(5) 同位旋^①对称: 质子与中子属性互换, 物质强相互作用不变 (但在电磁和弱相互作用下这种对称被破坏)。



(6) CPT 定理: 在 CPT 联合反演变换下, 所有物理规律都是严格对称的。其中 C 代表电荷变号 (粒子 \leftrightarrow 反粒子); P 代表镜像反射 (左 \leftrightarrow 右); T 代表时间反演 (过去 \leftrightarrow 未来)。

.....

3. 建筑艺术中的对称性

天坛、宝塔、亭、拱桥、罗马式大教堂、泰姬陵、.....



4. 文学与艺术中的对称性

(1) 美术图案

^① 质子和中子除带电情况不同外, 具有极相似的性质, 可以看作一种粒子处于两种状态, 统称核子。仿照自旋空间那样, 也可引进另一个反映粒子带电情况的态空间概念——同位旋空间, 认为核子的同位旋 $I=1/2$, 它在同位旋空间第三方向的投影只有 $I_3=\pm 1/2$ 两个本征态, $I_3=+1/2$ 代表质子态, $I_3=-1/2$ 代表中子态。

美术中的对称性



(2) 音乐中的双声部乐谱



(3) 文学中的回文



4.2 分子的对称操作与对称元素

对称操作: 不改变图形中任何两点的距离而能使图形复原的操作叫做对称操作。

对称操作据以进行的几何要素叫做对称元素。

能被一个以上的对称操作(其中包括不动操作)复原的图形叫做对称图形。

分子中的对称操作共有 4 类(除旋转为真操作外其余均为虚操作), 与此相应的对称元素也有 4 类。它们的符号差别仅仅是对称操作符号头顶上多一个撇号。

1. 旋转轴与旋转操作

能使图形复原的最小旋转角(0° 除外)称为基转角 α ; 图形旋转一周复原的次数称为旋转轴的轴次 n ; $n = 360^\circ/\alpha$ 。旋转轴的符号为 C_n 。分子中可以存在一条或多条旋转轴(参见图 4-1)。 $n=2, 3, 4, 6$ 时, C_n 还用图形符号 $\bullet, \blacktriangle, \blacklozenge, \bullet$ 表示。 n 次轴也称为 n 重轴。



图 4-1 H_2O_2 分子中的二重旋转轴

2. 镜面与反映操作

分子中若有一个平面, 将分子两半部互相反映(即每个原子向该平面引垂线并延长到反方向等距离处)而能使分子复原, 这种操作就是反映, 该平面就是镜面 σ 。分子中可以存在一个或多个镜面。请观察 NH_3 和菲分子(图 4-2), 看看在什么地方可以找到镜面, 有多少个?

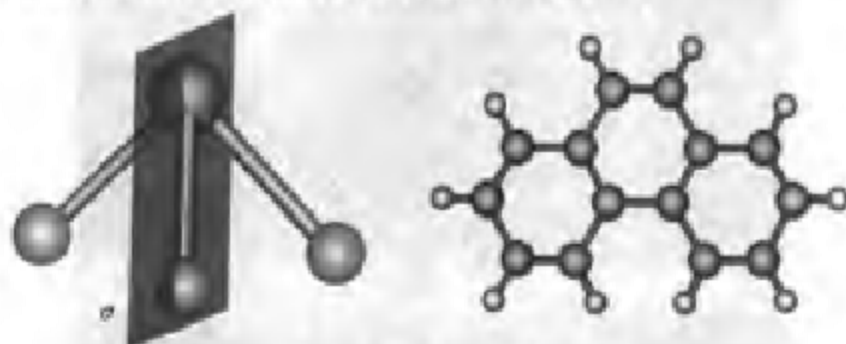


图 4-2 分子中的镜面

3. 对称中心与反演操作

分子中若存在一点,将每个原子向这一点引连线并延长到反方向等距离处而能使分子复原,则这种操作就是反演,这一点就被称为对称中心 i 。分子中最多可能有一个对称中心(图 4-3)。

分子若有对称中心,分子轨道和电子态都有确定的宇称,电偶极跃迁遵守 Laporte 选律。

4. 映轴与旋转反映操作 (或者是反轴与旋转反演操作)

旋转反映或旋转反演都是复合操作,旋转反映是旋转与反映的乘积;而旋转反演是旋转与反演的乘积(操作顺序可以互换)。旋转反映和旋转反演可以按一定的关系互换。分子用旋转反映,晶体则用旋转反演,相应的对称元素分别为映轴 S_n 和反轴 I_n ($S_2 = I_2$, $S_4 = I_2$, $S_6 = I_3$)。试看 CH_4 ,如何通过四重旋转加反映来复原(S_4 必然也是 C_2 ,反之则不然),并注意 C_4 和与之垂直的镜面都不存在(图 4-4)。



图 4-3 分子中的对称中心

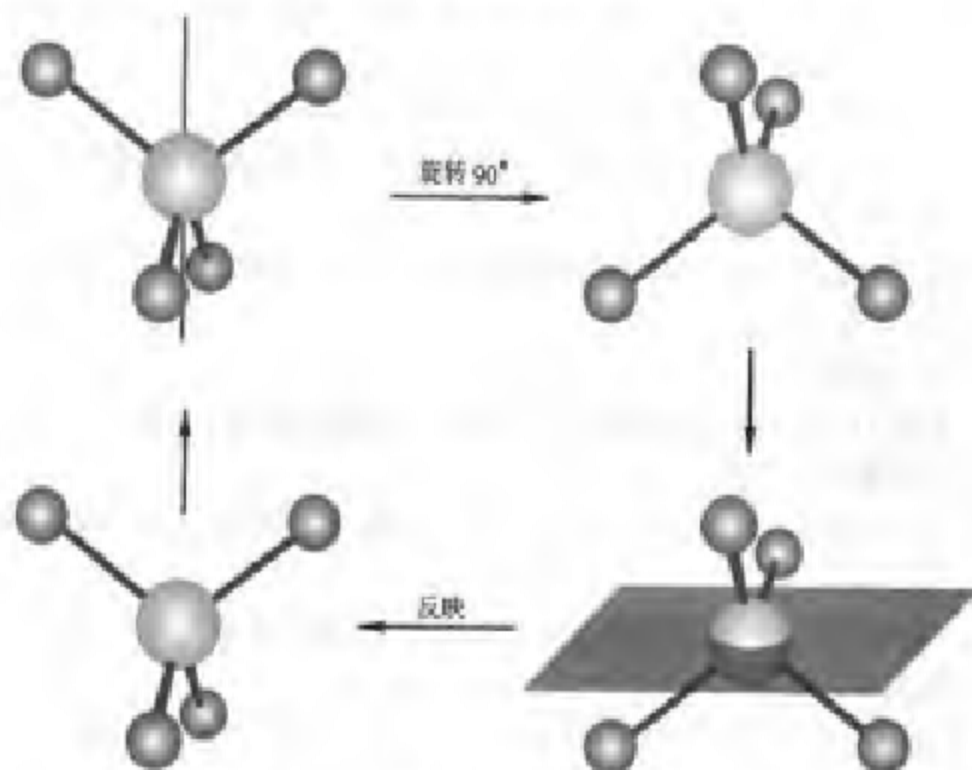


图 4-4 CH_4 中的四重映轴 S_4 及旋转反映操作

4.3 分子点群

分子中全部对称操作的集合构成分子点群。称其“点”，是因为分子是一个有限大小的物种，因而对于任一对称操作都至少有一点不动，所有的对称元素必须至少有一个公共交点；称其“群”，是因为分子中全部对称操作的集合满足群的4个条件。关于群的概念将在后面介绍。

常有学生问道：知道了分子的对称操作和对称元素，分子的对称性不就清楚了吗？为什么还要学习那么复杂的分子点群？

对这个问题可能有许多解释。简单说来是这样：首先，分子点群并不复杂；其次，分子点群能够系统地概括分子的对称性。用群论研究与对称性相关的分子性质时，确定分子点群更是首要的一步。所以，我们应该熟悉分子点群。

为了学起来更有系统性，不妨把分子点群划分为单轴群、双面群、立方群和非真旋轴群4种类型来分别叙述。下列大多数分子都比较简单，所以通常没有标记出各种对称元素在分子中的位置，而是在CD中提供了所有分子的3D可操作模型，让读者自己去观察和寻找。

1. 单轴群

包括 C_n , C_{nh} , C_{nv} 点群。这类点群的共同特点是旋转轴只有一条(但不能说是只有一条旋转轴)。

(1) C_n 群 只有一条 n 次旋转轴。如图4-5所示。

(2) C_{nh} 群 除有一条 n 次旋转轴外，还有一个与之垂直的镜面 σ_h 。如图4-6所示。

(3) C_{nv} 群 除有一条 n 次旋转轴外，还有 n 个与之相包含的镜面 σ_v 。如图4-7所示。

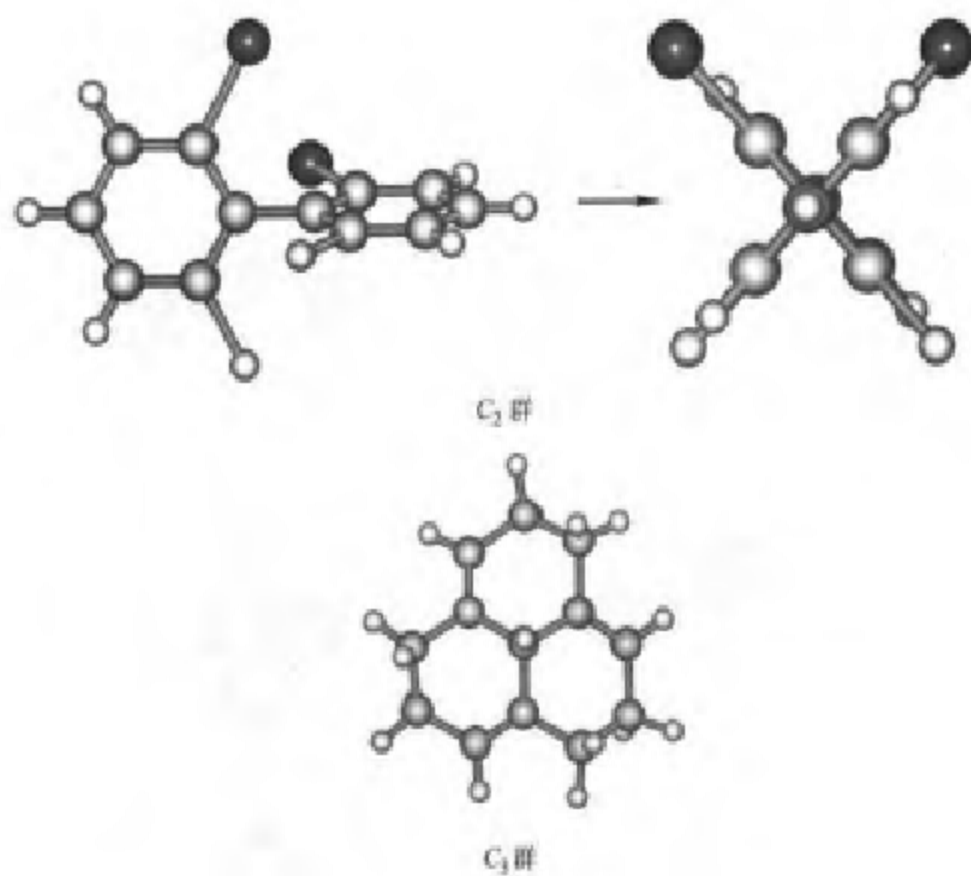
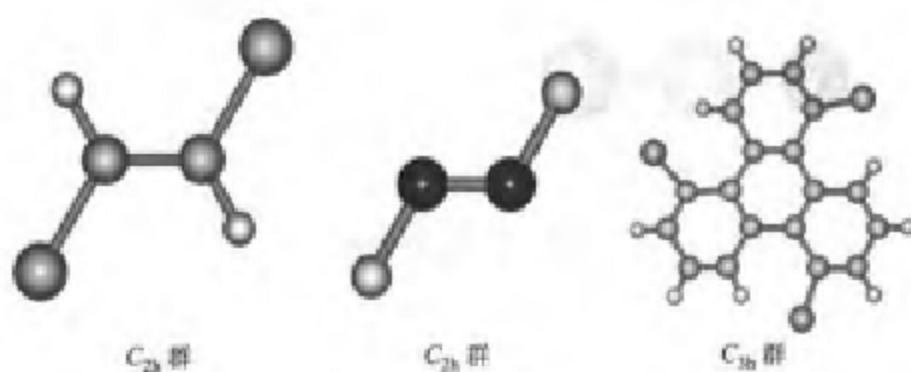
2. 双面群

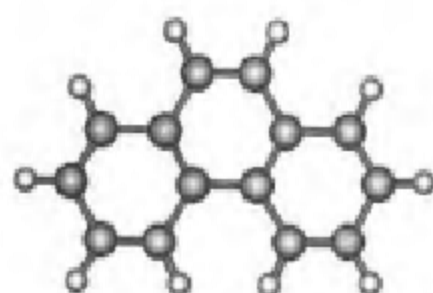
包括 D_n , D_{nh} , D_{nd} 。这类点群的共同特点是旋转轴除了主轴 C_n 外，还有 n 条 C_2 副轴与之垂直。

(1) D_n 群 除主轴 C_n 外，还有 n 条 C_2 副轴与之垂直，但没有镜面。如图4-8所示。

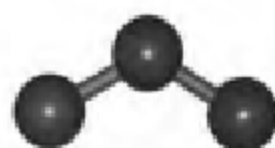
(2) D_{nh} 群 在 D_n 基础上，又增加了一个垂直于主轴的镜面 σ_h 。如图4-9所示。

(3) D_{nd} 群 在 D_n 基础上，增加了 n 个包含主轴且平分二次副轴夹角的镜面 σ_d 。(图4-10中分子上带椭圆图案的直线代表 C_2 ，带三角形图案的直线代表 C_3)。

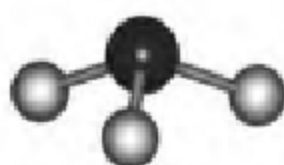
图 4-5 C_n 群实例图 4-6 C_{nh} 群实例



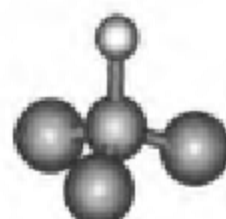
C_{2v} 群



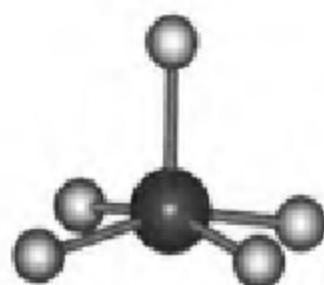
C_{2v} 群



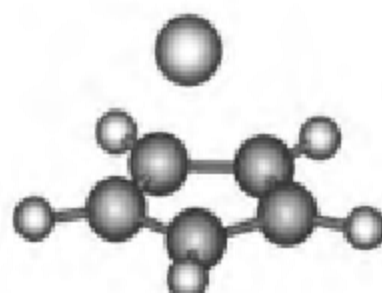
C_{2v} 群



C_{3v} 群



C_{3v} 群

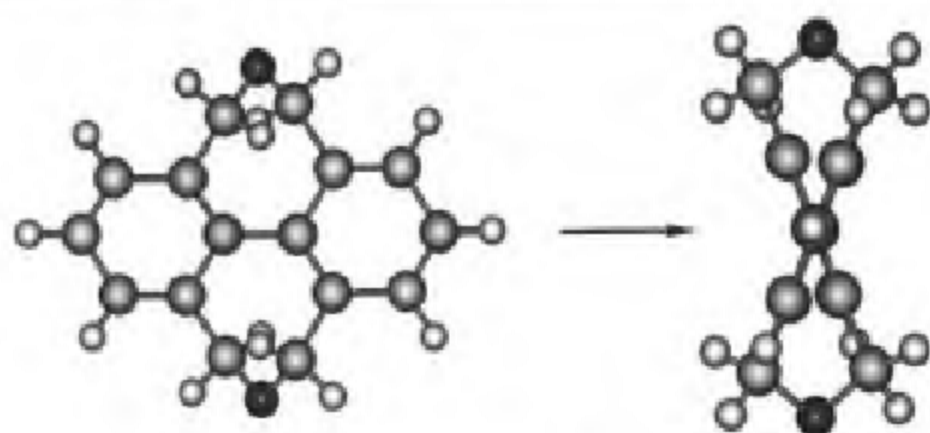
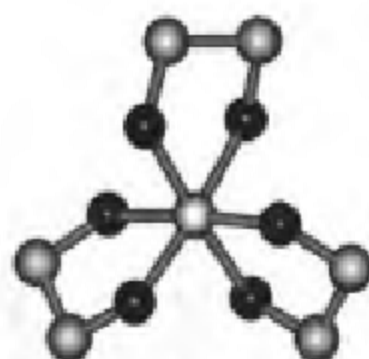
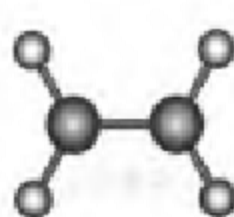
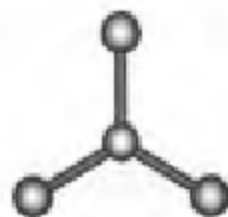
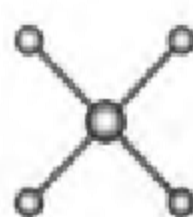
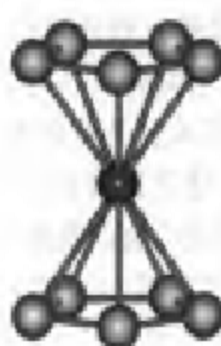
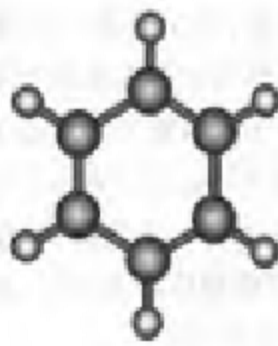


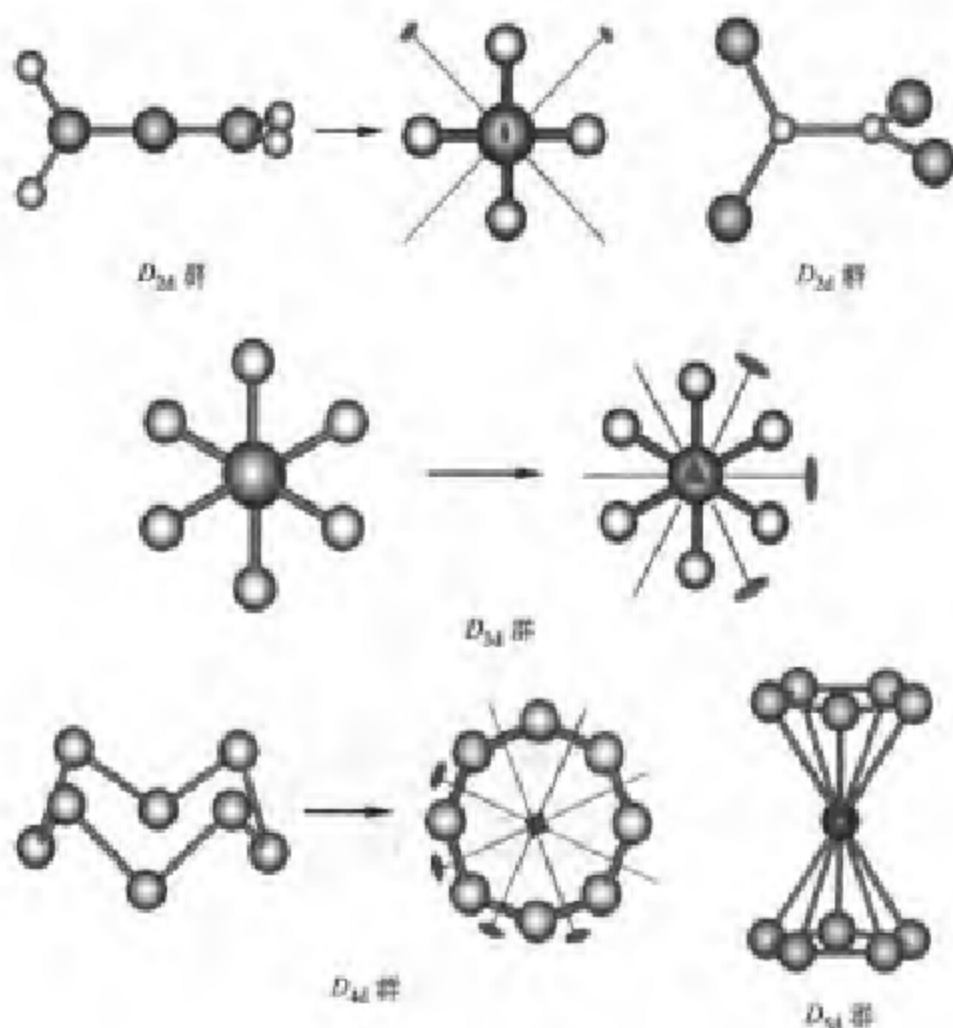
C_{3v} 群



$C_{\infty v}$ 群

图 4-7 C_m 群实例

 D_2 群 D_3 群 (风车形)图 4-8 D_n 群实例 D_{2h} 群 D_{3h} 群 D_{4h} 群 D_{3h} 群 D_{6h} 群 $D_{\infty h}$ 群图 4-9 D_n 群实例

图 4-16 $D_{\infty h}$ 群实例

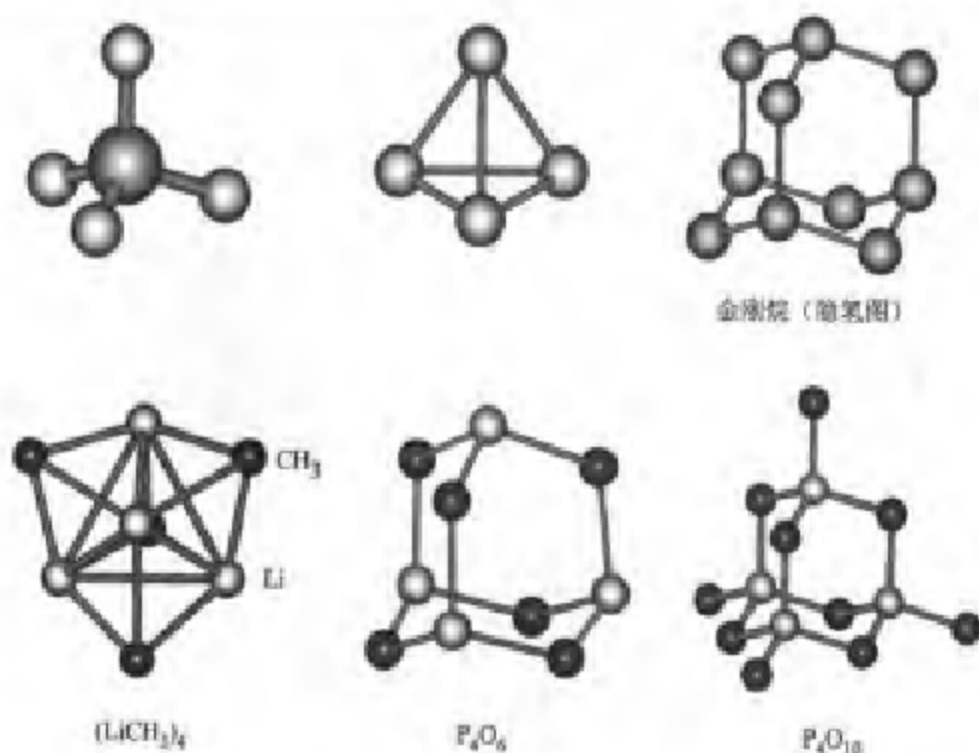
3. 立方群

包括 T_d , T_h , O_h , I_h 等。这类点群的共同特点是有多条高次(大于二次)旋转轴相交。

(1) T_d 群 24 阶群, 对称动作包括 E , $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, $6\sigma_d$ 。但是, 你不必死记硬背这 24 个对称操作, 而只要花一点时间看懂正四面体的对称性, 因为属于该群的分子, 对称性与正四面体完全相同。如图 4-11 所示。

除简单分子外, 这类分子的对称元素及其方位不太容易看出来, 我们以金刚烷隐氢图为例, 将 C_3 和 C_2 标出(见图 4-12)。建议读者打开 CD 中链接的有关分子的模型(ENT 文件), 亲自操作, 反复观察, 加以熟悉。

(2) O_h 群 48 阶群, 对称操作有 E , $8C_3$, $6C_2$, $6C_4$, $3C_2(=C_4^2)$, i , $6S_4$, $8S_6$, $3\sigma_h$, $6\sigma_d$ 。同样, 你只要看懂正方体或正八面体的对称性即可。图 4-13 指出了正方体的一部分对称元素, 试找出它的所有对称元素和对称操作。

图 4-11 T_d 群实例

属于 O_h 群的分子, 对称元素非常容易看出, 但由于对称元素太多, 稍不留心就会遗漏。试观察 $B_6H_6^{2-}$ 和立方烷分子(图 4-14)。

(3) I_h 群 120 阶群, 对称操作包括 $E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_6, 12S_6^5, 20S_8, 15\sigma$ 。在目前已知的分子中, 对称性最高者当属该群。这类分子不多见, 实例有 $C_{60}, B_{10}H_{12}^{2-}$ 等(图 4-15)。

4. 非真旋轴群

包括 C_s, C_i, S_4 等。这类点群的共同特点是只有一种对应于虚操作的对称元素。

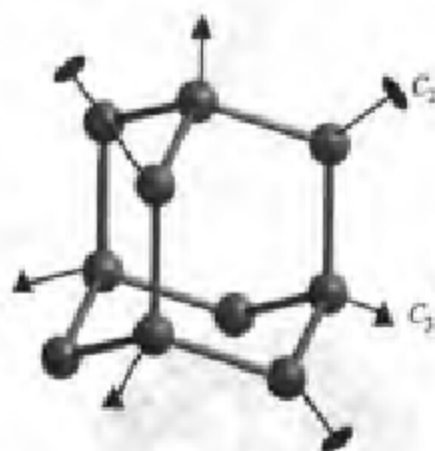


图 4-12

(1) C_s 群 对称元素只有镜面(图 4-16)。

(2) C_i 群 对称元素只有对称中心(图 4-17)。

(3) S_4 群 对称元素只有四次映轴。例如环辛四烯的一种衍生物(图 4-18)。

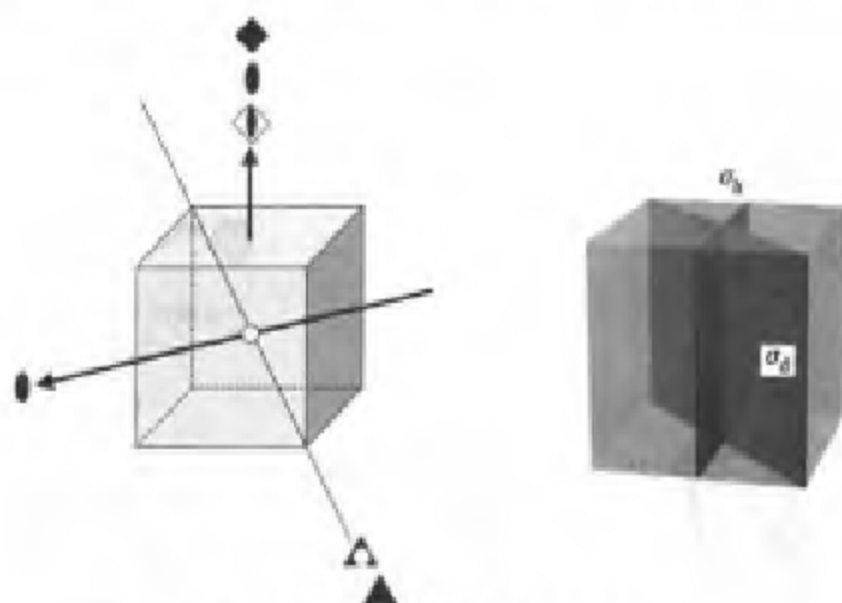


图 4-13 正方体的一部分对称元素
(图中 \triangle 和 \odot 分别是 S_6 和 S_4 的图形符号)

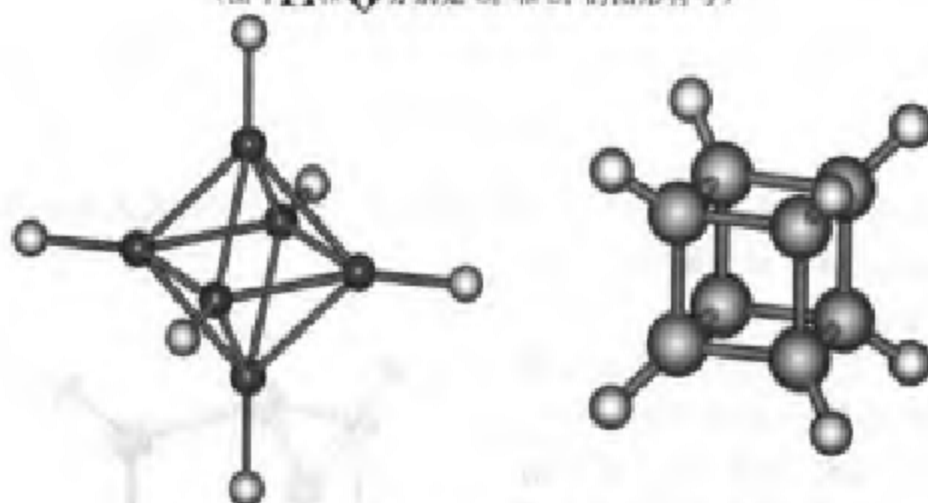


图 4-14 O_h 群实例

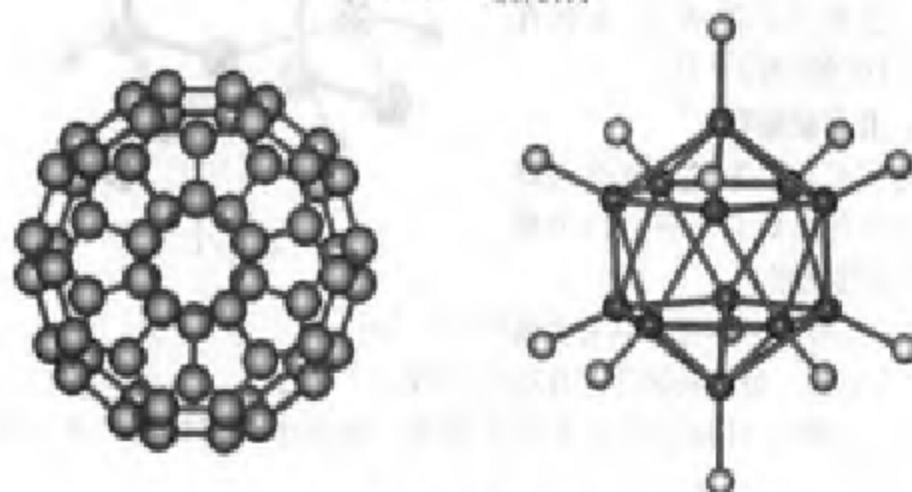
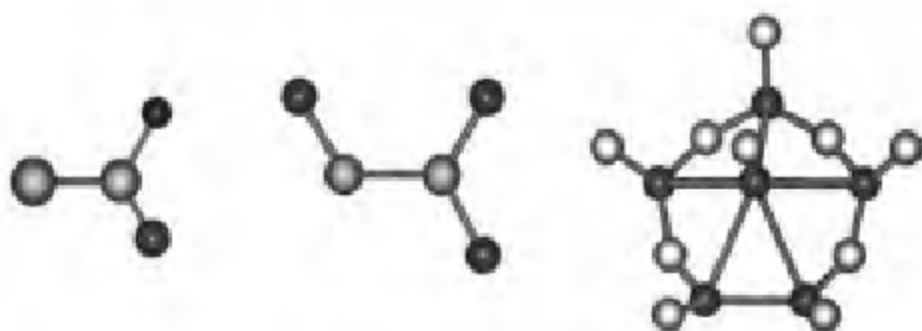
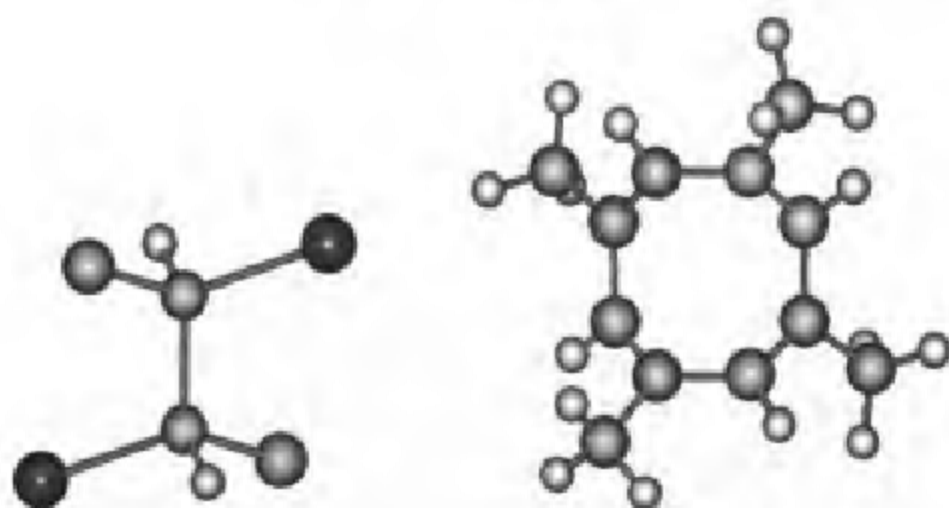


图 4-15 I_h 群实例

图 4-16 C_{2v} 群实例图 4-17 C_{3v} 群实例图 4-18 S_4 群实例

确定分子点群的流程简图

流程图可简可繁,复杂的流程图描述更准确也更难记,图 4-19 是一种描述不够详细却比较实用的流程简图。一旦练熟了就完全不需要它。

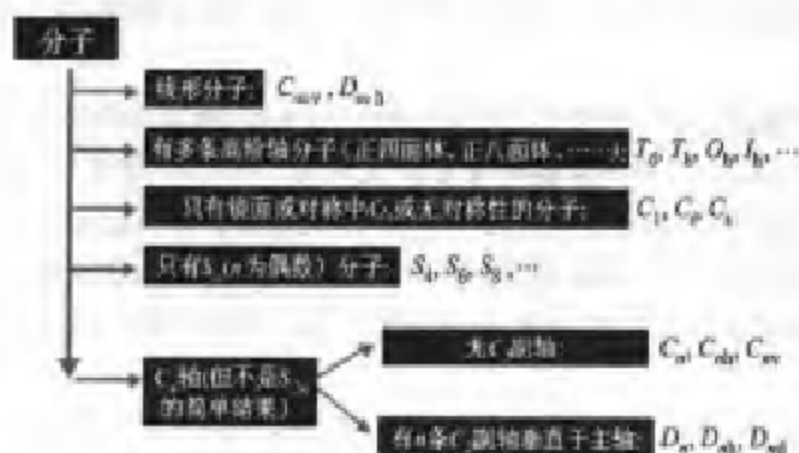


图 4-19 确定分子点群的流程简图

4.4 分子对称性与偶极矩、旋光性的关系

对称性与分子的许多性质有密切关系。其中,偶极矩和旋光性最容易通过对称性来判别。

4.4.1 分子对称性与偶极矩

(1) 由于任何对称操作都使分子进入一种与原型无法区分的状态,所以,如果分子上具有永久偶极矩 μ ,任何对称操作都不会改变它的方向和大小。由此推论:如果分子具有永久偶极矩 μ ,它必然处于该分子的每一个对称元素上。

(2) 但这一点并不保证永久偶极矩为零。例如,处于 C_{∞} 或 σ_v 或 C_{∞} 与 σ_v 交线上的永久偶极矩就可以不为零。例如, NH_3 的永久偶极矩处于 C_3 和每一个 σ_v 上,是极性分子。

(3) 什么情况下 μ 才为零呢? 有下列几种情况:

(i) 分子有对称中心 i 。 μ 处于 i 上就必然缩为一点而为0。

(ii) 分子中至少有两个对称元素相交于唯一的一点。 μ 处于每一个对称元素上,就必然处于其唯一交点上而为0。

注意:不能将这一条改成以下任一种错误表述:(a)“分子中所有对称元素相交于唯一的一点”。点群定义要求分子中所有对称元素至少有一个公共交点,但也未苛求只相交于唯一的一点,而且那是点群的概念,并不是分子偶极矩的判据;(b)“分子中至少有两个对称元素相交”。已知分子中所有对称元素至少有一个公共交点,相交而交点不唯一,并不能保证 $\mu=0$ 。

(iii) 分子中有四重映轴 S_4 (或四重反轴 I_4)。

S_4 既没有单独的 C_4 ,也没有单独的 σ_h ,它对应于旋转加反映的复合操作。

假设极性分子可以有 S_4 ,则 μ 只能与 S_4 重合;那么在反映时, μ 的方向必然改变,这违反“对称操作不改变 μ ”的结论。所以,“极性分子可以有四重映轴”的假设不成立。换言之,任何具有 S_4 的分子不可能有永久偶极矩。

非极性分子的对称性判据:分子中有反演中心、或四重映轴、或至少有两个对称元素相交于唯一的一点。满足这三条中任何一条即为非极性分子。

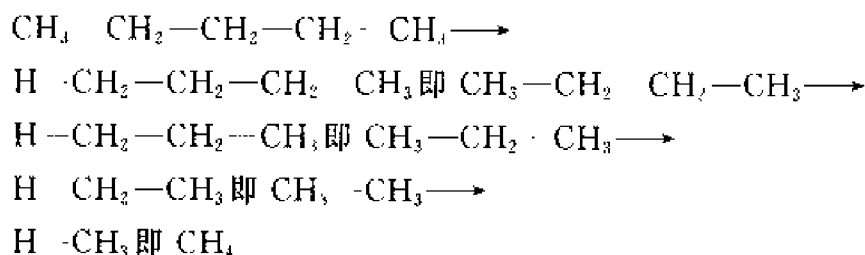
反之,以上任何一条都不满足的分子原则上具有极性,但极性可能太小而测量不出来。因为对称性判据只给出偶极矩为零的充分条件,而不是必要条件。

极性分子的点群有 C_n, C_{nv}, C_s 。

对于偶极矩与对称性关系的研究,引出一些有实际用途的结论。例如:

- (1) 烷烃的偶极矩近似为零;
- (2) 同系物的偶极矩近似相等。

这可按如下推理来理解:烷烃中的 C 也像 CH_4 那样形成四面体键。偶极矩矢量可以按键的取向分解为“键矩”。所以, CH_4 的偶极矩为零这一事实,既可以看作 4 个 C—H 键矩矢量加和的结果,也可看作 1 个 C—H 键矩与反向的— CH_3 键矩矢量加和的结果。由此得到结论:— CH_3 键矩与—CH 键矩大小相等。利用这一结论可将所有的烷烃偶极矩简化为 CH_4 的偶极矩(当然,这种简化具有近似性)。例如:



既然 CH_4 偶极矩为零,那么,烷烃偶极矩也近似为零。

同系物中各种分子的官能团相同,不同的只是烷烃 C 链 R 部分。既然 R 部分的偶极矩都被简化为零,所以同系物偶极矩大致相等。

4.4.2 分子的对称性与旋光性

线偏振光射入某些物质后,其振动面发生旋转的性质称为物质的旋光性。物质的旋光性可以用旋光仪测量。

分子的旋光性与分子的对称性、手性密切相关。下面的讨论将把这三个概念联系起来,得到旋光性的对称性判据。

1. 分子的对称性与手性的关系

任何分子,都可以设想用“镜子”产生其镜像。由于我们并不强求镜像与分子必须完全相同,所以,这“镜子”并不一定是分子的镜面,它可以放在分子之外、可以处于分子中但不在镜面位置、当然也可以是分子的镜面。而且,镜像与镜子的位置无关,无论镜子位于何处,产生的这些镜像的立体结构都没有差别。

但是,这镜像是否与分子本身完全相同,却分两种情况。

第一种情况是,分子与其镜像完全相同。这就是说,可以通过实际操作将分子与其镜像完全叠合。换言之,对分子施加某种实际操作就能变为其镜像。那么,这种分子与其镜像的关系就与左右手关系完全不同(因为左右

手不能通过实际操作来互换),故称非手性分子(图 4-20)。



图 4-20 非手性分子可通过实操作变为其镜像(请在 CD 上自行操作)

有趣的是,从对称性来看,分子上若有虚轴 S_n ,反而能用实操作将分子与其镜像完全迭合。所以,具有虚轴 S_n 的分子是非手性分子。

为什么是这样呢?请看以下图解:



上一条途径是根据对称操作的定义引出的:具有 S_n 的分子经过 C_n 旋转并对垂直于轴线的平面反映后必定复原;下一条途径是将复合操作分解成两步来看:分子先由反映产生镜像(此时“镜子”处于分子中,但不一定是分子的镜面,因为 S_n 的反映不必借助于独立存在的镜面),再做旋转操作,镜像必定变为分子本身(否则就与第一条途径相矛盾了)。

下一条途径的第二步表明,分子与其镜像能够通过实操作即旋转完全迭合。但前提是“分子具有 S_n ”。根据 n 的不同, $S_1 = \sigma$ (而对于任意的 n , S_n 的反映不必借助于独立的镜面), $S_2 = i$ 。所以,分子的 S_n 可能是 σ , 或 i , 或 S_n 。

结论:具有 σ , 或 i , 或 S_n 的分子,可以通过实际操作与其镜像完全迭合,称为非手性分子。

如果分子不具有 S_n (当然也就没有 σ , 或 i , 或 S_n , 即不能通过任何虚操作复原), 又会如何呢? 这是要讨论的第二种情况。我们仍然用图解来说明:



第一条途径显而易见:既然分子没有 S_n , 经过旋转反映当然不能复原。

第二条途径将复合操作分成两步:首先反映产生了镜像(此时“镜子”也放在分子中,但肯定不是分子的镜面,因为没有 S_n 的分子不会有镜面),但

随即旋转却再不能将镜像与分子本身完全迭合(否则就与第一条途径相矛盾)!原因是缺少了“分子具有 S_n ”这一前提(从而也没有 σ , 没有 i , 没有 S_1)。

可见,分子若不具有 S_n ,它与镜像就只是镜像关系而已,并不完全相同,不能用实际操作完全迭合。这种关系恰如左右手的关系,所以称这种分子为手性分子(尽管任何分子都能用“镜子”产生镜像,但手性分子本身并没有镜面)。



左手与右手互为镜像。你能用一种实际操作把左手变成右手吗?
对于手做不到的,对于有些分子也做不到。这种分子就是手性分子。

结论:没有虚轴 S_n 的分子(从而也没有 σ , 没有 i , 没有 S_1),不能用实际操作将分子与其镜像完全迭合,这种分子是手性分子。

2. 分子的手性与旋光性的关系

若将分子与其镜像的旋光度分别记作 R 与 R' , 则

(1) 无论对手性或非手性分子,都有 $R' = -R$;

(2) 但只有对非手性分子,才又有 $R' = R$, 因为非手性分子与其镜像完全相同(而手性分子与其镜像不同。正如左手的镜像是右手,而不再是左手那样)。

既然非手性分子同时满足 $R' = -R$ 和 $R' = R$, 必然是 $R = -R = 0$ 。

结论:非手性分子没有旋光性。手性是分子产生旋光性的必要条件。

3. 分子对称性-手性-旋光性的关系

以上分别讨论了分子对称性与手性、手性与旋光性的关系。综合起来就得出三者的关系(图 4-21)。

结论:具有虚轴 S_n (包括 σ , 或 i , 或 S_1) 的分子是非手性分子,没有旋光性;没有虚轴 S_n (也就没有 σ , i 和 S_1) 的分子是手性分子,具备产生旋光性的必要条件(但能否观察到还要看旋光度的大小)。手性分子通常属于 C_n , D_n 群。

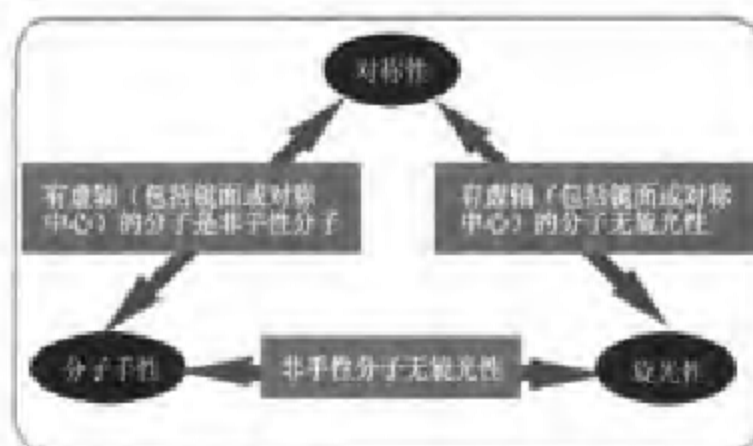


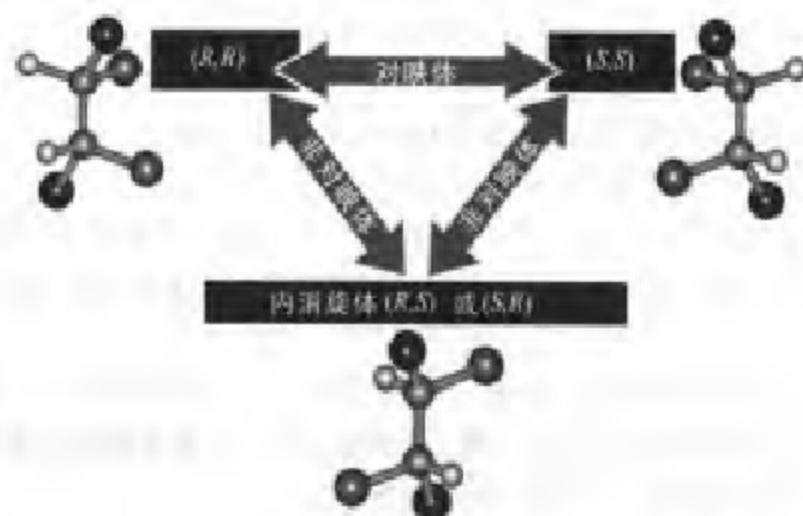
图 4-21 分子对称性-手性-旋光性的关系

对于分子旋光性,应注意下列几点:

(1) 旋光性分子中常常有不对称碳原子 C^* , 但有 C^* 的分子并非都有旋光性; 没有 C^* 的分子也并非都没有旋光性。

分子虽有 C^* , 但由于其内部作用而无旋光性的现象称内消旋。例如 (R,S) 构型的 2,3-二氯丁烷等。

当一个分子中的两个手性中心在化学上相等时, 它们的异构体可能有如下关系:



分子中没有 C^* 却有旋光性的实例有: C_2 群的丙二烯型分子(但属于 $D_{\infty h}$ 群的丙二烯本身不是旋光性分子!), 联苯的某些衍生物, D_2 群的风扇型分子(图 4-22), 以及螺旋型分子(图 4-23)等。

螺旋型分子毫无例外地都是手性分子, 且旋光方向与螺旋方向一致; 匝数越多旋光度越大; 螺距小者旋光度大; 分子旋光度是螺旋旋光度的代

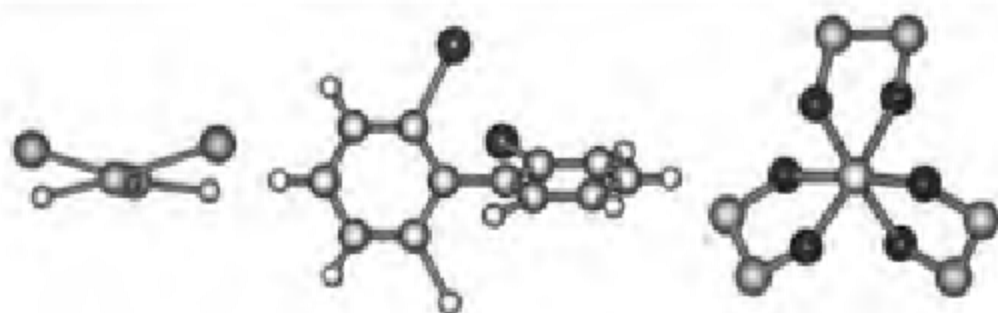
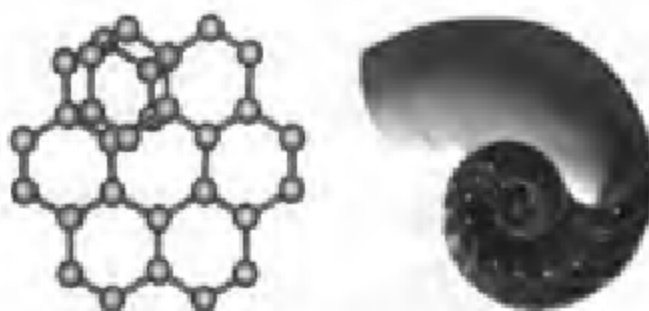
图 4-22 分子中设有 C^* 却有旋光性的实例

图 4-23 螺旋型分子与鹦鹉螺

数和。

(2) 旋光性分子具有对映异构体,现在用拉丁字母 R, S (*rectus*, 右; *sinister*, 左) 来区分它们的构型 (但旧的 D, L 命名对生物化学更有重要意义,因而仍被使用)。

对映异构体的旋光大小相等、方向相反,其中偏振面顺时针旋转称为右旋,记作 $(+)$; 逆时针旋转称为左旋,记作 $(-)$ 。尽管 R, S 与 $(+), (-)$ 都有右、左之意,但 R, S 是人为规定的,旋光方向却是分子本性决定的。所以一般地说, R 并不必然对应于 $(+)$, S 也并不必然对应于 $(-)$ 。我们能够肯定的是:假如 R 对应于某一旋光方向, S 必然对应于相反的旋光方向。对映异构体 R 与 S 型的等量混合物无旋光性,这种现象称为外消旋,记作 (\pm) 。

请注意:这里只是强调 R 并不必然对应于 $(+)$, S 也并不必然对应于 $(-)$,但并不是说分子旋光性完全不可能通过分子结构来预测。事实上,已经发现了二者之间的某些联系,总结出一些预测旋光性的结构规律。

对映异构体的分离可以利用高压液相色谱 (HPLC)。近年来,毛细管电泳 (CE) 在这一方面发展非常迅速。

反应机理与旋光性

旋光体和消旋体的研究不但对阐明分子结构有重要意义,而且对阐明反应机理也有帮助。例如, S_N2 反应进行时亲核试剂从将离去的基团背后

发动进攻,经历轮辐状的平面过渡态,因而有完全的立体化学转化。

S_N1 反应进行时则是离去基团首先离开,形成平面型正碳离子,然后亲核试剂以随机方式向正碳离子的两面发动进攻,得到互为对映体的产物,即外消旋产物。但这种外消旋又不完全,原因是亲核试剂向正碳离子的两面发动进攻时,离去基团尚来不及离开很远,在一定程度上妨碍了正面进攻的概率,使背面进攻的概率相对较大。所以,分析产物有助于判明亲核取代是哪一种机理(图 4-24)。

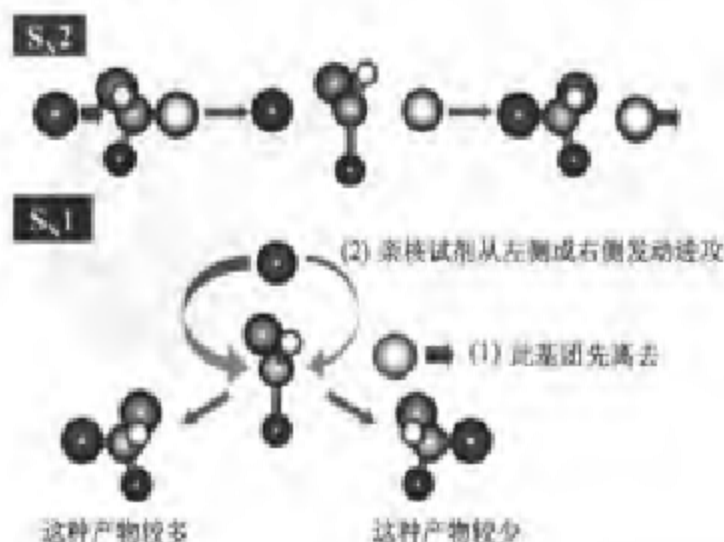


图 4-24 反应机理与旋光性

上帝是一个弱左撇子

——Wolfgang Pauli

以上讲的都是自然界的对称性,现在要在更深的层次上谈谈“相反的”话题。

对称性的自发破缺

很多化学教科书说:除旋光方向相反外,对映异构体有相同的物理性质;除对旋光性试剂表现出不同的反应性能外,对映异构体有相同的化学性质。

但是,现代科学中一直有一个重要的未解之谜:为什么组成我们机体的最重要物质——蛋白质都是由 L-氨基酸而不是由 D-氨基酸来构成?而构成核糖核酸的糖又都是 D 型?大自然这种倾向性选择的根源何在——它是纯粹的偶然因素还是有着更深刻的原因?

许多科学家都关注着自然界这一类对称性破缺。在物理学领域,1956 年,李政道、杨振宁提出弱相互作用下宇称不守恒假说,同年由吴健雄等证实。

英国沃里克大学数学教授伊恩斯图尔特在《自然之数》一书中谈到：互为对映异构体的分子，其能级并不完全相等。例如，一个特定氨基酸与其镜像的能级相差约 10^{-17} （相对值）。尽管这是一个极小的数，但计算表明这一差异足以使低能形式以 98 % 的概率在约 10 万年间占支配地位！但造成这种能级差别的原因又是什么呢？

药物分子的不对称合成

对称性破缺在生命科学中产生了极为深远的影响，因为构成生命的重要物质，如蛋白质和核酸等都是由手性分子缩合而成，生物体中进行的化学反应也受到这些分子构型的影响。药物分子若有手性中心，则对映异构体对生物体可能会有完全不同的作用，许多药物的有效成分只有左旋异构体有活性，右旋异构体无效甚至有毒副作用。例如，氯霉素（目前已限制使用）的 D-对映体有杀菌作用，L-对映体则几乎无药效；早期用于减轻妇女妊娠反应的药物酞胺哌啶酮因未能将右旋异构体分离出去而导致许多胎儿畸形；具有旋光性的盖草能、稳杀得等除草剂的活性，比消旋体提高两个数量级，大大减少了用药量。所以，药物的消旋体拆分很重要，不对称合成更重要，这已成为极其引人注目的研究领域。21 世纪的第一个诺贝尔化学奖授予 W. S. Knowles, Ryoji Noyori, K. B. Sharpless，就是表彰他们对手性催化反应方面的贡献。

生物分子的手性甚至会反映到生物体的外形上。周公度教授在《结构与物性》一书中提过一个有趣的问题：试留心观察一下，自然界有无“左旋蜗牛”？



图 4-25 自然界有无“左旋蜗牛”？



氨基酸外消旋法断代学

这是一种利用死亡动物氨基酸化学变化速率测定年代的技术。其基本原理是：动物体死亡后埋在地下，蛋白质水解产生的氨基酸均为左旋体，保存在化石中。然后会慢慢向右旋体转化，最终平衡时外消旋导致旋光作用消失。各种氨基酸外消旋速率不同，主要与温度有关。若化石埋藏处温度恒定，可由左、右旋体比例确定化石年代。测定年代范围从数千年至数百万年，对填补 ^{14}C 断代空白有一定作用。

4.5 群的表示与应用初步

我们越是进入理论性最强的境界，也许就最接近于实践的应用，这是不矛盾的。

—— A. N. Whitehead

……把现代化学串联成一整体的三个重要的概念是对称性、分子轨道理论和吸收光谱。

—— M. Orchin, H. H. Jaffé

群，与一位悲剧式的人物——法国青年数学家伽罗瓦（1811—1832）——的名字紧密联系在一起。他17岁时第一个使用了这个名词并系统地研究群，发现了正规子群和可解群的概念；19岁时用群的思想解决了关于解方程的问题，这是当时连最优秀数学家都感到棘手的难题。20岁前就对数学做出了杰出贡献。不满21岁时在一次决斗中被杀。遗书中留下了方程论、阿贝尔积分三种分类等内容，展开了他的各项研究框架。

在结构化学中，群论把原子、分子、晶体的对称性概念置于严格的数学基础之上，准确推断对称性产生的后果，或减少计算量。用群论可以确定原子轨道或群轨道如何构成分子轨道，对原子或分子的状态分类，确定状态之间的跃迁选律，找出分子振动简正模式，……

群论在化学中的应用几乎都要用到特征标表。

4.5.1 群的概念

1. 群的定义

设元素 A, B, C, \dots 属于集合 G , 在 G 中定义有称为“乘法”的某种组合运算。如果满足以下条件, 则称集合 G 构成群:

(1) 群元素满足封闭性。设 P 和 Q 为集合 G 的任意两个元素, $R = PQ$, 则 R 也必属于 G 。

(2) G 中有一个且仅有一个恒等元 E , 满足 $RE = ER = R$, R 是群中任一元素。

(3) G 中元素满足结合性, 即 $(RP)Q = R(PQ)$ 。但一般地, 乘法交换律不成立, 即 $PQ \neq QP$ 。

(4) G 中任一元素 R 都有逆元 R^{-1} , 且逆元也是群中元素, 满足 $R^{-1}R = RR^{-1} = E$, $E^{-1} = E$; 若 $R^{-1} = S$, 则 $S^{-1} = R$; $(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 。

群元素的数目称为群的阶 h 。

2. 群的乘法表

群元素的乘积可以排列成一个方格表, 称为群的乘法表。 h 阶群的乘法表由 h 行与 h 列构成, 行与列的排列顺序相同, 交叉点是行元素与列元素的乘积; 任一元素在每一行、每一列上必定出现一次且只出现一次; 乘法表中既没有两行相同, 也没有两列相同, 每一行都是另一行的重排, 每一列也是另一列的重排, 此即重排定理(但反过来, 并非满足重排定理的表格就能代表群的乘法表)。

乘法表一例:

G_6	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

3. 子群

若群元素的子集合按照原来的群的运算规则也能形成一个较小的群, 则称其为群中的一个“子群”。子群与群的乘法相同; 子群的阶 g 是群的阶 h 的整数因子(拉格朗日定理), 如 C_3 是 C_{3v} 的子群, $h(C_{3v}) = 6$, $h(C_3) = 3$ 。

4.5.2 相似变换与共轭类

设群中有元素 A 和 X , 则 $B = X^{-1}AX$ 也是群中的一个元素 (X 也可以与 A 或 B 相同), 即称 B 是 A 借助于 X 所得到的相似变换, 或称 A 与 B 共轭。

取 $X = E$, 则对于任一元素 R 都有 $R = E^{-1}RE$, 即群中任一元素必与其自身共轭。

若 $B = X^{-1}AX$, 必有 $A = XBX^{-1}$, 即 A 与 B 相互共轭。由于恒等元 E 在任何元素 X 的相似变换下总保持 $E = X^{-1}EX = EX^{-1}X = EE = E$, 所以 E 只与自身共轭; 而其他元素除自共轭外, 还可能与其他元素相互共轭。

相互共轭的元素之间存在相似变换的关系, 相互共轭的元素的集合构成共轭类, 简称为类; 由于 E 只与自身共轭, 因此 E 自成一类。类的阶也是群的阶 h 的整数因子。但应注意: 类与子群是两个不同的概念, 由于恒等元 E 自成一类, 所以群中其余元素缺少了 E 无法构成子群, 但却能构成类。反过来说, E 虽然自成一类, 却必须出现在每一个子群中。

4.5.3 群的表示与特征标

1. 对称操作的矩阵表示与矩阵的迹

三维空间中的对称操作可用三阶方阵表示。例如

$$\hat{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \hat{i} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$
$$\hat{C}_2(z) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_{xy} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

方阵的对角元之和称为方阵的迹 (trace), 记作 χ , 对于对称操作矩阵, 亦称特征标。

特征标具有下列性质:

(1) 通常, 即使两个同阶方阵相乘, 交换律也不成立, $AB \neq BA$, 但下式成立:

$$\chi_{AB} = \chi_{BA}$$

(实际上, 这个结果来自一个更广义的定理: “几个方阵之积的特征标, 不会被循环置换所改变”。只有对两个方阵, 循环置换与交换才是同义的, 而对于多个方阵, 循环置换不能被视为交换。)

(2) 相似变换不改变方阵的迹,即

$$\chi_A = \chi_{Q^{-1}AQ}$$

2. 群的可约表示与不可约表示

化学中最重要的群是分子对称操作群,即分子点群。这种群该如何表示呢?原则上,可以有多种表示方式,但最方便的是定义为一组对称操作矩阵(每个矩阵是一个群元素),它们满足群的定义,构成一个群。因此,我们再次强调,构成分子点群的是对称操作,而不是对称元素(尽管观察对称元素很容易确定分子点群)。

设有一组矩阵 E, A, B, C, \dots 构成一个群的表示。若对这些矩阵作相似变换:

$$E' = Q^{-1}EQ$$

$$A' = Q^{-1}AQ$$

$$B' = Q^{-1}BQ$$

$$C' = Q^{-1}CQ$$

.....

则这些新矩阵也是该群的一个表示。不过,在这种变换下,可能出现两种情况:

(1) 我们能设法找到一种相似变换,使新矩阵具有相同的分块对角形式:

$$A' = \begin{bmatrix} A'_1 & & \\ & A'_2 & \\ & & A'_3 \end{bmatrix},$$

$$B' = \begin{bmatrix} B'_1 & & \\ & B'_2 & \\ & & B'_3 \end{bmatrix},$$

$$C' = \begin{bmatrix} C'_1 & & \\ & C'_2 & \\ & & C'_3 \end{bmatrix},$$

.....



则这些分块对角矩阵也是该群的一个表示,这个变换过程叫做“约化”(以后将用更简单的约化公式来做到这一点)。此时称 E, A, B, C, \dots 构成群的可约表示 Γ , 其中的 E', A', B', C', \dots 构成第一个不可约表示 Γ_1 。第二、第三、…个不可约表示以此类推。(不可约表示的缩写符号为 I. R., 与“红外”的缩写相似)。记作

$$\Gamma = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus a_3 \Gamma_3 \oplus \dots$$

这种加法称为“直和”。

(2) 若找不到一种相似变换将 E, A, B, C, \dots 变为相同的分块对角形式,即不能被约化,则 E, A, B, C, \dots 本身就已是不可约表示。不可约表示是一个极其重要的概念,因为,尽管一个群的表示原则上可以有多种方式,但可以证明:不可约表示的数目却是-定的,且等于群中类的数目。

3. 特征标表

群的不可约表示数目确定且等于类的数目。因此,不可约表示可以方便地用作群的表示;又因矩阵的特征标不受相似变换的影响,所以只要找出不可约表示的特征标就可以了,而不必写出这些不可约表示中的所有矩阵。

将群中每个不可约表示的特征标按一定格式排成一个表,即为群的特征标表。

下面以 C_{3v} 点群的特征标表为例作一介绍。

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

最上一行是对称操作,前面的数字是该对称操作的数目。例如, E 代表恒等操作, $2C_3$ 表明有两个 C_3 构成一个类,共同占据一列……

最左一列的 A_1, A_2, E (不要与恒等操作 E 混淆) 是不可约表示的符号; A, B 代表一维不可约表示,换言之,在分块对角形式中,它们是一阶方阵; E 代表二维不可约表示;(在更高阶的群中, T 或 F 代表三维不可约表示; U 或 G 代表四维不可约表示; W 或 H 代表五维不可约表示,等等)。

每个不可约表示右边的一行数就是它的特征标。如果特征标全为+1,该不可约表示就称为全对称不可约表示,通常位于所有不可约表示之首。

表中的右边两栏是一些变量或函数,它们是所谓的“基”,以后将介绍其用途。

不可约表示及其特征标有许多条重要定理。对我们目前的用途来说,最重要的一条是:群中类的数目等于不可约表示的数目。

例如, C_{3v} 群有 3 个类, 也就有 3 种不可约表示。特征标排成 3 行 3 列。

4. 直积与直积的特征标

很多人都熟悉矩阵的“内积”, 它与普通的代数乘法规则极不相同。矩阵还有另一种独特的乘法, 其结果叫做“直积”。这种乘法的规则如下:

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & \cdots & a_{1n}B \\ \vdots & & \vdots \\ a_{m1}B & \cdots & a_{mn}B \end{bmatrix}$$

例如,

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ -4 & 6 \end{bmatrix}, \quad \chi_A = 8$$

$$B = \begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 2 & 4 \end{bmatrix}, \quad \chi_B = 9$$

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} 2B & 3B \\ -4B & 6B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 & -2 & 15 & -3 \\ 4 & 8 & 6 & 12 \\ -20 & 4 & 30 & -6 \\ -8 & -16 & 12 & 24 \end{bmatrix}, \quad \chi_{A \otimes B} = 72 = \chi_A \chi_B$$

$$B \otimes A = \begin{bmatrix} 5A & -1A \\ 2A & 4A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 & 15 & -2 & -3 \\ -20 & 30 & 4 & -6 \\ 4 & 6 & 8 & 12 \\ -8 & 12 & -16 & 24 \end{bmatrix}, \quad \chi_{B \otimes A} = 72 = \chi_B \chi_A = \chi_A \chi_B$$

直积与内积有相似之处(如都不满足交换律), 也有重要区别, 例如:

$$\text{内积: } (AB)^T = B^T A^T, \quad \chi_{AB} = \chi_{BA} \neq \chi_A \chi_B = \chi_B \chi_A$$

$$\text{直积: } (A \otimes B)^T = A^T \otimes B^T, \quad \chi_{A \otimes B} = \chi_{B \otimes A} = \chi_A \chi_B = \chi_B \chi_A$$

与不可约表示直积相比, 我们更关心不可约表示直积的特征标(通常所说的不可约表示直积, 也是指它的特征标), 而两个或多个不可约表示直积的特征标, 等于各个不可约表示特征标的乘积。这一性质使得不可约表示直积的特征标计算变得非常简单。

一般地说, 两个或多个不可约表示的直积可能仍是一个不可约表示, 也可能是一个可约表示。在后一种情况下, 可将该可约表示约化为几个不可约表示的直和。以八阶群 C_{4v} 为例:

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
$A_1 A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1 E$	2	-2	0	0	0
$A_1 E B_2$	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

我们首先求出直积的特征标,然后与群中各个不可约表示的特征标相比较,结果发现,有些直积仍是某种不可约表示。例如:

$$A_1 \otimes A_2 = A_2, B_1 \otimes E = E, A_1 \otimes E \otimes B_2 = E$$

但是, E^2 即 E 自身的直积不再是不可约表示,因为它不同于群中任何一种不可约表示,由此可以断定:它已经成为可约表示。如果再仔细观察,可进一步发现它可以约化成几个不可约表示的直和:

$$E^2 = E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

不过,这种观察、凑数的做法并不是约化的好办法。更为严格和系统的办法是利用约化公式。

5. 可约表示的约化与约化公式

可约表示可以被约化成不可约表示。约化公式的形式非常简单:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

a_i 是可约表示中包含着的第 i 个不可约表示的数目。求和对于对称操作进行。求和号内的乘积中,第一个因子是可约表示特征标,第二个因子是第 i 个不可约表示特征标。现在用约化公式重新对上述 E^2 进行约化:

$$a_{A_1} = \frac{1}{8} [4 \times 1 \times 1 + 4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 0 \times 1 \times 2 + 0 \times 1 \times 2] = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{8} [4 \times 1 \times 1 + 4 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 0 \times (-1) \times 2 + 0 \times (-1) \times 2] = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{8} [4 \times 1 \times 1 + 4 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 2 + 0 \times 1 \times 2 + 0 \times (-1) \times 2] = 1$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{8} [4 \times 1 \times 1 + 4 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 2 + 0 \times (-1) \times 2 + 0 \times 1 \times 2] = 1$$

$$a_E = \frac{1}{8} [4 \times 2 \times 1 + 4 \times (-2) \times 1 + 0 \times 0 \times 2 + 0 \times 0 \times 2 + 0 \times 0 \times 2] = 0$$

约化结果当然是相同的,但采用约化公式来处理显然更为严格和系统。

4.5.4 群论在化学中的应用实例

1. 分子轨道的简并度

由于分子的本征函数(即分子轨道)是该分子点群不可约表示的基,所以,分子中的轨道简并度受到该分子点群不可约表示维数的严格限制,更不可能超越不可约表示最大维数。例如,尽管 C_{60} 对称性非常高,属于 120 阶的 I_h 群,但分子轨道最高简并度不会大于 5,这是因为 I_h 群中最高维不可约表示是五维 H (其余依次为四维 G , 三维 T 和一维 A)。

2. 选择定则与偏振作用

一种跃迁 $\psi_i \rightarrow \psi_f$ 是否会发生,取决于跃迁始终态 ψ_i, ψ_f 与跃迁矩算符 \hat{M} 构成的矩阵元 $\langle \psi_i | \hat{M} | \psi_f \rangle \equiv \int \psi_i \hat{M} \psi_f d\tau$ 是否为零。

该积分不为 0 的必要(但不充分)条件是: ψ_i, \hat{M}, ψ_f 三者的直积是全对称不可约表示;或者, ψ_i, \hat{M}, ψ_f 三者的直积是可约表示,但从中可以约化出全对称的不可约表示。(注意:如果要用群论判断矩阵元为零的条件,则给出的是充分条件,而不是必要条件)。

要判断是否满足这一点,一个简单的做法是:先把 ψ_i, \hat{M}, ψ_f 三者合并成两部分,例如 $(\psi_i \psi_f)$ 与 \hat{M} 。若 ψ_i 与 ψ_f 的直积至少与 \hat{M} 的一个分量属于同一不可约表示,就满足这一点。在很多情况下,基态 ψ_i 是全对称表示,此时只要终态 ψ_f 与 \hat{M} 的某一个分量属于相同的不可约表示即可。

由此可以理解,为什么在高对称性分子中,常常有许多跃迁被禁阻。以红外光谱为例,其跃迁矩算符就是偶极矩算符,具有 x, y, z 三个分量。在有的分子点群中,这 3 个分量属于同一个不可约表示;而在另一些分子点群中,这 3 个分量可能分别属于两个甚至三个不可约表示。

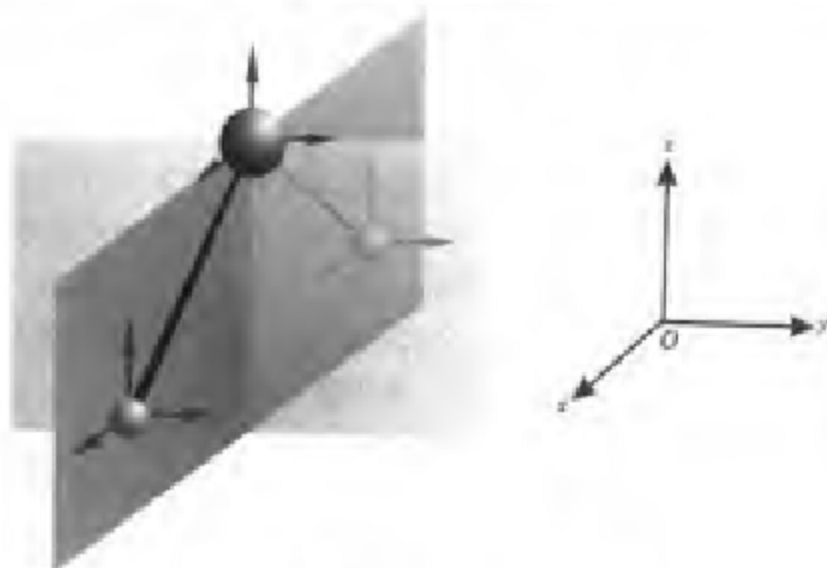
若 ψ_i 与 ψ_f 的直积与 x 分量属于同一个不可约表示,我们就说这种跃迁是红外活性的(并且是 x 偏振的);对 y 或 z 也类似。

高对称性分子通常有较多的不可约表示(尽管二者并无严格的定量关系),而 x, y, z 三个分量却最多只能属于三个不可约表示。于是, ψ_i 与 ψ_f 的直积与 x, y, z 某分量属于同一不可约表示的概率就减小了,这就是为什么文献中有“由于分子对称性很高,所以很多跃迁被禁阻”的说法。

3. 分子正则振动模式的对称性与红外、Raman 活性判断

现以 H_2O 为例加以说明。

(1) 求可约表示 Γ 以 H_2O 的 9 个笛卡儿坐标矢量 $\{q_i\}$ 为基(见图 4-26, 设前边的氢原子为 H1), 施加对称操作如 C_2 , 并记录操作结果。若笛卡儿坐标矢量被易位, 特征标为 0; 若矢量方向被反过来, 特征标为 -1; 若矢量

图 4-26 H_2O 的 9 个笛卡儿坐标矢量

不变,特征标为 1。将 9 个笛卡儿坐标矢量的特征标加起来,就得到 C_2 的可约表示特征标。对其余的对称操作也照此办理,得到可约表示特征标 Γ :

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
$q_1(X_O)$	1	-1	1	-1
$q_2(Y_O)$	1	-1	-1	1
$q_3(Z_O)$	1	1	1	1
$q_4(X_H)$	1	0	1	0
$q_5(Y_H)$	1	0	-1	0
$q_6(Z_H)$	1	0	1	0
$q_7(X_{OH})$	1	0	1	0
$q_8(Y_{OH})$	1	0	-1	0
$q_9(Z_{OH})$	1	0	1	0
Γ	9	-1	3	1

(2) 利用约化公式,将可约表示约化为不可约表示

$$a_{A_1} = (1/4)[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 3 \times 1 + 1 \times 1] = 3$$

$$a_{A_2} = (1/4)[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 3 \times (-1) + 1 \times (-1)] = 1$$

$$a_{B_1} = (1/4)[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 3 \times 1 + 1 \times (-1)] = 3$$

$$a_{B_2} = (1/4)[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 3 \times (-1) + 1 \times 1] = 2$$

$$\Gamma = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 2B_2$$

这就是分子全部运动的对称类型。

(3) 减去平动与转动,剩下正则振动的对称类型 查看该点群的特征标表中的基:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

可以看出:3个平动与基 x, y, z 属于相同的不可约表示 B_1, B_2, A_1 , 而3个转动与基 R_z, R_y, R_x 属于相同的不可约表示 B_2, B_1, A_2 。于是

$$\begin{array}{ll}
 \text{全部对称类型:} & 3A_1 \oplus A_2 \oplus 3B_1 \oplus 2B_2 \\
 \text{平动的对称类型:} & A_1 \oplus B_1 \oplus B_2 \\
 \text{转动的对称类型:} & A_2 \oplus B_1 \oplus B_2
 \end{array}$$

一)

$$\text{正则振动的对称类型:} \quad 2A_1 \oplus B_1$$

(4) 判断正则振动模式属于红外或 Raman 活性 若正则振动的对称类型与偶极矩的某个分量 x, y, z 属于相同的不可约表示, 即为红外活性; 若正则振动的对称类型与极化率的某个分量—— x, y, z 的二元乘积——属于同一个不可约表示, 即为 Raman 活性。

从 C_{2v} 特征标表查出: z 与 x^2, y^2, z^2 都是不可约表示 A_1 的基, 所以正则振动 A_1 既是红外活性, 也是 Raman 活性的; x 与 xz 都是不可约表示 B_1 的基, 所以正则振动 B_1 既是红外活性, 也是 Raman 活性的。

以上几例仅仅是群论在化学中最基本的应用。在近代化学, 包括化学键理论、分子动力学、光化学、近代分子光谱学等领域中, 群论都已成为不可缺少的重要工具。



Emmy Noether

杰出的数学家 Emmy Noether (1882 — 1935), 她揭示了一个意义极其深远的规律: 自然界的每一种对称性都对应着相应的守恒量。她去世后, Einstein 撰文悼念。我们谨以这一段话结束本章:

纯数学是一种逻辑观念的协商。它寻求的是以简单的、逻辑的和统一的形式把最大可能的形式关系圈汇集起来的最一般的操作观念。在这种接近逻辑美的努力中, 人们发现了

那些为更深入、更透彻地理解自然定律所必需的精神法则。

—— A. Einstein

习 题

4.1 选择题

- (1) 丙二烯属于 D_{2d} 点群, 表明它有
 (A) 两个小 π 键 (B) 一个 Π_g^4 (C) 两个 Π_g^2
- (2) C_{60} , NH_3 , 立方烷的分子点群分别是
 (A) C_1, C_2, C_3 (B) D_2, C_{4v}, T_d (C) I_h, C_{3v}, O_h
- (3) 含有不对称 C 原子但能与其镜像重合的化合物是
 (A) 内消旋化合物 (B) 外消旋化合物 (C) 不对称分子
- (4) 下列哪组点群的分子可能具有偶极矩:
 (A) O_h, D_n, C_{nh} (B) C_i, T_d, S_4 (C) C_n, C_{nv}, C_s
- (5) CCl_4, PH_3, SF_6 的分子点群分别是
 (A) C_4, C_3, C_6 (B) D_2, D_{3h}, T_d (C) T_d, C_{3v}, O_h
- (6) 非极性分子的判据之一是
 (A) 所有对称元素交于唯一一点
 (B) 至少有两个对称元素只交于唯一一点
 (C) 两个对称元素相交
- (7) 下列哪种分子可能具有旋光性:
 (A) 丙二烯 (B) 六螺环烃 (C) C_{60}
- (8) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 能够有几种异构体:
 (A) 2 (B) 3 (C) 6
- (9) 一个分子的分子点群是指
 (A) 全部对称操作的集合
 (B) 全部对称元素的集合
 (C) 全部实对称操作的集合
- (10) 群中的某些元素若可以通过相似变换联系起来, 它们就共同组成
 (A) 一个类 (B) 一个子群 (C) 一个不可约表示
- (11) 几个不可约表示的直积是
 (A) 可约表示 (B) 不可约表示 (C) 可约表示或不可约表示
- (12) 水分子 B_1 振动的基包括 x 和 xx , 这种振动
 (A) 只有红外活性 (B) 只有拉曼活性 (C) 兼有红外和拉曼活性

4.2 PCl_5 气体是分子化合物, 其固体是 PCl_4^+ , PCl_6^- 的离子化合物。试分析这 3 种分子或分子离子分别是什么形状? 什么点群?

4.3 确定下列分子或离子的点群:

I_3^- ICl_3 IF_5 PCl_3 PCl_3F_2 PF_5 SCl_2 SF_4 SF_6
 $SnCl_2$ XeF_4 XeO_4

其中哪些具有偶极矩? 属于什么点群?

- 4.4 药物的不对称合成越来越受到化学家的普遍关注,这是为什么?人们关注的这类分子通常属于哪些点群?
- 4.5 有些手性化合物的两种对映体有类似的药理作用;有些化合物只有一种对映体有药效而另一种无药效;还有一些化合物的两种对映体有完全不同的药理作用(包括一种对映体有药效而另一种有严重的毒副作用)。除本教材介绍的以外,请你再找出一些实例。
- 4.6 对称性判据可以告诉我们哪些分子肯定是非极性的。它能否告诉我们极性分子中偶极矩的大小和方向?
- 4.7 由 C_{60} 所属的 I_h 点群的特征标表,判断 C_{60} 分子轨道可能的简并度和最高简并度(可能的而不是必然的)。试用某种简单的量子化学软件(如 HyperChem)计算来验证你的判断,并观察 C_{60} 的 HOMO 与 LUMO 简并度分别为多少?
- 4.8 CO_2 分子有几种简正振动模式?试用图形表示出来,再用对称性分析每一种模式是红外活性还是拉曼活性?或兼而有之?
- 4.9 $cis-[PdCl_2(NH_3)_2]$ 和 $trans-[PdCl_2(NH_3)_2]$ 都是平面正方形结构。(1)若将 NH_3 视为一个整体, $cis-$ 与 $trans-$ 异构体分别属于什么点群?(2)它们的 Pd—Cl 对称伸缩和反对称伸缩振动都在 $200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间,如何由振动光谱鉴别 $cis-$ 与 $trans-$ 异构体?
- 4.10 观察正方体与正八面体,看看每种对称元素在这两种多面体上分别处于什么位置。
- 4.11 对 D_{4h} 群,求出直积 $A_{2g}B_{1g}$ 和 E_g^2 ,它们是否仍是不可约表示?如果不是,用约化公式进行约化。
- 4.12 乙烷分子由交叉式构象开始绕 C—C 键转动,直至变为重叠式,先后经历哪几种点群?
- 4.13 用 8 个点连成一个正方体,然后在面心处逐步加上点。面心的点数从 1 到 6,总共可以产生多少种模式(每一种模式都包括正方体顶点)?分别属于什么点群?
- 4.14 先分别写出绕 z 轴转动和以 xy 为镜面的反映操作矩阵。证明: $C_2(z)$ 与 σ_{xy} 两种操作的乘积(矩阵内积而非直积)等效于通过坐标原点的反演。
- 4.15 以 D_{3h} 群为例,验证:由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的矢量正交。

1

2

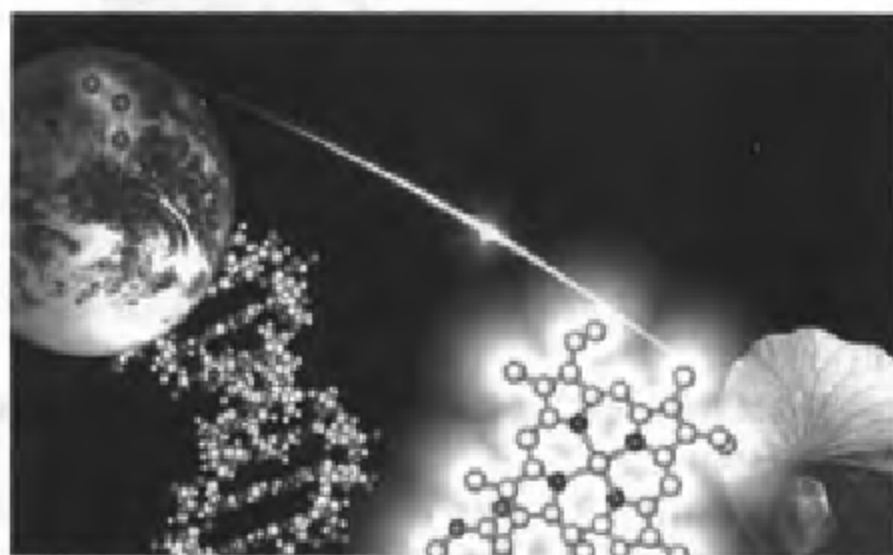
3

4

5

第五章 多原子分子的结构与性质

Chapter 5 The Structure and Property of Polyatomic Molecules



5.1 非金属单质的结构化学:8-N 法则

与金属相比,非金属的数量要少得多。目前在元素周期表中有 110 多种元素,非金属元素只占 20 余种,分布在 p 区(除 H 的位置有不同看法外)。其中,整个一列稀有气体都是非金属元素。其余非金属元素很有规律地占据了右上角区域(图 5-1)。

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

图 5-1 非金属元素在周期表中的分布

非金属元素数量虽少,但成键规律、结构特征都与金属元素有所不同,值得专门探讨。

非金属单质中定域共价键占主导地位,这与金属单质中金属键占主导地位形成鲜明的对照。

金属键没有饱和性和方向性,所以,对于金属单质结构,几何因素起重要作用,使大多数金属单质晶体采取简单的密堆积结构。相比之下,共价键却有饱和性和方向性。非金属原子相互以共价单键结合时,周围会配置 8-N 个原子,非金属间化合物配位也是如此。其中,N 是非金属元素的族数(按罗马数字编号系统)。这就是格里姆-索末非法则,即 8-N 法则。

下面扼要介绍非金属单质的 8-N 法则。

1. 稀有气体

稀有气体的 $N=8$, $8-N=0$,所以是单原子分子。在低温下,Ne,Ar,Kr,Xe 单原子分子按立方最密堆积形成晶体,而 He 在 2.5 K,6.1 MPa 下形成六方最密堆积晶体(图 5-2)。

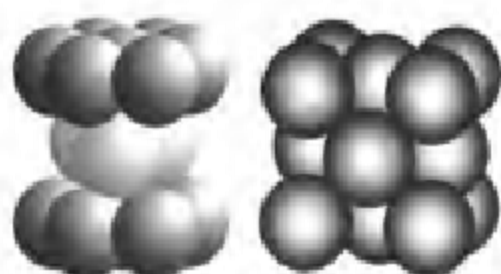
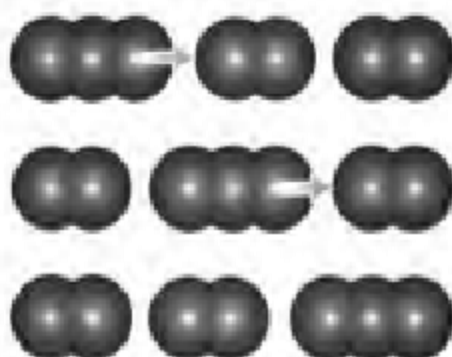


图 5-2 He 与 Ne, Ar, Kr, Xe 的晶体结构

图 5-3 多碘离子的结构和接力
传递导电机理模型

2. 卤素

卤素的 $N=7, 8-N=1$, 所以分子是双原子分子。Cl₂, Br₂, I₂ 分子结晶成正交晶系晶体后, 三者的键长在晶体中依次渐增得较快, 化学键有所削弱 (例如, I₂ 结晶后振动频率下降), 但分子间距离却增加较慢, 分子间作用逐步增强。

这一点也许出乎意料: 碘还能形成线性的 I₃⁻, 进而生成负一价多碘离子 [(I₃)_n]⁻。含有这种多碘离子的固体有导电性, 导电机理可能是电子或空穴沿多碘离子链跳移, 也可能是 I⁻ 在多碘离子链上以接力方式传递 (图 5-3)。

3. S, Se, Te

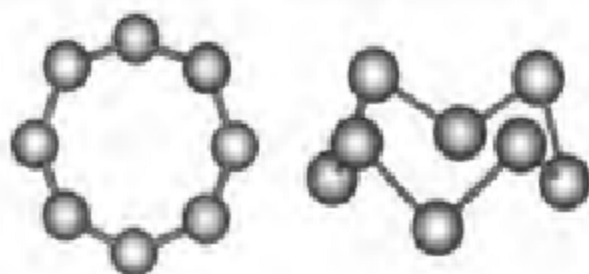
氧族元素的 $N=6, 8-N=2$ 。但 O₂ 有些特殊, 其中每个 O 只与一个原子配位形成双原子分子, 因为 O₂ 中的化学键并不是单键, 所以, $8-N$ 法则不适用。

更多事实表明, 如果单质中形成了 π 键、多中心键, 或者 d 轨道参与成键, $8-N$ 法则可能会失效。例如, 臭氧 O₃ 是键角 116.8° 的 V 形分子, 除 σ 键以外, 还有三中心四电子 (记作 3c-4e) 离域键 [1] 遍及整个分子。中心的 O 原子为二配位, 而两端的 O 则不然。

氧族其余元素符合 $8-N$ 法则, 倾向于形成单键, 聚集成较大的分子, 常温下为固体。

硫有近 50 种同素异构体, 同一种分子又能形成几种晶体结构 (如 S₈ 分子就能形成正交硫和单斜硫)。室温下所有的晶体硫都是由 S₈ 环组成的, n 可以从 6 到 20。S 在室温下唯一稳定存在的形式为正交硫, 其中的分子是皇冠状 S₈ 环 (图 5-4)。

对 S₈, S₆, S₄, S₂ 等分子形成的晶体结构分析表明, 分子中每个 S 原子均与 2 个 S 原子成键, S-S 键长 206 pm, $\angle SSS$ 约为 105°。这是非金属元素化学的又一特征: 尽管元素可能有各种同素异构体, 但每种原子的成键方

图 5-4 皇冠状 Se_8 环

式,配位情况、键长、键角等数据基本保持一致或有限的几种情况。

Se 和 Te 也有多种同素异构体,室温下稳定的结构中,每个原子也是二配位。

Se—Se 键长 237 pm。硒也有 Se_8 环状分子,能形成红色单斜晶体。但室温下最稳定的是原子数近乎无限的准一维螺旋链构成的晶形物质——灰硒(图 5-5),可作光电池。复印机中的硒鼓是用无定形硒与砷-硒混合物制作的。

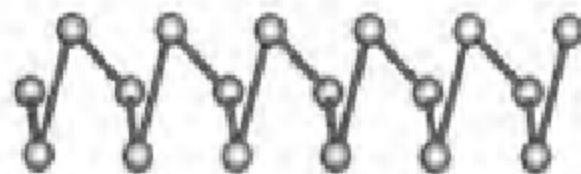


图 5-5 灰硒的准一维螺旋链结构

Te—Te 键长 283 pm,键角 103° 左右。碲的稳定晶相也像灰硒一样是准一维螺旋链。

4. P, As, Sb, Bi

氮族元素的 $N=5$, $8-N=3$ 。第一个元素 N 也不遵从 $8-N$ 法则,而以叁键形成双原子分子 $\text{N}=\text{N}$ 。

N—N 双键键焓($409 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 高于 N—N 单键($163 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 的 2 倍, $\text{N}=\text{N}$ 叁键($945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 比 5 倍单键还强,所以含 NN 重键的化合物比仅含单键的聚合物或三维化合物更稳定。

氮族其余元素符合 $8-N$ 法则。

例如,剧毒的白磷是由正四面体形的 P_4 分子组成的,其中每个 P 原子以 3 个单键相互结合。P—P, P=P 和 P=P 的键焓分别为 200, 310, 490 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即单键比相应数目的重键更稳定。只有在 800 $^\circ\text{C}$ 以上, P_2 分子才有显著的平衡浓度。

砷蒸气中的分子 As_4 也是四面体结构(图 5-6)。

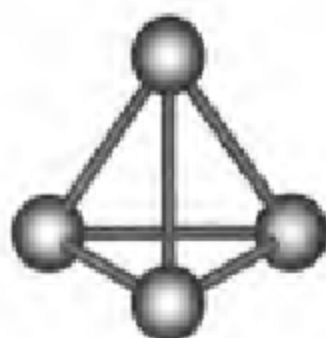
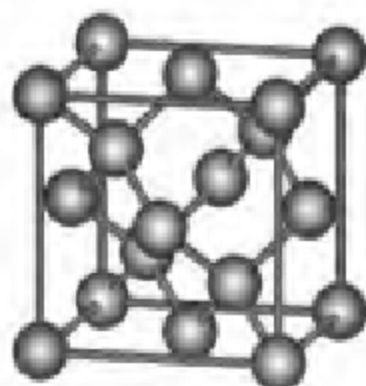
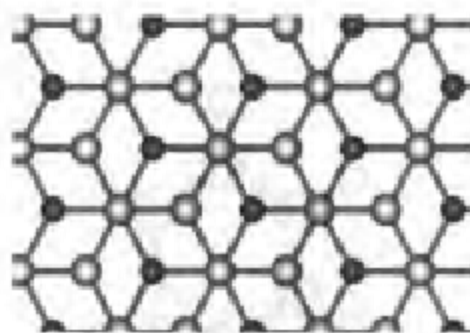
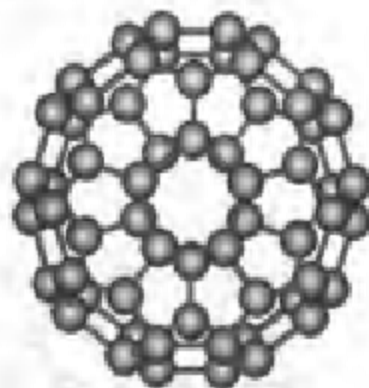
图 5-6 P_4 和 As_4 分子结构

图 5-7 金刚石型结构

P, As (以及金属元素 Sb, Bi) 都有多种同素异构体, 但每个原子都有 3 个较近的原子配位。

5. C, Si, Ge, Sn

碳族元素的 $N=4$, $8-N=4$ 。C, Si (以及金属元素 Ge, Sn) 都有同素异构体, 不过, C, Si, Ge, Sn 都有 4 配位的金刚石型结构 (图 5-7)。

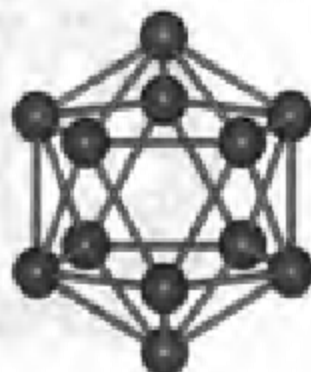
图 5-8 石墨的一种结构
(所有原子均为 C)图 5-9 C_{60} 分子结构

Sn 的金刚石型结构称为灰锡。它还有另一种白锡型结构, 其中每个原子有 4 个最近邻和 2 个次近邻原子。Si, Ge 也是如此。

此外, 碳还有石墨型和球烯型结构。

石墨虽有不同晶型, 但层形分子中 C 都是 sp^2 杂化, 除形成 CC 共价键外, 还有遍及一层的离域大 π 键, 而相邻各层之间则存在弱作用力。由于离域大 π 键的存在, 层上的成键不遵从 8-N 法则 (图 5-8)。

与此类似, 球烯也不遵从 8-N 法则 (图 5-9)。

图 5-10 B_{12} 二十面体

6. B

硼族元素只有B是非金属。单质硼存在着硬度很大且耐高温的多种晶型,复杂性仅次于硫。已知有16种以上的同素异构体,其中,3种晶体含有

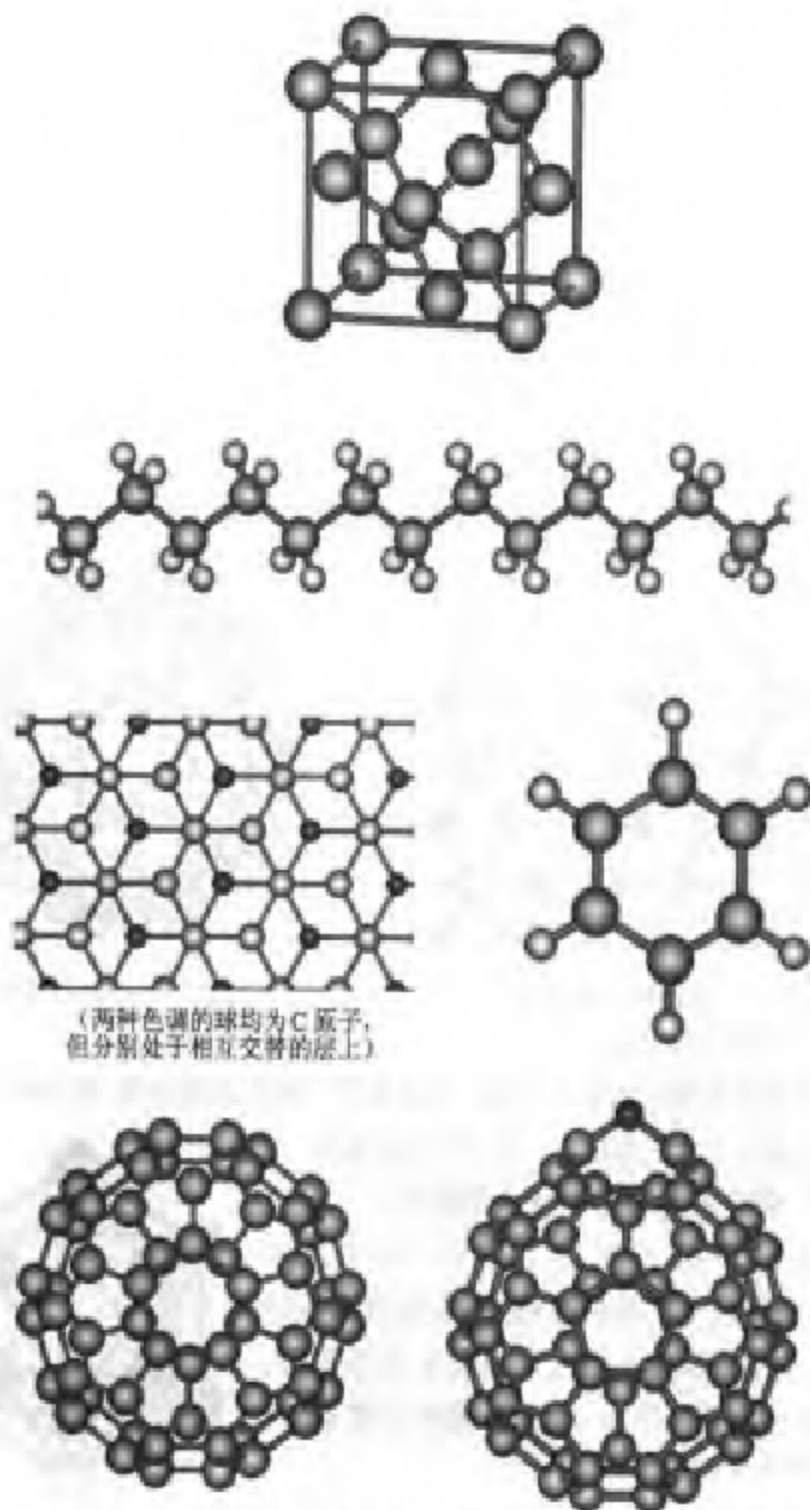


图 5-11 格里姆-索末非法则在非金属同化合物配位中的体现

B_{12} 二十面体(图 5-10)。这种二十面体是硼化学中一个非常重要的基本结构单元,大多数硼氢化合物及其负离子都与这一结构有关。硼化学有着极为复杂多样的结构,难以用简单的规则说明,为此发展了几种结构规则。

格里姆-索末菲法则不仅适用于非金属单质的配位,也适用于非金属间化合物的配位(图 5-11)。例如,碳的 3 种异构体的结构特征和成键规律也相应地在三族有机化合物中表现出来:在脂肪族化合物的典型代表正烷烃中,C 的四面体取向成键特征类似于金刚石;在芳香族化合物的典型代表苯 C_6H_6 中,C 的平面三角形成键特征类似于石墨;在球烯族化合物 FuX (Fu 为球烯基团,X 为加成在球面上的各种基团)中,C 的球面成键形成封闭多面体特征类似于球烯。

5.2 非共轭多原子分子构型与 VSEPR 规则

预测和解释多原子分子的几何构型在化学中具有重要意义。尽管分子光谱和量子化学、分子力学计算能够给出相当准确的分子几何构型,但这些技术都比较复杂。杂化轨道理论对于分子几何构型可以做出很好的解释,但用子构型预测并不很方便。所以,对于化学工作者来说,简捷快速的判断方法同样具有实际意义。价层电子对互斥(VSEPR)规则就是其中之一。该规则起源于 1940 年 Sidgwick 和 Powell 的工作,Gillespie 和 Nyholm 做了进一步推广和普及。它极其简单,预测的成功率却很高。其要点是:

在 AB_n 型分子或基团中(几个 B 可以是不同的原子),若中心原子 A 的价层不含 d 电子或 d 电子分布为球对称的 d^5 或 d^{10} ,则几何构型主要由价电子对—— σ 电子对和孤电子对 LP——的数目所决定。由于价电子对要尽量远离以使库仑斥力和泡利斥力最小,所以,2,3,4,5,6 个价电子对的空间分布分别为直线形、平面三角形、正四面体、三角双锥、正八面体形。

几点注意事项:

(1) 对于分子离子,正负电荷均归到中心原子 A 上(这并不完全具有物理真实性)。

(2) 根据中心原子 A 的价电子数和成键情况,确定中心原子周围的成键电子对 BP 数目(每形成一个 BP,A 贡献一个价电子,另一个价电子由 B 贡献)及孤电子对 LP 数目的总和。

(3) 当有重键时,重键被看作“超级电子对”,它只用去更多的电子,但不产生新的排布方向。例如,AB 之间每形成一个二重键时,A,B 各贡献两个价电子,但每个二重键当然是指向同一个方向,而不会是两个方向。

(4) 对于 $3BP+2LP$, $4BP+1LP$,LP 均处于赤道平面而不在极轴方向。

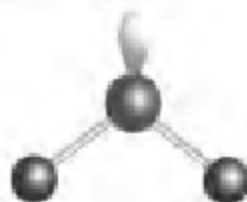
(5) 为分子几何构型命名时只看原子的排布方式,不再包括孤电子对。

(6) 由于孤电子对不是处于两个原子之间,而是处于中心原子 A 上,所以两个孤电子对之间距离较近,产生的斥力较大。斥力的顺序通常是: $LP-LP > LP-BP > BP-BP$ 。对这种分子的几何构型有时可能需要做一些轻微的调整。单个孤电子也按 LP 对待,但它产生的斥力较小。

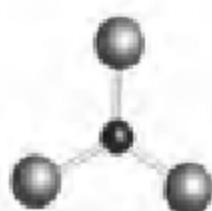
下面通过各种实例来说明(图 5-12)。



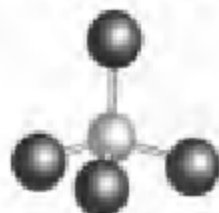
BeCl_2 (2BP), 直线形



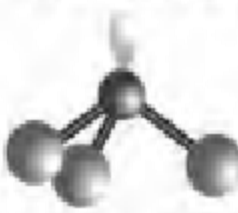
SnCl_2 (2BP+LP) V 形



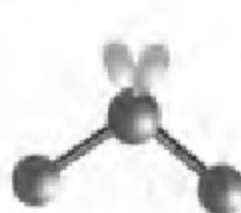
BF_3 (3BP) 平面三角形



CCl_4 (4BP) 正四面体形



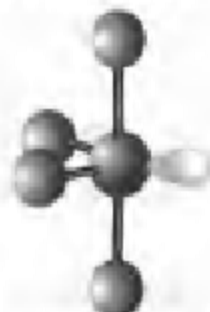
PCl_3 (3BP+LP) 三角锥形



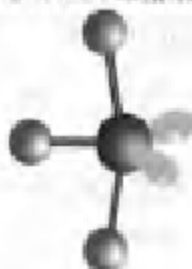
SCl_2 (2BP+2LP) V 形



PCl_5 (5BP) 三角双锥形



SCl_4 (4BP+LP) 跷跷板形



BrF_3 (3BP+2LP) T 形



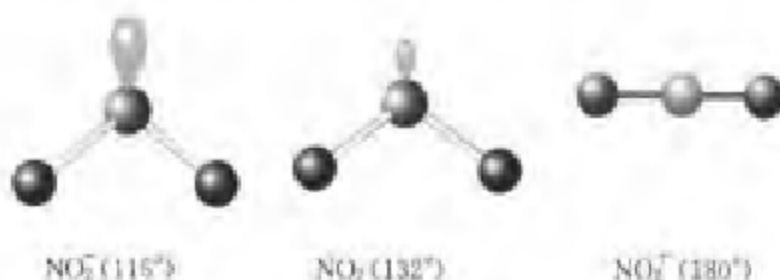
ICl_2^- (2BP+3LP) 直线形



PF_6^- (6BP) 正八面体形 IF_5 (5BP+LP) 四棱锥形 ICl_4^- (4BP+2LP) 平面正方形

图 5-12 VSEPR 规则实例 (对于各分子没有用相同的标度)

当有重键时,重键被看作“超级电子对”;



NO_2^- (115°)

NO_2 (132°)

NO_2^+ (180°)

想一想, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 是什么构型? 根据 VSEPR 规则,毫无疑问应当是直线形,实际上却是 V 形(图 5-13)! 这说明 VSEPR 规则在某些情况下会有例外。其中主要是碱土金属二卤化物。

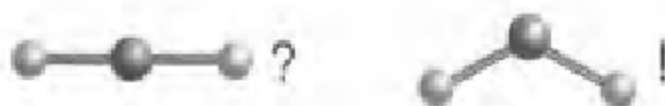


图 5-13 VSEPR 规则的例外

碱土金属二卤化物的弯曲程度,从中心原子看是 $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Be}$ (弯曲程度越大,键角越小);从配位原子看是 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。这从下列数据可以清楚地看出:

MgF_2 (158°)	MgCl_2 (180°)	MgBr_2 (180°)	MgI_2 (180°)
CaF_2 (140°)	CaCl_2 (180°)	CaBr_2 (180°)	CaI_2 (180°)
SrF_2 (108°)	SrCl_2 (130°)	SrBr_2 (180°)	SrI_2 (180°)
BaF_2 (100°)	BaCl_2 (120°)	BaBr_2	BaI_2 (170°)

VSEPR 对此不能作出解释,而基于分子轨道理论的 Walsh 图可以解释,其基本原因是 d 轨道的收缩。详细的讨论参见 J. Chem. Educ., 1970, 47, 18。

5.3 共轭分子与 SHMO 法

5.3.1 丁二烯离域大 π 键的 SHMO 处理

共轭分子的特征是离域大 π 键。1931 年, Hückel 将共轭分子中的离域大 π 键与定域 σ 键分开处理, 建立了计算离域大 π 体系的最简单的量子化学方法, 现在通称简单 Hückel 分子轨道理论 (SHMO), 以区别于后来由 R. Hoffmann 发展的包含 σ 与 π 体系的扩展 Hückel 分子轨道理论 (EHMO)。

以丁二烯为例, 很容易了解其主要步骤:

(1) 共轭分子中参与形成大 π 体系的 C 原子各贡献一个 p 轨道 ϕ_i , 相互平行, 按照 LCAO-MO 形成大 π 分子轨道 ψ :

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4$$

(2) 根据线性变分原理, 将能量 $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ 对 c_i 求极值 (回顾 H_2^+ 的处理步骤):

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0, \dots, \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

得到久期方程:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0$$

(3) 利用 Hückel 提出的下列假设, 简化久期方程:

$$H_{ii} = \alpha$$

$$H_{ij} = \beta (i \text{ 与 } j \text{ 相邻}) \text{ 或 } 0 (i \text{ 与 } j \text{ 不相邻})$$

$$S_{ij} = \delta_{ij} = 1 (i = j) \text{ 或 } 0 (i \neq j)$$

对于丁二烯就是

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0$$

用 β 除各项并令 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ 就得到

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0$$

(4) 为求久期方程的非平庸解,令久期行列式为 0,首先求解 n 个大 π 分子轨道能级 E_k :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

或

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

该式特点是对角元为 x ,非对角元按照分子中原子编号决定,若原子互相键连,其相应行列交叉点上的元素为 1,否则为 0。原子的编号顺序会影响久期行列式的形式,但不影响对于 n 个大 π 分子轨道能级 E_k 的求解结果。

大于等于 4 阶的行列式没有对角线展开法,可按行或按列展开(或用 Laplace 展开法)求解:

$$\begin{aligned} & (-1)^{1+1}x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} \\ & = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) \\ & = x^4 - 3x^2 + 1 = (x^4 - 2x^2 + 1) - x^2 = (x^2 - 1)^2 - x^2 \\ & = (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0 \\ & x_4 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.618, \quad E_4 = \alpha - x_4\beta = \alpha - 1.618\beta \\ & x_3 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2} = 0.618, \quad E_3 = \alpha - x_3\beta = \alpha - 0.618\beta \\ & x_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} = -0.618, \quad E_2 = \alpha - x_2\beta = \alpha + 0.618\beta \\ & x_1 = \frac{-1-\sqrt{5}}{2} = -1.618, \quad E_1 = \alpha - x_1\beta = \alpha + 1.618\beta \end{aligned}$$

由于 β 本身为负值,所以, x 值越大,能级越高。

(5) 将 E_k 代入久期方程, 结合归一化条件 $\sum c_k^2 = 1$, 可求出一套组合系数 c_{ik} , 产生一个对应于能量 E_k 的分子轨道 ψ_k 。对每一个分子轨道能级都做同样计算, 就得到全部大 π 分子轨道:

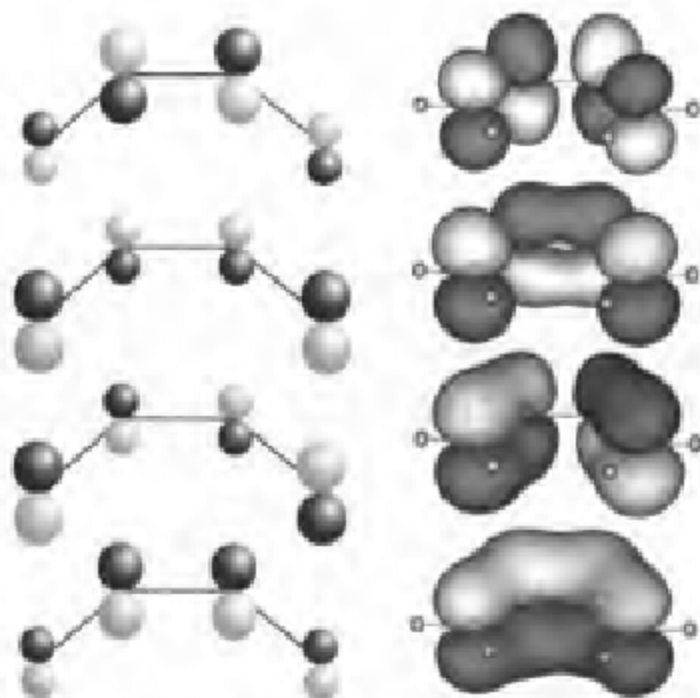
$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

4 个大 π 分子轨道图示如下(图 5-14)。



(a) 比较粗略的图形

(b) 比较精确的图形

图 5-14 丁二烯的 4 个大 π 分子轨道

(注意, 必须将一个指定的本征值 E 同时代入久期方程的所有 E 处, 求得一条分子轨道; 然后将另一个本征值 E 代入……依此类推。而决不能将所有本征值同时代入久期方程! 从线性代数来看, 这是不言而喻的, 但确有一些初学者犯那种错误。若直接用 x 值求分子轨道, 也是可以的, 而且更简单。同理, 要将一个指定的 x 代入由 x 构成的久期方程中所有 x 处, 求得一条分子轨道; 然后将另一个 x 值代入……)

轨道的对称性对方程求解很有帮助; 若分子骨架具有某种对称元素, 则分子轨道在相应的对称操作下只能表现为对称或反对称, 而不能表现为非

对称。因此,在有些情况下,若包括了归一化条件后的方程数目仍然少于待确定的系数 c_i 的数目,就要利用对称性条件增加方程数目。例如,某些系数取相同值或相反值。稍后将以三次甲基甲基为例详细解释。

(6) 从上述结果中提取各种信息,解释或预测分子结构、反应位置、反应方式等,用于解决实际的化学问题。这方面的内容很多,兹举数例。

(i) 画出分子轨道能级及电子排布,计算离域能,解释或预测共轭分子的稳定性。

设库仑积分 α 近似等于原子 p 轨道能量,并作为能量零点,则

$$\text{离域 } \pi \text{ 电子能量: } E_{\pi} = \sum_{k=1}^{occ-\pi} n_k E_k$$

离域能: $DE = E_{\pi} - \text{假想的经典小 } \pi \text{ 键电子能量总和}$

(注:经典小 π 键能级为 β)

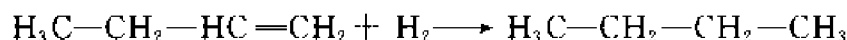
式中 $occ-\pi$ 为电子占据的最高大 π 轨道。

例如:

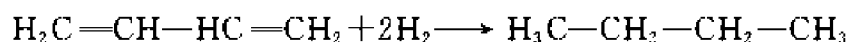
$$\text{丁二烯 } E_{\pi} = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta = 4.472\beta$$

$$DE = 4.472\beta - 2(2\beta) = 0.472\beta \sim -0.36 \text{ eV}$$

这表明丁二烯中 π 电子离域化要比定域化更能使分子稳定化。这已被加氢反应的氢化热证实:



$$\Delta H_1 = -126.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_2 = -236.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H_2 < 2\Delta H_1$, 原因就是丁二烯中 π 电子离域化使分子稳定化,故氢化热减小。

(ii) 画出分子轨道图形,讨论化学反应等问题。例如,分子轨道对称性守恒等问题(这将在 5.6 节介绍)。

(iii) 按以下定义式分别计算电荷密度、自由价、键级,画成分子图。电荷密度和自由价可解释或预测共轭分子的反应位置,而键级可解释或预测键长与键强度的变化趋势。

电荷密度

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ik}^2$$

式中, k 为大 π 分子轨道编号; i (以及 j) 为原子编号。下同。

例如:计算 ρ_3 时首先要从填充电子的 π 轨道 ϕ_1 与 ϕ_2 中找出原子轨道 ϕ_3 的系数:

$$\begin{aligned}\psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ \rho_3 &= 2 \times (0.6015)^2 + 2 \times (-0.3717)^2 = 1.0000\end{aligned}$$

键级

$$P_{ij} = \sum_k n_k C_{ki} C_{kj}$$

例如:计算 P_{23} 时首先从填充电子的 π 轨道 ψ_1 与 ψ_2 中找出原子轨道 ϕ_2 与 ϕ_3 的系数:

$$\begin{aligned}\psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ P_{23} &= 2 \times (0.6015 \times 0.6015) + 2 \times (0.3717) \times (-0.3717) = 0.448\end{aligned}$$

自由价

$$F_i = F_{\max} - \sum_j P_{ij}$$

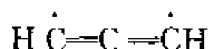
$$F_{\max} = \sqrt{3}, \sum_j P_{ij} \text{ 和 } F_{\max} \text{ 都不含 } \sigma \text{ 键级 (有些文献中都包含, 在相减时抵消)}$$

对于丁二烯,

$$F_1 = F_4 = 1.732 - 0.896 = 0.836$$

$$F_2 = F_3 = 1.732 - 0.896 - 0.448 = 0.388$$

定义 $F_{\max} = 1.732$ 是因为 W. E. Moffitt 于 1949 年提出假想的三亚甲基甲基(后来证实这一物种存在)中心 C 的 π 键级为 1.732(若加上 3 个 σ 键为 4.732)是 C 原子具有的最大成键度。但到了 1967 年, C. Finder 提出:假想的炔丙双自由基



中心 C 的 π 键级为 2.828(若加上两个 σ 键为 4.828), 这才是 C 原子具有的最大成键度。不过, 为了避免混乱, 目前人们仍然采用 Moffitt 的定义。

电荷密度、键级和自由价可以一起画成所谓的分子图。其中, 电荷密度和键级分别标记在原子和键上, 自由价标记在从原子伸出的箭头上(图 5-15)。

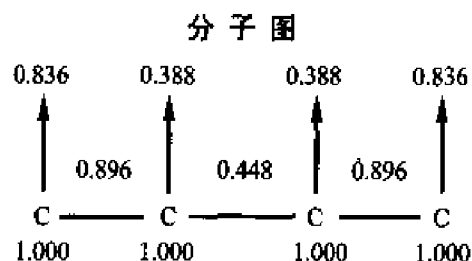


图 5-15 丁二烯的分子图

电荷密度与反应位置:

分子中电荷分布的不均匀为进攻试剂提供攻击中心:

分子与亲电试剂(如 NO_2^+)反应时,易发生在电荷密度较大的原子上;

分子与亲核试剂(如 NH_2^-)反应时,易发生在电荷密度较小的原子上;

分子与中性自由基反应时,易发生在自由价较大的原子上。

在 SHMO 水平上,丁二烯的 4 个 C 原子上 π 电荷密度相同,这是所有中性的奇、偶交替烃的特点,称为 Coulson - Rushbrooke 定理。

若各原子电荷密度相同,则这三种反应都在自由价最大处起反应。例如,萘的各个 C 原子上电荷密度相同,但 α 位的自由价(0.453)比 β 位(0.404)大,所以取代反应易发生在 α 位。

电荷密度也用于预测分子偶极矩。

键级与键长:

键级较大者键长较短。丁二烯的双键键长 134.4 pm 比典型的双键键长 133 pm 长一些,而单键键长 146.8 pm 比典型的单键键长 154 pm 短一些。这证实了 SHMO 计算出的 π 键级为分数是正确的。由于 π 电子的离域化,丁二烯中已不是纯粹的单双键。丁二烯在基态下两端键级大、中间键级小,即两端短中间长;在第一激发态下则相反(π 键级分别为 0.447, 0.724, 0.447),即两端长中间短。SHMO 也适用于含杂原子平面共轭分子,但此时 α 和 β 积分要进行修改。用这种方法计算过许多杂环共轭分子,预测的分子性质、反应位置与实验事实相当吻合,因此得到广泛应用。

不过,SHMO 毕竟只是一种最简单的量子化学方法,不能对它期望过高。例如,由 SHMO 计算出戊搭烯和庚搭烯的离域能 DE 分别为 2.46 和 3.62,均大于苯的 2.00,但前者长期未合成,后者虽已合成但极不稳定,也不显示芳香性。SHMO 对此无法解释。一个重要原因是:一种分子可能发生聚合、重排、分解、氧化等多种多样的化学反应,究竟哪些反应与 DE 有关? 笼统地把分子的各种反应都视为与离域能 DE 有关,往往行不通。

以上用丁二烯作为实例,介绍了 SHMO 处理共轭体系的全过程。下面再以三甲甲基甲基为例,重点介绍如何利用分子对称性求解大 π 分子轨道中的组合系数 c_i 。

三甲甲基甲基的 SHMO 求解(设中心 C 原子编号为 4):

久期行列式

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x^4 - 2x^2 - x^2 = x^4 - 3x^2 = x^2(x^2 - 3) = 0$$

$$x = 0, 0, +\sqrt{3}, -\sqrt{3}$$

因为 $E = \alpha - x\beta$, 所以 x 越大, E 越高。

$$\begin{aligned} x_4 &= +\sqrt{3}, & E_4 &= \alpha - \sqrt{3}\beta \\ x_2 &= x_3 = 0, & E_2 &= E_3 = \alpha \\ x_1 &= -\sqrt{3}, & E_1 &= \alpha + \sqrt{3}\beta \end{aligned}$$

用来计算系数的久期方程如下:

$$\begin{bmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} c_1 x + c_4 &= 0 \\ c_2 x + c_1 &= 0 \\ c_3 x + c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 + c_4 x &= 0 \end{aligned}$$

对于 $x_1 = -\sqrt{3}$, 久期方程为

$$\begin{aligned} -\sqrt{3}c_1 + c_4 &= 0 \\ -\sqrt{3}c_2 + c_1 &= 0 \\ -\sqrt{3}c_3 + c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 - \sqrt{3}c_4 &= 0 \end{aligned}$$

所以

$$\sqrt{3}c_1 = \sqrt{3}c_2 = \sqrt{3}c_3 = c_4$$

利用归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = \frac{c_4^2}{3} + \frac{c_4^2}{3} + \frac{c_4^2}{3} + c_4^2 = 2c_4^2 = 1$,

$$c_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

$x_2 = x_3 = 0$, 意味着 ψ_2 与 ψ_3 是简并轨道。它们是相互独立的, 必须分别求解。

对于 $x_2 = 0$, 久期方程为

$$\begin{aligned} c_4 &= 0 \\ c_4 &= 0 \\ c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 &= 0 \end{aligned}$$

利用归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ 后, 仍缺少一个方程, 为此, 先利用反对称条件

$$c_2 = -c_3, c_1 = 0$$

得到

$$2c_2^2 = 1, c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

对于 $x_3 = 0$, 久期方程同上:

$$\begin{aligned} c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 &= 0 \end{aligned}$$

利用归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ 后, 也还缺少一个方程。由于分子轨道应当是相互独立的, 所以, 需要再利用对称条件 $c_2 = c_3$, 代入归一化条件得到 $c_1^2 + 2c_2^2 = 1$, 代入 $c_1 + c_2 + c_3 = 0$ 得到 $c_1 + 2c_2 = 0$, 即 $c_1 = -2c_2$:

$$6c_2^2 = 1, \quad c_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} = c_3, \quad c_1 = -2c_2 = -\frac{2}{\sqrt{6}}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

对于 $x_4 = \sqrt{3}$, 久期方程为

$$\sqrt{3}c_1 + c_4 = 0$$

$$\sqrt{3}c_2 + c_1 = 0$$

$$\sqrt{3}c_3 + c_4 = 0$$

$$c_1 + c_2 + c_3 + \sqrt{3}c_4 = 0$$

所以

$$\sqrt{3}c_1 = \sqrt{3}c_2 = \sqrt{3}c_3 = -c_4$$

利用归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = \frac{c_1^2}{3} + \frac{c_1^2}{3} + \frac{c_1^2}{3} + c_1^2 = 2c_1^2 = 1$,

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, c_2 = c_3 = c_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

由于分子轨道中各原子轨道的位相只有相对意义,所以可记作

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

5.3.2 直链和单环共轭体系本征值的图解法

单环体系:取半径为 2β 的圆,将正多边形单环的一个顶点向下放入圆内。顶点与圆相接之处即为大 π 轨道能级(图 5-16)。

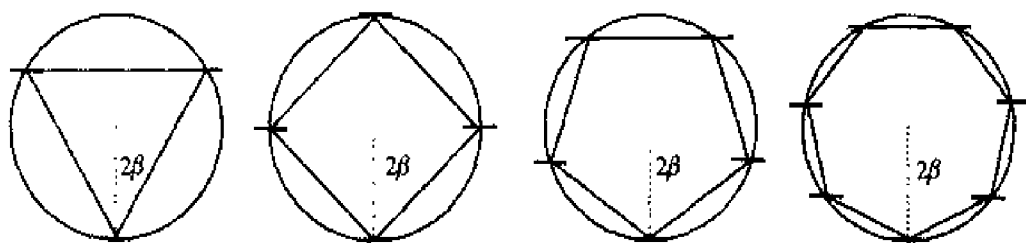


图 5-16 单环共轭体系本征值的图解法

直链共轭烃:对 n 原子直链共轭分子,另加 $(n+2)$ 个虚拟原子,形成单环;顶点向下放入圆内,使最下方顶点为虚拟原子,其最近邻为真实原子;真实原子与圆相接之处即为大 π 轨道能级(图 5-17)。

利用这种图解法可以快速预测共轭分子的某些性质。请看 CD。

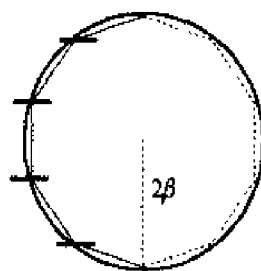
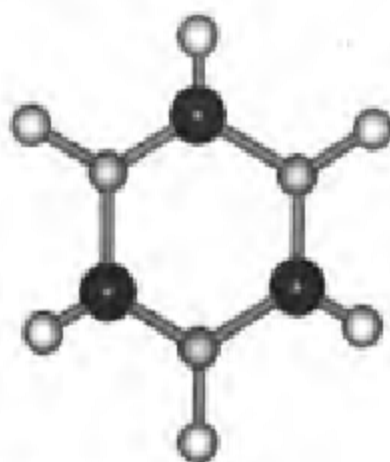


图 5-17 直链共轭体系本征值的图解法



苯是最著名的芳香性分子。俗称“无机苯”的环硼氮烷是苯的一种等电子体,但几乎没有芳香性。因为环上的电子云主要分布在电负性较大的N上,这种部分定域化削弱了芳香性稳定化作用。

苯的另一种等电子体是 N_6 。化学家期望得到它而未能如愿,却从一种三层夹心金属配合物中分离得到了价电子数相等的六磷苯 P_6 。其详细的生成机理给化学家提出了新的研究课题。



5.4 饱和分子的非定域轨道与定域轨道

传统的价键理论,包括杂化轨道理论,认为成键电子定域在相邻两原子之间构成所谓定域键。从这一观点出发,它认为分子的许多物理化学性质可以表达为各化学键的相应性质之和。实验数据表明,分子的生成热、摩尔折射度、反磁磁化率、偶极矩向量等确实有这种加和性。说明在一定的范围内,定域键有其合理性。

但是,也有一些事实用定域键无法解释。例如,紫外光电子能谱(UPS)表明甲烷价电子有两个峰,面积比为3:1。两个峰的重心分别为14.35和22.91 eV,表明甲烷的价电子有两种电离能(注意,并不是第一、第二电离能的不同),其中3对能量较高(-14.35 eV),另一对能量较低(-22.91 eV)。如果价电子真是定域在4个键区,那么,从任一键区中电离一个价电子都应有相同的电离能,为什么会有两个峰呢?这一事实必须用分子轨道理论才能解释。

分子轨道理论认为,分子中的电子在分子轨道中运动,这些轨道本质上都是离域化的,其中的电子运动遍及整个分子,并不定域在两个原子之间。所以,这些离域化的分子轨道是由C与4个H的原子轨道按某种方式线性组合(LCAO-MO)构成的。C, H共有8个价层原子轨道,只能组成8条分子轨道,其中成键、反键轨道各4条。

尽管分子轨道可用 C, H 的价层原子轨道直接组合而成, 但必须记住, 按照对称匹配原则, 若组合时对称性不匹配, 就是徒劳的。所以, 一种简捷的做法是先把 4 个 H 的原子轨道形成如下 4 种不同组合, 使每一种组合都能与 C 的一个原子轨道对称匹配(但尚未与 C 的原子轨道进行组合)(图 5-18)。

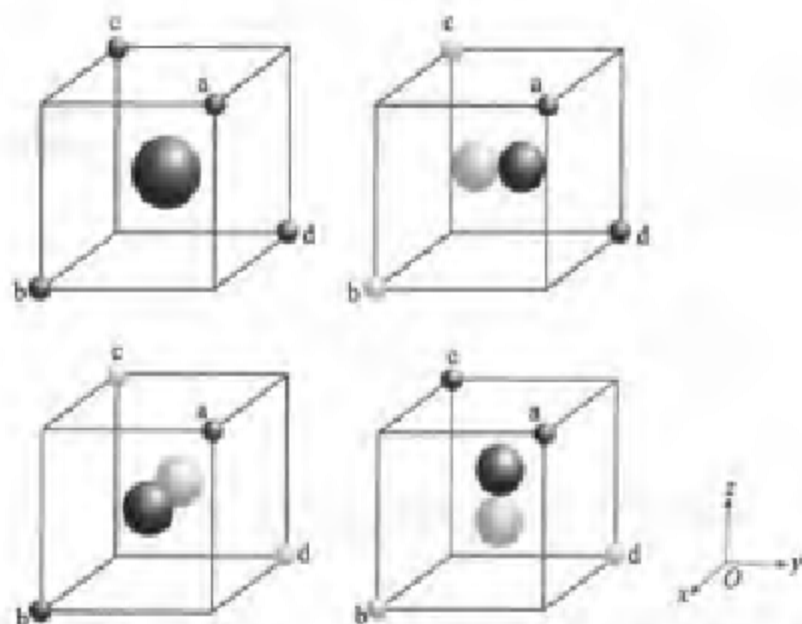


图 5-18 CH_4 中 4 个 H 构成群轨道(进一步与 C 的价轨道组成正则分子轨道)

H 原子轨道的这些组合:

$$\frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d), \text{ (对应于 C 的 } 2s \text{)}$$

$$\frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d), \text{ (对应于 C 的 } 2p_z \text{)}$$

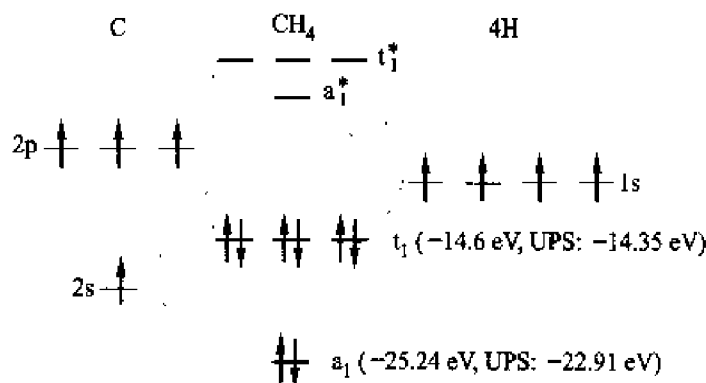
$$\frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d), \text{ (对应于 C 的 } 2p_y \text{)}$$

$$\frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d), \text{ (对应于 C 的 } 2p_x \text{)}$$

称为“对称匹配线性组合(SALC)”, 也叫做“群轨道”。它们并不是最终的离域化分子轨道, 而只是一种“预制件”。只要与 C 的原子轨道再进行一次同相、反相组合, 就产生了最终的成键、反键离域分子轨道, 即正则分子轨道(CMO)(表 5-1)(图 5-19)。

表 5-1 CH_4 的成键和反键离域分子轨道(即正则分子轨道 CMO)

成键离域分子轨道	反键离域分子轨道
$a_1: \psi_a = s + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$	$a_1^*: \psi_a^* = s - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$
$t_1: \psi_{p_x} = p_x + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$	$t_1^*: \psi_{p_x}^* = p_x - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$
$t_1: \psi_{p_y} = p_y + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$	$t_1^*: \psi_{p_y}^* = p_y - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$
$t_1: \psi_{p_z} = p_z + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$	$t_1^*: \psi_{p_z}^* = p_z - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$

图 5-19 CH_4 的价层分子轨道能级图

(图中 a_1, t_1 分子轨道能级借用了更精确的计算结果,这种精确计算给出的系数与上表略有差别,给出的反键轨道能级也与上图略有差别。我们可以暂时忽略这些细节)

不难看出,由此计算的分子轨道表明 CH_4 中确实有两种不同的成键轨道能级,且与光电子能谱定量相符。理论与实验都证实了多原子分子中单个电子的行为并不像经典价键理论描述的那样局限在键轴附近,而是遍及整个分子。

离域分子轨道(delocalized MO)也叫正则分子轨道(canonical MO, CMO),它们是标准本征方程的解,有明确的数学定义,是分子点群不可约表示的基,具有正确的变换性质,特别适合于讨论分子光谱和光电子能谱。

但是, CH_4 确实有 4 个等同的键,这与离域分子轨道描述的两种不同能级的轨道不矛盾吗? 如果不矛盾,怎样用分子轨道理论描述 4 个键的等同性?

回答是:不矛盾!

原因在于:分子轨道理论中的成键轨道与价键理论中的化学键并不是简单的直接对应关系。尽管有两种能级不同的成键轨道,但任一成键轨道都遍及每个化学键,任何一个成键电子对于每个化学键都有贡献,而不是只对某一个键做贡献。

用一个示意图 5-20 可以清楚地表明这种关系(为了看得清楚,四面体

键用平面正方形代替)。环绕 C 原子的两个大圆圈分别代表两种能量不同的离域成键分子轨道 a_1 与 t_1 。请看, 它们都遍及每个化学键, 而不是只对某一个键做贡献。所以, 两种离域分子轨道的不同, 并不妨碍 4 个化学键的等同。

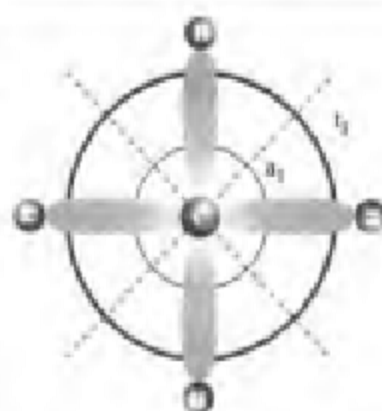


图 5-20 CH_4 中两种不同的离域分子轨道与 4 个等价的化学键

现在, 我们已经知道分子轨道理论不但能解释与单个电子行为有关的问题, 而且与键的概念不矛盾, 只不过对于键的描述不够直观。

分子轨道理论也能直观地描述化学键

吗? 能。只要根据分子几何构型和键的特征, 将被占据的离域分子轨道再作一次线性组合, 构成所谓的“定域分子轨道(LMO)”就行。

定域分子轨道 $\psi'_1, \psi'_2, \psi'_3, \psi'_4$ 的取向类似于 C 杂化轨道的取向, 分别指向与 $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$ 成键的键轴方向。所以, 从对称性就可以看出离域分子轨道怎样组合才能构成指向特定键轴方向的定域分子轨道。

例如, 我们想用离域分子轨道 $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$ 变换出一条指向 H_c (处于 $-x, -y, +z$ 方向) 的定域分子轨道 ψ'_c , 就需要考察 H_i 的轨道 $1s_i$ 在各条离

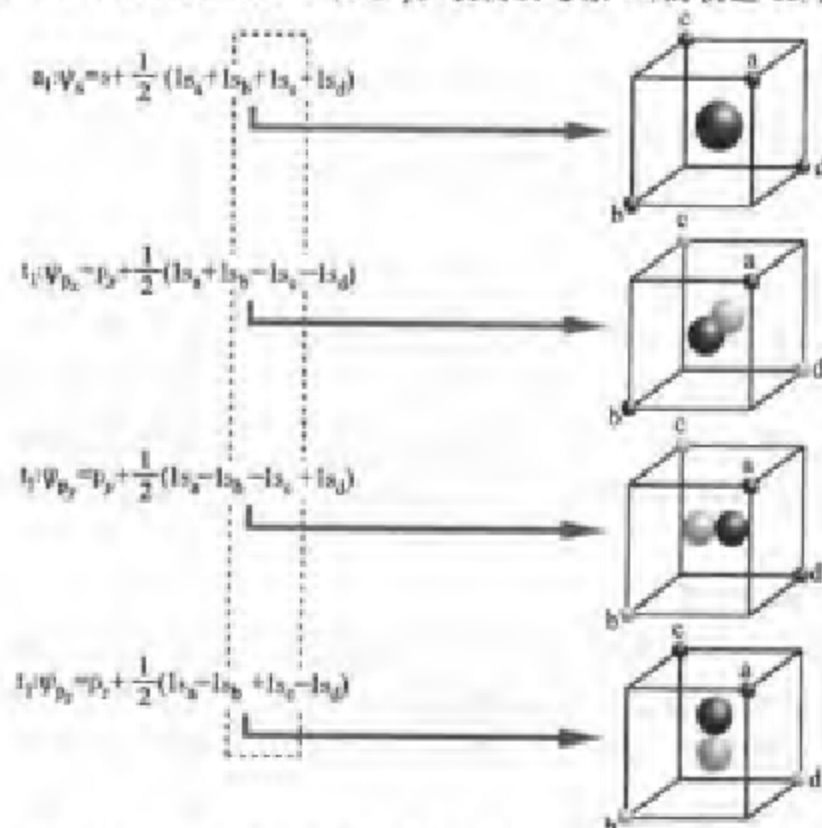


图 5-21 离域分子轨道线性组合成定域分子轨道 ψ'_i 时组合系数符号的确定

域分子轨道中的位相(每条离域分子轨道由一个 SALC 与 C 的一条原子轨道组成)。

如图 5-21 所示: $1s_c$ 在 ψ_s 和 ψ_{p_z} 中是正号,而在 ψ_{p_x} 和 ψ_{p_y} 中是负号。

所以,要想让这 4 条离域分子轨道都对定域分子轨道 ψ'_c 产生正的贡献,形成指向 H_c 的化学键,对 ψ_s 和 ψ_{p_z} 就要用相加组合,而对 ψ_{p_x} 和 ψ_{p_y} 则要用相减组合,即 $\psi'_c = \psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}$ 。

其余定域分子轨道可依此类推。

离域分子轨道与定域分子轨道、杂化轨道的关系列表如下(表 5-2)。

表 5-2 离域分子轨道-定域分子轨道-杂化轨道的关系

定域分子轨道 LMO	离域分子轨道 CMO 进行组合	C 的杂化轨道+H 的原子轨道 HAO AO
	$\psi'_a = \psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z} = \frac{1}{2}[s + p_x + p_y - p_z] + 1s_a$	
	$\psi'_b = \psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z} = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z] + 1s_b$	
	$\psi'_c = \psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z} = \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z] + 1s_c$	
	$\psi'_d = \psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z} = \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z] + 1s_d$	

表 5-2 把定域分子轨道先向离域分子轨道展开,进一步又向 C 的杂化轨道和 H 的原子轨道展开,结果,每个定域轨道相当于 C 的一条杂化轨道与 1 个 H 的 $1s$ 轨道形成化学键。可见,定域分子轨道描述很像是经典价键理论的杂化轨道描述,所以同样能解释键的特征。

讨论:

(1) 定域分子轨道与价键理论是一回事吗? 从概念上讲还不是一回事。定域分子轨道仍属于分子轨道的范畴,它仍然认为分子中的电子运动是离域化的,只是为了研究键的性质,对离域化的电子作了分区观察。把离域分子轨道变换成定域分子轨道的过程叫做“定域化”,它起了一个按键划分观察区的作用。换言之,定域分子轨道描述的是离域化电子在特定键区中的平均行为,而不是像价键理论那样认为电子运动本质上就是定域化的。

(2) 定域化是按照化学键区域的要求进行组合,不同子群轨道变换成正则分子轨道的过程,不要求各组分属于相同的不可约表示,由此产生的定域分子轨道不再属于特定的不可约表示。原子轨道或群轨道变换成正则分子轨道时能级趋于分裂,而在定域化过程中,能级却趋于相近,严格说来定域分子轨道并没有确切的能级。

(3) 为什么可以“定域化”? 用量子化学的语言来说,这是由于离域分

子轨道是 Hartree - Fock 方程的一组解,但不是唯一解,所以有可能采取定域化得到定域分子轨道。

(4) 任何离域分子轨道都能定域化吗? 否! 共轭分子的离域 π 分子轨道就不能定域化。因为,与其他分子相比,共轭分子的性质具有更强的离域性和整体性。

(5) 现在,我们有了两种分子轨道——离域分子轨道和定域分子轨道。对于具体的化学问题,使用哪一种更好、更方便呢? 一个原则是:凡是与分子中所有电子运动有关的分子性质,用两种分子轨道所得结果相同,但定域分子轨道更直观;凡由单个电子行为所确定的分子性质,必须用离域分子轨道处理。这可以概括于表 5-3 中。

表 5-3 离域轨道与定域轨道的适用范围

离域轨道 CMO	定域轨道 LMO
电子光谱、电子能谱(光致电离)	键长、键能
电子亲和能	力常数
氧化还原电位	电荷密度、偶极矩
分子几何的 Walsh 描述	分子几何的 VSEPR 描述
磁性	布劳斯特酸性

5.5 缺电子分子的结构

5.5.1 缺电子原子化合物的 3 种类型

“缺电子分子”这个词也许会让人感到某种困惑:一个分子拥有的电子数目,就是它应当拥有的数目,似乎不存在什么“缺电子”的问题。这种想法不是没有道理,然而“缺电子分子”这个词还是广为应用,所以,应该先谈谈它的含义。

从分子轨道理论来看,“缺电子”这种说法会使人想到能级为负值的轨道尚未充满。若果真如此,缺电子分子应该是一种强氧化剂。然而事实并非如此。

这个名称与传统的价键理论有关:根据价键理论,一个单键就是一个共用电子对。 n 原子分子中至少有 $n-1$ 个单键将原子键合在一起,这就需要 $2(n-1)$ 个价电子。分子中的价电子若少于此数,就称为缺电子分子。

以第二周期元素为例, Li, Be, B 的价电子数少于价轨道数,称为缺电子原子; C 是等电子原子; N, O, F 则是多电子原子。包含着缺电子原子的化

合物,可能是缺电子分子,但并非必然如此,这取决于缺电子原子与什么样的对象去结合,生成的化合物是否缺电子。这可以分为3种类型:

(1) 当缺电子原子与多电子原子化合时,若它们分别属于不同化合物,可以通过配键形成分子加合物;若属于相同化合物,则可以生成多聚分子。前者如 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3$, 后者如 $(\text{AlCl}_3)_2$ (图 5-22)。

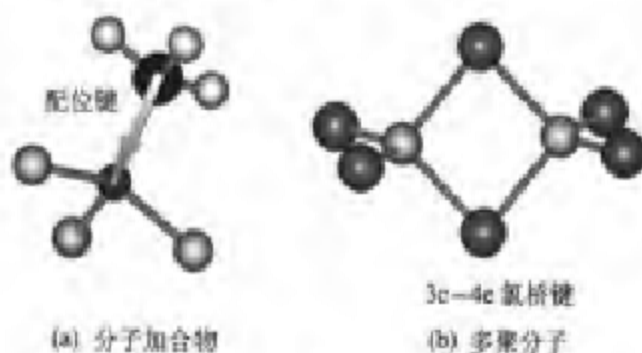


图 5-22 缺电子原子与多电子原子的化合物

(2) 缺电子原子与等电子原子化合,生成缺电子分子(图 5-23)。如乙硼烷、三甲基铝等。乙硼烷是最有代表性的缺电子分子,稍后我们将详细讨论。

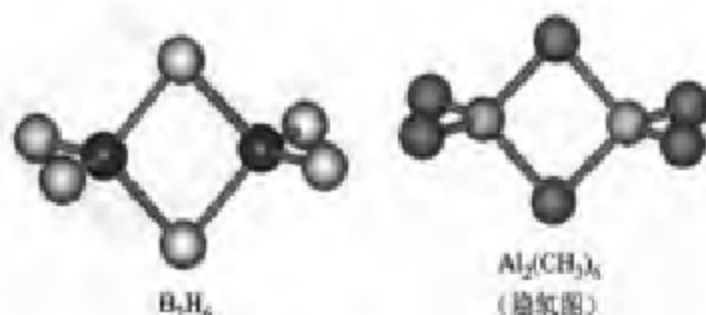


图 5-23 缺电子分子

(3) 缺电子原子与缺电子原子形成的化合物,性质逐渐向金属键过渡。

5.5.2 硼烷中的多中心键

提到缺电子分子,通常总要讲硼氢化合物。确实,所有已知的硼氢化合物都是缺电子分子。乙硼烷是其中具有代表性的分子。对乙硼烷的结构曾有过长期的争论:它的几何构型是乙烷式还是桥式(图 5-24)? 它的化学键如何形成?

对乙硼烷的物理化学研究,包括反应性能、核磁共振与红外光谱的研

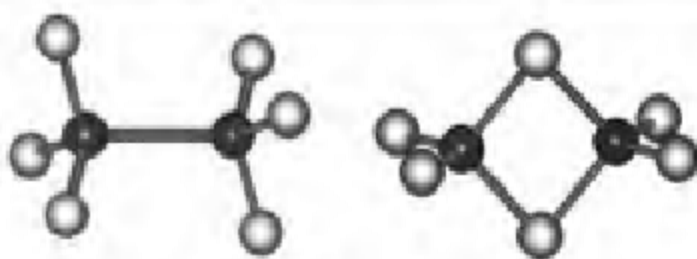


图 5-24 乙硼烷的乙烷式与桥式结构模型

究,都提供了桥式结构的证据,并由电子衍射和 X 射线衍射完全确定,属于 D_{3h} 群,桥 H—B 键明显的比端 H—B 键要长(图 5-25)。

但要解释 B_2H_6 的 12 个价电子如何形成桥式结构,困难还要更多。例如,一价氢原子如何形成 2 个共价键? 对此曾提出过多种模型,如氢键模型、共振杂化模型、带质子双键模型,等等。Longuet-Higgins 将带质子双键模型加以修改,给出后来广为流行的三中心二电子键模型,奠定了硼氢化物现代成键概念的基础。

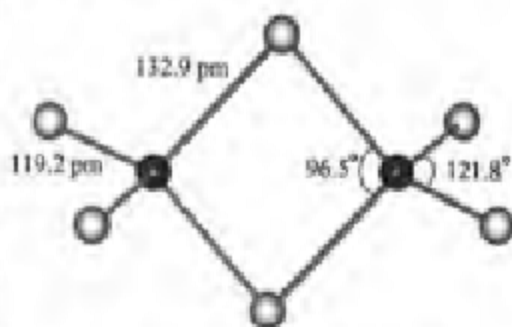
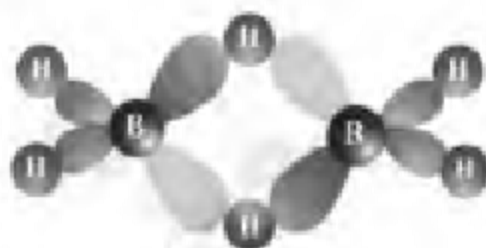


图 5-25 乙硼烷的几何构型

这种模型的简单描述是: BH_3 中 B 采取不等性 sp^3 杂化,形成的 4 个杂化轨道分为两组,第一组的 2 个杂化轨道各有一个价电子,形成两个端 B—H 键;第二组 2 个杂化轨道将与另一个(同样杂化的) BH_3 生成桥 B—H 键,但由于只有一个价电子,故必然有一个杂化轨道是空轨道。

(a) B 的不等性 sp^3 杂化

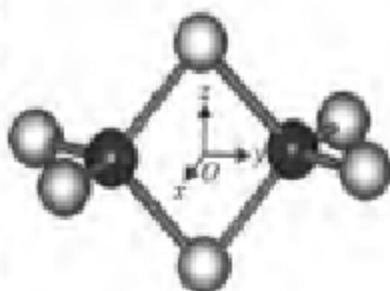
(b) 乙硼烷中的桥键

图 5-26

于是,两个 BH_3 按照图 5-26 (a) 所示方式聚合,生成两个香蕉状的 B—H—B 桥键,每个桥键都是三中心二电子键[图 5-26(b)]。

以上描述浅显易懂,但并不严格。利用分子轨道理论可以给出更严格的描述。将 B_2H_6 在笛卡儿坐标系中定位如下(见下页右上图)。

我们的目的是研究桥键,但不妨从端键入手:端 H—B—H 键角为 121.0° ,这意味着 B 对每个端 B—H 键的贡献类似于 sp^3 杂化,都是 $(1/3)s$ 和 $(2/3)p$,两个端 B—H 共用去 $(2/3)s$ 和 $(4/3)p$,剩下 $(1/3)s$ 和 $(5/3)p$ 均等地贡献给两个桥 B—H 键,每个桥 B—H 键含 $(1/6)s$ 和 $(5/6)p$,组分的平方根为组合系数(其中,构成桥 B—H 键的 p 包括 p_y 和 p_z)。于是,B 上指向桥氢的两个杂化轨道分别如下:



$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{5}{6}}(c_1 p_y + c_2 p_z), \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \sqrt{\frac{5}{6}}(c_1 p_y - c_2 p_z)$$

$$\sigma_1 \text{ 与 } \sigma_2 \text{ 的正交化条件 } \int \sigma_1 \sigma_2 d\tau = 0 \text{ 要求 } c_1^2 - c_2^2 = -\frac{1}{5};$$

$$\sigma_1 \text{ 与 } \sigma_2 \text{ 各自的归一化条件 } \int \sigma_i^2 d\tau = 1 \text{ 要求 } c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

联立可解出:

$$c_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}, \quad c_2 = \sqrt{\frac{3}{5}}$$

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}p_y + \sqrt{\frac{1}{2}}p_z \right) = (s + \sqrt{2}p_y + \sqrt{3}p_z)/\sqrt{6}$$

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{1}{6}}s + \left(\sqrt{\frac{1}{3}}p_y - \sqrt{\frac{1}{2}}p_z \right) = (s + \sqrt{2}p_y - \sqrt{3}p_z)/\sqrt{6}$$

另一个 B 指向桥氢的两个杂化轨道也是如此,记作 σ_3 和 σ_4 。这 4 个 σ 轨道与 2 个桥 H 的 $1s$ 轨道 h_1, h_2 见右图:它们可以直接组合构成桥键的离域分子轨道(即正则分子轨道),但更好的办法是根据对称匹配原理,借助于 D_{2h} 群的特征标表(表 5-4),预先将这 4 个 σ 轨道和 2 个桥 H 的 $1s$ 轨道各自组成群轨道,以简化构成正则分子轨道的步骤。

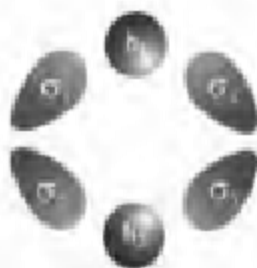


表 5-4 D_{2h} 群的特征标表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

续表

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

将 D_{2h} 群的对称操作施加于群轨道, 根据相应的特征标为 1 或 -1, 就能确定每个群轨道所属的不可约表示(表 5-5)。

表 5-5 桥氢群轨道与 B 的桥键群轨道的构成

I. R.	桥 H 群轨道	B 的桥键群轨道
b_{2g}		$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
b_{1u}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(h_1 - h_2)$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$
b_{3u}		$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
a_g	$\sqrt{\frac{1}{2}}(h_1 + h_2)$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$

只有属于相同不可约表示的群轨道才能进行组合形成正则分子轨道。于是, 同属于 a_g 的两个群轨道加、减组合, 分别产生成键和反键正则分子轨道 a_g 和 a_g^* 。类似地, 同属于 b_{1u} 的两个群轨道产生正则分子轨道 b_{1u} 和 b_{1u}^* 。根据节面的多少, 可以进一步确定它们的能级高低顺序如下(排列在最下面者能量最低):

$$\psi(b_{1u}^*) = e_1(h_1 - h_2) - e_2(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi(a_g^*) = d_1(h_1 + h_2) - d_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

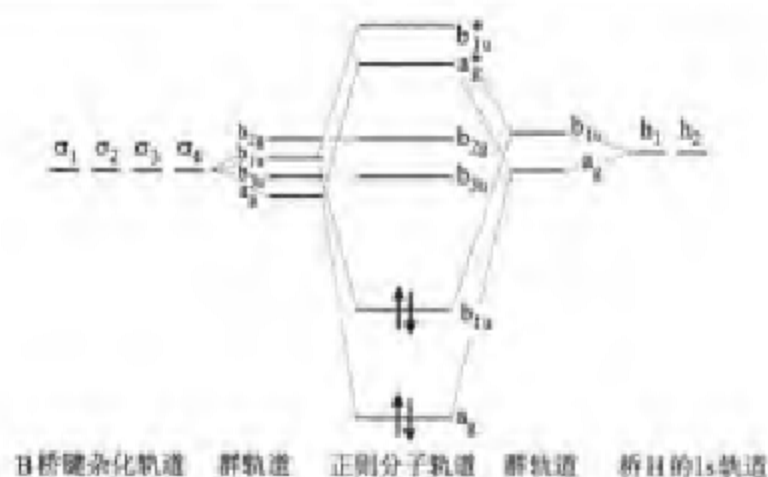
$$\psi(b_{1u}) = e_1(h_1 - h_2) + e_2(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi(a_g) = d_1(h_1 + h_2) + d_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

b_{3u} , b_{2g} 没有桥氢群轨道可组合, 属于非键轨道。如果向原子轨道展开, 你立即就能看出 b_{2g} 完全由 B 的 p_z 组成, 而 b_{3u} 近似于 B 的 sp^2 杂化轨道 (p_z 在桥键所在的 yz 平面上有节面, 因面对桥键没有任何贡献)。s 成分的参与使 b_{3u} 能级低于 b_{2g} 。

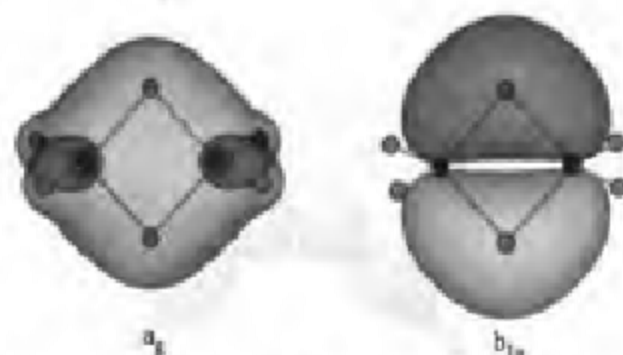
到此为止, 我们可以给出与桥键有关的正则分子轨道能级图如下(图 5-27)。

由 B_2H_6 桥键的正则分子轨道能级图可见, 桥键的 4 个电子刚好充满两

图 5-27 B_2H_4 桥键的正则分子轨道能级图

个成键轨道 a_g 和 b_{1u} , 即使再有电子也只能进入非键轨道 b_{2u} 和 b_{2g} , 并不能增强桥键。所以, 经典价键理论中的缺电子问题, 在分子轨道理论中并不存在!

两个成键正则分子轨道 a_g 和 b_{1u} 图形大致如下(图 5-28 用 MP2/6-31G⁺⁺ 计算绘出, 是遍及桥键与端键的分子轨道, 但这并不妨碍我们观察这两个成键正则分子轨道对桥键的贡献)。

图 5-28 B_2H_4 的两个成键正则分子轨道 a_g 和 b_{1u}

正则分子轨道很好地解释了 $3c-2e$ 桥键的形成, 不过, 由此不太容易看出两个成键轨道 a_g 和 b_{1u} 如何能代表两个等价的 B—H—B“香蕉键”(尽管 b_{1u} 轨道倒有点像“香蕉”, 但两个等价的“香蕉键”并不仅仅来自 b_{1u} 轨道的贡献), 不像当初的杂化轨道解释那样直观了。

回顾“离域轨道与定域轨道”一节就会明白, 正则分子轨道(CMO)本质上是离域的, 它们与化学键并不是直接对应关系, 但可以线性变换成定域分子轨道(LMO)。这种变换按照化学键区域的要求进行, 不同于群轨道变换

成正则分子轨道的过程,不要求各组分属于相同的不可约表示。于是,可以将两个成键正则分子轨道 a_g 和 b_{1u} 加、减组合来得到定域分子轨道:

已知,两个成键的正则分子轨道

$$\psi(b_{1u}) = e_1(h_1 - h_2) + e_2(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi(a_g) = d_1(h_1 + h_2) + d_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

若忽略组合系数 d 与 e 的差别,则定域分子轨道

$$\psi_1 \approx \psi(a_g) + \psi(b_{1u}) \approx h_1 + \sigma_1 + \sigma_4$$

$$\psi_2 \approx \psi(a_g) - \psi(b_{1u}) \approx h_2 + \sigma_2 + \sigma_3$$

这正好对应于两个“香蕉键”,与当初的杂化轨道解释一致,但分子轨道理论更深刻地解释了桥键的本质。

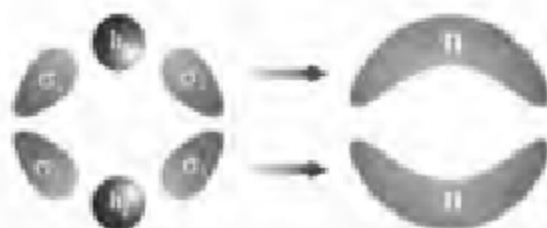


图 5-29 B_2H_6 中 $3c-2e$ 桥键的形成

以上通过 B_2H_6 考察了 B—H—B 的 $3c-2e$ 桥键。进一步考察硼的较高氢化物,发现其中有 3 种基本形式的键:

(1) 正常的双电子键,如 B—H, B—B 键:

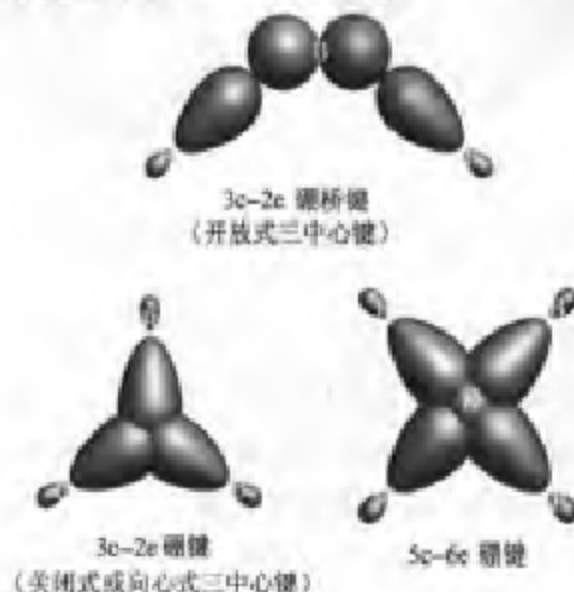


图 5-30 硼烷中的多中心离域键

(2) B—H—B 桥键:

(3) 将多个 B 结合起来的多中心离域键, 包括 $3c-2e$ 硼桥键(开放式三中心键)、 $3c-2e$ 硼键(封闭式或向心式三中心键)、 $5c-6e$ 硼键。图 5-30 表示了将多个 B 结合起来的多中心离域键。

$5c-6e$ 硼键可以在五硼烷 B_5H_5 中发现(图 5-31)。该分子属于 C_{4v} 点群, 5 个 B 成四棱锥排布而不是共平面。价电子总数为 $3 \times 5 + 9 = 24$ 个, 按表 5-6 分布。

表 5-6 B_5H_5 中的键型和价电子分布

键	类 型	价电子数
B—H 端键	底面 B 各一个 sp^2 杂化轨道, 共 4 个	$2 \times 4 = 8$
B—H 端键	顶部 B 的 sp 杂化轨道 1 个	$2 \times 1 = 2$
B—H—B 桥键	底面 B 各两个 sp^2 杂化轨道, 共 8 个, 构成 4 个 B—H—B 桥键	$2 \times 4 = 8$
$5c-6e$ 硼键	底面 B 各一个 sp^2 , 顶部 B 的 sp 杂化轨道 1 个, 共 5 个	$1 \times 4 + 2 = 6$

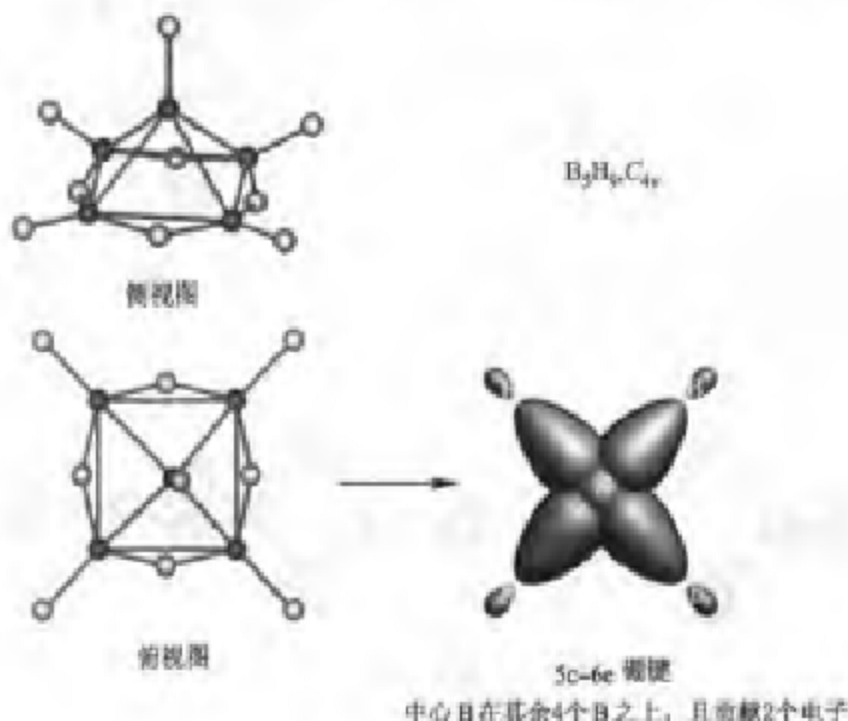


图 5-31 B_5H_5 的结构和其中的 $5c-6e$ 硼键

硼氢化物的结构复杂多样, 为此发展了许多理论来解释其结构。例如, Longuet-Higgins 提出 $3c-2e$ 键的模型和处理硼多面体的完全离域分子轨道法; 美国物理化学家 W. N. Lipscomb 利用低温 X 射线衍射方法等测定了多种硼烷结构, 建立了硼烷结构的 *styx* 拓扑分析法, 发展了这类化合物的多中心成键概念, 对其化学键理论等问题做了深入研究, 荣获 1976 年诺

贝尔化学奖；英国化学家 K. Wade 等提出三角多面体骨架电子对理论，解决了 *styx* 拓扑分析法不适用于闭式构型的问题，并推广到金属碳硼烷。

卢嘉锡教授是我国最早研究原子簇化学的科学家；唐敖庆教授提出硼烷结构拓扑规则和过渡金属簇化合物的 $(9n-L)$ 规则；徐光宪教授建议扩展原子簇化合物的定义，以便将硼烷、碳硼烷、金属碳硼烷和金属原子簇都包括在内，并提出了原子簇及有关化合物的 (n,rcp) 结构规则。

5.5.3 金属烷基化合物中的多中心键

如前所述，碱金属、碱土金属和硼族元素如 Li, Be, B, Al 等是缺电子原子，所以，它们的烷基化合物也能通过多中心键结合。有了对硼烷的了解，我们就可以给出金属烷基化合物的许多实例而不必多加解释，因为在许多情况下就是一 CH_3 的一个 sp^3 杂化轨道取代了硼烷中桥氢 $1s$ 轨道的地位。

碱金属：烷基锂四聚体 $(\text{LiCH}_3)_4$ ，
结构见图 5-32 (隐氢图)。

Li 处于四面体顶点，Li—Li 距离 268 pm；每一甲基与 3 个 Li 通过桥键对称地结合，形成多中心键，C—Li 距离 231 pm。

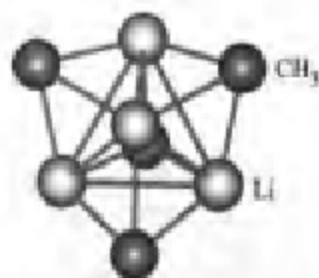


图 5-32 $(\text{LiCH}_3)_4$ 隐氢图

碱土金属： $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$

气相 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 主要是二聚体，也有少量单体和三聚体 (图 5-33)。

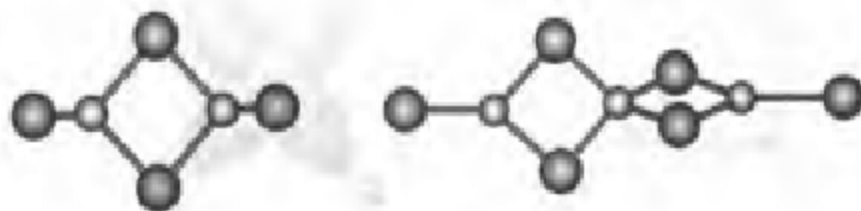


图 5-33

固态 $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 则以多聚体无限长链形式存在 (图 5-34)。

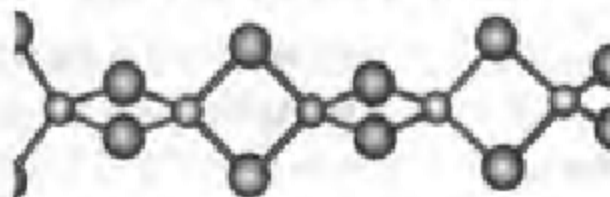


图 5-34

$\text{MgAl}_2(\text{CH}_3)_4$ 分子结构见图 5-35(隐氢图)。Mg 为 sp^2 杂化, 与 2 个 Al 形成 4 个 CH_3 桥键。

硼族: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

硼族元素 M 形成的 $\text{M}(\text{CH}_3)_3$ 在气相中是单体, 其中 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 在溶液中仍以单体存在。

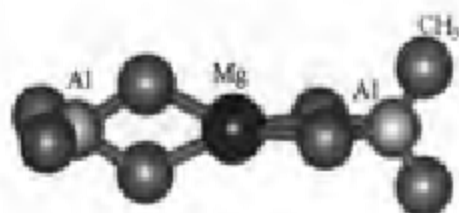


图 5-35

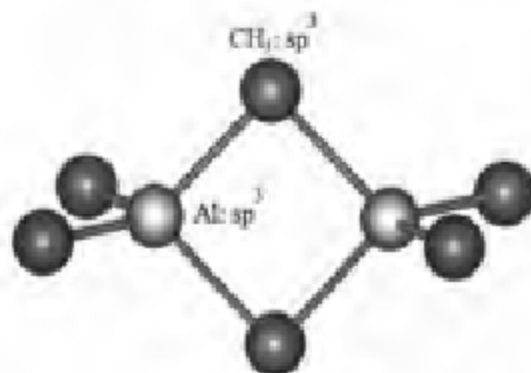


图 5-36

固相中, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 是单体; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 是二聚体 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4$; $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 以多聚体形式存在。

烷基铝作为烯烃聚合催化剂具有特殊的重要性。图 5-36 是 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的二聚体 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4$ (隐氢图)。

5.6 分子轨道对称性守恒原理

由日本量子化学家福井谦一创立的前线轨道理论和美国有机化学家 R. B. Woodward, 量子化学家 R. Hoffmann 创立的相关图法, 可以总称为分子轨道对称性守恒原理(有的教科书只把后者称为分子轨道对称性守恒原理)。它指出了协同反应——反应体系中所有的键断裂和键生成都同时发生和完成的一步反应——所可能采取的反应方式, 确定反应方式的依据就是分子轨道的对称性。这是理论有机化学中的一座里程碑, 荣获 1981 年诺贝尔化学奖。Hoffmann 在此基础上提出的等瓣性原理, 进一步架设了无机与有机化学之间的桥梁。

化学反应包括热力学和动力学两个方面, 轨道对称性守恒原理主要涉及动力学问题。它抓住分子轨道对称性这个关键, 探讨基元反应的条件和方式, 使人们对反应机理和化学反应动力学的认识深入到微观结构领域, 进而通过控制反应条件使反应沿预期的途径进行。

5.6.1 前线轨道理论

分子中电子填充的能量最高轨道称为最高占据轨道(HOMO),空轨道中能量最低的轨道称为最低空轨道(LUMO)。若最高占据轨道是半占据轨道(SOMO),则既能充当 HOMO,又能充当 LUMO。

前线轨道理论认为:分子间发生反应时,电子从一种分子的 HOMO 转移到另一种分子的 LUMO(此即“前线”一词的含义),反应的条件和方式主要取决于前线轨道对称性。对单分子反应(如共轭烯烃电环化反应),只考虑 HOMO 对称性即可。

分子间 HOMO 与 LUMO 要相互作用、发生反应,须满足以下条件:

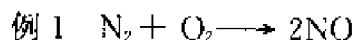
(1) 参与反应的两个分子互相接近时,一个分子的 HOMO 与另一分子的 LUMO 必须对称性匹配,即按轨道正与正、负与负叠加的方式相互接近,形成的过渡状态活化能较低,称为对称允许状态(此时强调成键,故要求同号重叠;而 AO 形成 MO 时要考虑成键与反键轨道的形成,所以不仅仅是同号重叠);

(2) 互相作用的 HOMO 与 LUMO 能级高低必须接近(一般在 6 eV 以内);

(3) 随着两个分子的 HOMO 与 LUMO 发生叠加,电子便从一个分子的 HOMO 向另一个分子的 LUMO 转移,而电子转移方向从电负性判断应当合理,电子转移应与旧键削弱相一致。

在下面几个实例中,我们用前线轨道理论分析两类协同反应——双分子加成反应和共轭烯烃的单分子电环化反应。

1. 双分子加成反应



N_2 的前线轨道是 $2\sigma_g$ (HOMO) 和 $1\pi_g$ (LUMO)。

O_2 的前线轨道为 π_{2p}^* (SOMO, 既可作为 HOMO, 又可作为 LUMO)。

N_2 与 O_2 接近时,可能发生两种情况:

(i) N_2 的 HOMO($2\sigma_g$) 与 O_2 的 LUMO(π_{2p}^*) 作用

对称性不匹配,不能产生净的有效重叠,形成的过渡状态活化能高,电子很难从 N_2 的 HOMO 转移至 O_2 的 LUMO,反应不能进行[图 5-37(a)]。

(ii) O_2 的 HOMO(π_{2p}^*) 与 N_2 的 LUMO($1\pi_g$) 作用

对称性倒是匹配,但欲使反应进行,电子需从电负性较高的 O_2 向电负性较低的 N_2 转移,这种转移比较难;而且,即使 O_2 把反键轨道中的电子转移给 N_2 , O_2 分子原有的化学键增强,也不符合反应的要求[图 5-37(b)]。

综上所述,由于分子轨道对称性的限制,合成反应 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$ 的

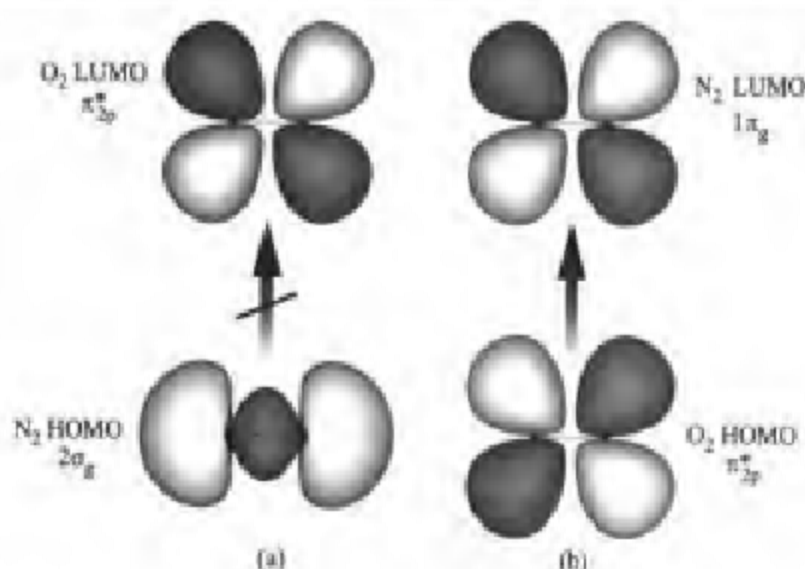


图 5-37

活化能高达 $389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应很难进行。根据微观可逆性原理, 其逆反应——分解反应也是很难进行的, 即 NO 分子一旦形成也不易分解为 N_2 和 O_2 。尽管从热力学角度看, 分解反应是强放热反应 ($\Delta H = -180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 但由于分子轨道对称性的限制, 活化能达 $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正是这一点使得汽车气缸内高温条件下生成的 NO 难以自动分解, 成为重要的大气污染源, 它在空气中进一步氧化成 NO_2 , 与水蒸气反应形成酸雾。



$$\Delta H = -137.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乙烯加氢反应在热力学上是有利的, 但在动力学上是不利的, 反应仍需要催化剂。

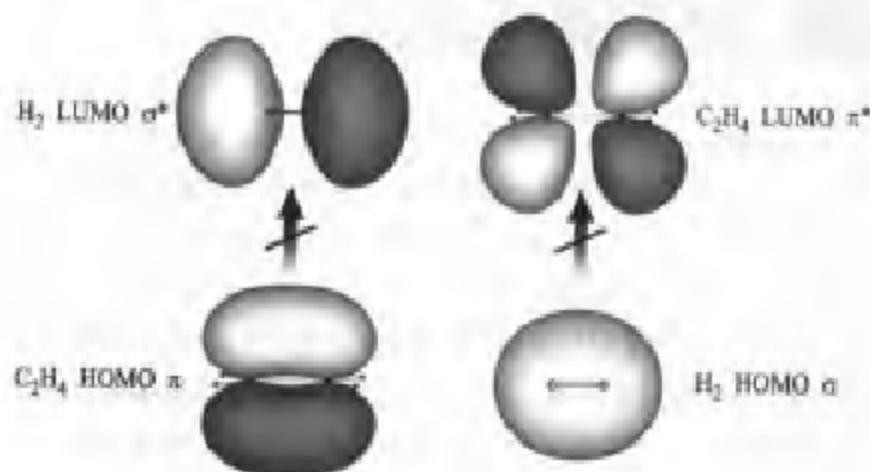


图 5-38

用前线轨道理论不难作出解释:无论是 C_2H_4 的 $HOMO(\pi)$ 与 H_2 的 $LUMO(\sigma^*)$ 作用,还是 H_2 的 $HOMO(\sigma)$ 与 C_2H_4 的 $LUMO(\pi^*)$ 作用,对称性都是不匹配的(图 5-38)。

所以,乙烯加氢反应需要催化剂,例如用金属镍。通常认为, H_2 的反键轨道 σ^* 与 Ni 原子的 d 轨道叠加并接受 Ni 的 d 电子, H_2 被打开,再与 C_2H_4 的 $LUMO$ 结合,反应才可进行。催化剂在此过程中起了电子开关的作用(图 5-39)。

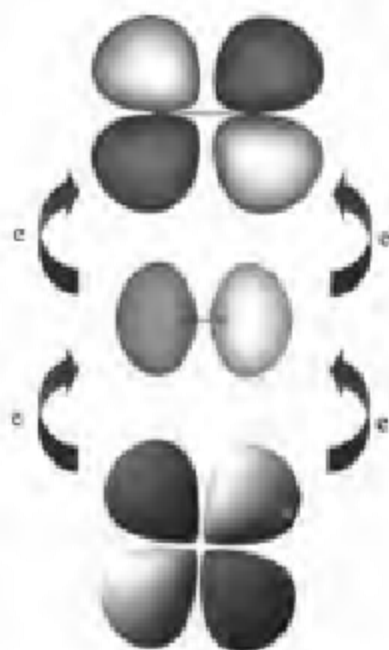


图 5-39

化学进展

$H-H$ 键能高达 $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。关于多相或均相催化剂对分子氢的活化作用,比较流行的看法是:金属的作用是将 $H-H$ 键完全断裂,形成 $H-M-H$ 。但是,20 世纪 80 年代后期,G. J. Kubas 等人发现了分子氢配合物 $M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)$, $M=Mo$ 或 W 。结构分析表明,在这种旁侧配位方式中,尽管 H_2 的反键轨道 σ^* 可能接受金属 d 轨道的电子而使 $H-H$ 键削弱,但 $H-H$ 键并未断裂。此后,世界各地的实验室制备和表征了十几个不同的 $M(H_2)$ 配合物。这一研究必将深化人们对催化加氢本质的了解。

例3 乙烯在基态下二聚化为环丁烷

根据类似的分析,这一反应是轨道对称性禁阻的(图5-40)。

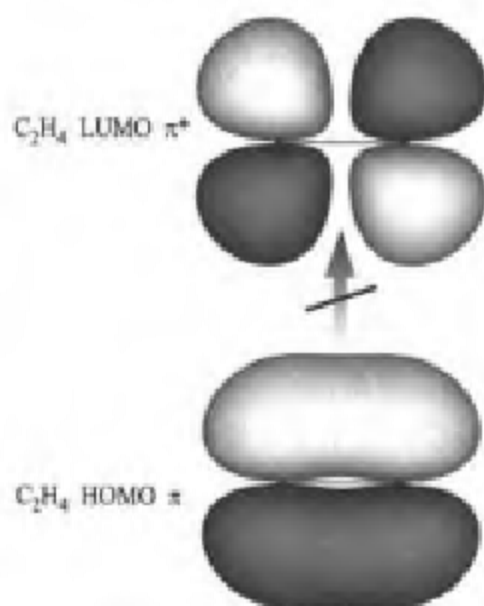


图 5-40

例4 丁二烯与乙烯环加成生成环己烯

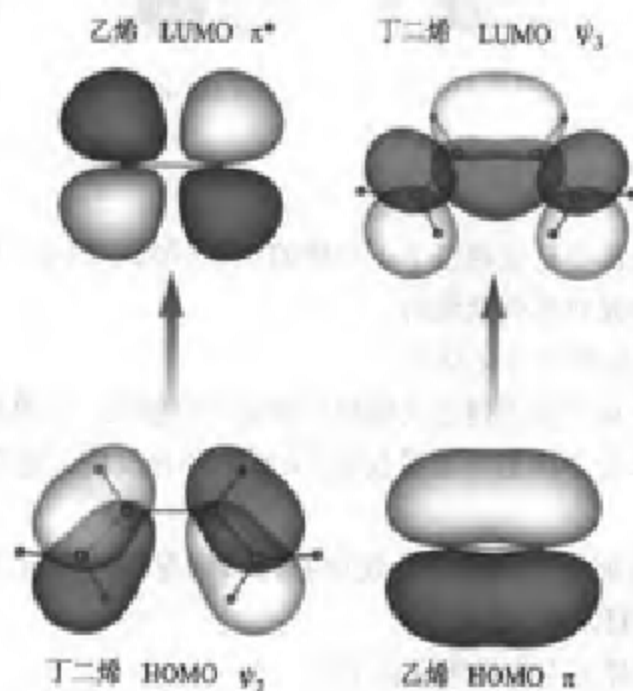
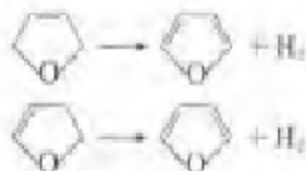


图 5-41

例 5 通过热消去 H_2 生成呋喃的下列两个反应, 第一个容易而第二个困难。



为了用分子轨道对称守恒原理解释其原因, 不妨根据微观可逆性原理, 从逆反应——呋喃的加氢来考虑。在加氢反应中, 呋喃起变化的部分只是 π 共轭体系而与 O 无关。于是:

第一个反应的逆反应相当于丁二烯的 1,4-加成, 图 5-42 左、右两种相互作用方式都是对称性允许的。

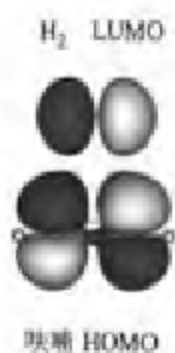


图 5-42

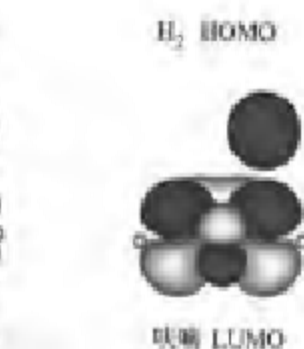
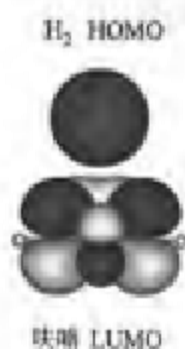


图 5-43

第二个反应的逆反应相当于丁二烯的 1,2-加成, 图 5-43 左、右两种相互作用方式都是对称性禁阻的。

(2) 共轭烯烃的电环化反应

含有 k 个 π 电子的直链型共轭烯烃两端之间生成一个单键或其逆过程的一类反应叫作分子内的环加成反应, 又叫电环化反应。它有两种反应方式: 顺旋和对旋。

用前线轨道理论研究电环化反应在什么情况下按顺旋或对旋方式进行, 只需要考察 HOMO 对称性。

例 1 丁二烯衍生物的电环化反应

在加热条件下, 丁二烯衍生物处于基态, HOMO 是 ψ_2 , 闭环要求轨道同位相重叠, 只能以顺旋方式进行(要检验反应确已按这种方式发生, 可以在丁二烯每一端连接上易于区分的取代基)(图 5-44)。



图 5-44 丁二烯衍生物基态顺旋闭环

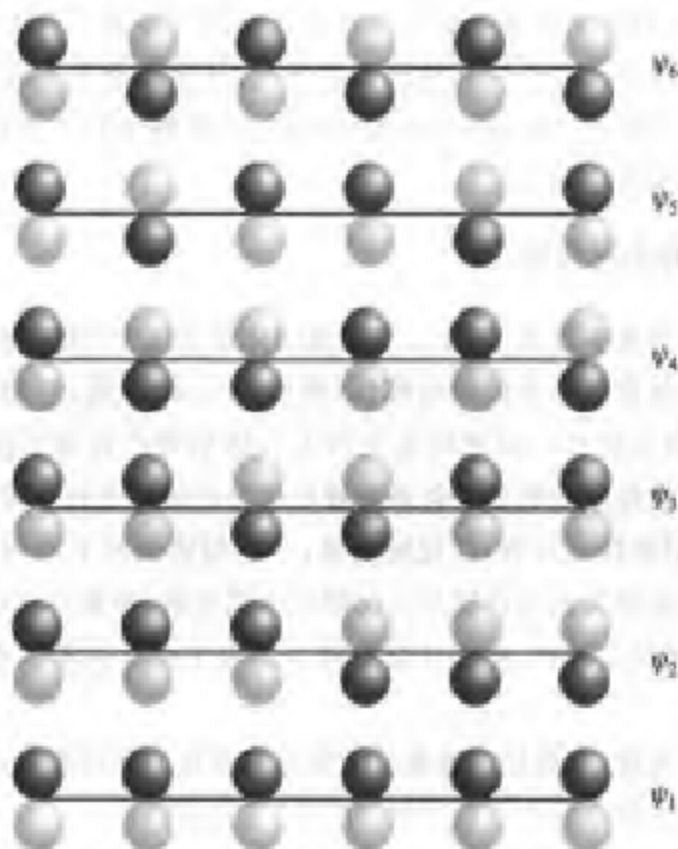
若在光照下进行反应,反应物分子被激发, ψ_2 成为 HOMO。闭环要求轨道同位相重叠,此时只能以对旋方式进行(图 5-45)。



图 5-45 丁二烯衍生物激发态对旋闭环

例 2 己三烯衍生物的电环化反应

试判断,这种反应在加热条件下以什么方式进行? 对旋,参见图 5-46。

图 5-46 己三烯衍生物的大 π 轨道(ψ_3 为 HOMO, ψ_4 为 LUMO)

从上述实例,可以看出链状共轭多烯烃电环化反应的规律(表 5-7)。

表 5-7 链状共轭多烯烃电环化反应规律

π 电子数	反应条件	反应方式
$4n$	Δ	顺旋
	$h\nu$	对旋
$4n+2$	Δ	对旋
	$h\nu$	顺旋

可见,电环化反应采取顺旋或者对旋方式,首先取决于参与化学变化的电子体系中 π 电子的数目;其次依赖于反应条件,例如,是一般加热还是紫外光照射。加热条件表示反应活化能较低,而紫外光照射则表示活化能较高。

环状分子的开环方式如何考虑呢?按照微观可逆性原理,可以先判断链状烯烃闭环时的旋转方式;然后反过来,环状分子以同样的旋转方式开环。

以上介绍的前线轨道理论简单易懂,考虑对称匹配时主要考虑分子轨道的位相关系,对分子本身的对称性没有太苛刻的要求。其不足之处是只考虑前线轨道的变化而不管其他轨道的变化,从物理意义上看多少有点片面。Woodward 与 Hoffmann 创立的相关图法,将整个分子轨道一起考虑,避免了前线轨道理论的不足。

5.6.2 相关图理论

相关图法的基本要点是:在一步完成的化学反应中,反应物分子的各条分子轨道始终保持某一点群的对称性(例如,丁二烯顺旋、对旋过程分别保持 C_2 和 C_s 点群对称性),以连续变化的方式转化为产物分子的分子轨道。如果这种转化使得反应物分子各条成键轨道与产物分子各条成键轨道相关联,则反应是对称性允许的,活化能较低,一般加热条件下即可进行;反之,若反应物分子成键轨道与产物分子反键轨道相关联,则是对称性禁阻的,活化能较高,要使反应进行,必须让反应物基态电子跃迁到激发态,通常需要紫外光照射。

根据这一考虑,可将反应过程分子轨道的变化关系用相关图联系起来。现以丁二烯衍生物电环化反应为例,介绍其主要步骤:

(1) 分别考虑顺旋和对旋过程中始终不消失的对称元素——顺旋为 C_2 轴,对旋为镜面 m ;将反应物和产物的分子轨道做对称性分类和标记(顺旋

用 C_2 轴, 对旋用镜面 m), 对称记作 S , 反对称记作 A ; 准备构筑顺旋和对旋相关图。

为什么强调“始终不消失的对称元素”? 因为有些对称元素在反应过程中会消失(于是, 轨道既不是对称又不是反对称, 而变为非对称), 导致分子轨道失去对称性分类依据, 轨道对称性守恒也就无从谈起了。例如:

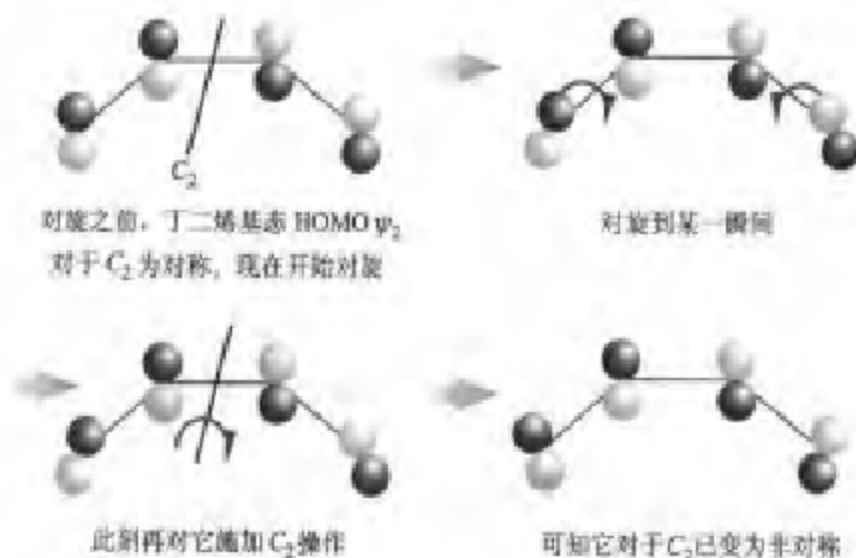


图 5-47 丁二烯 HOMO 的 C_2 对称性在对旋过程中会消失

镜面在顺旋过程中会消失(图 5-48)。

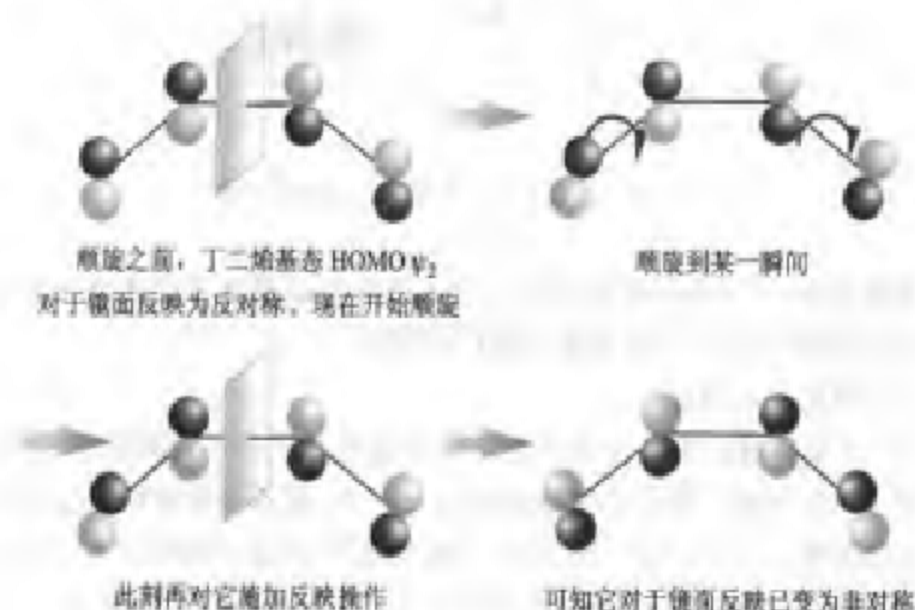


图 5-48 丁二烯 HOMO 的反映对称性在顺旋过程中会消失

(2) 在每一种图上,由低能级到高能级,按照轨道对称性守恒的要求将反应物和产物的分子轨道关联起来,即S与S相连,A与A相连。此外,相关轨道的能量应相近。

(3) 各条连线遵守不相交规则:一条S-S连线不能与另一条S-S连线相交,一条A-A连线也不能与另一条A-A连线相交。

(4) 如果这种转化使得反应物分子各条成键轨道与产物分子各条成键轨道相关联,则反应是对称性允许的;反之,若反应物分子成键轨道与产物分子反键轨道相关联,则反应是对称性禁阻的。

按照以上步骤,分别画出丁二烯衍生物顺旋和对旋闭环的相关图如下(图5-49,图5-50)。

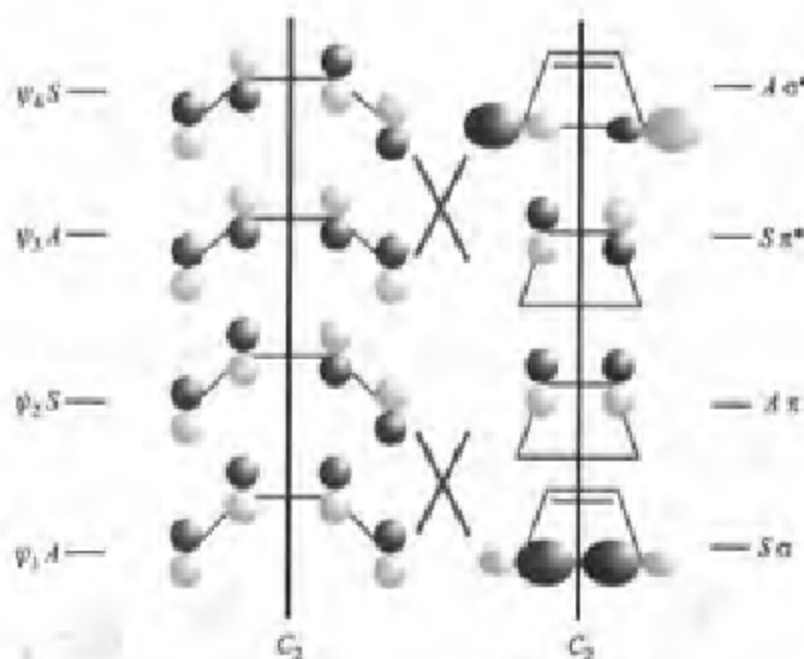


图5-49 丁二烯衍生物顺旋闭环的相关图

不难看出,丁二烯电环化反应在加热条件下以顺旋方式闭环是对称性允许的,而以对旋方式闭环则是对称性禁阻的。

应注意的一些问题:

(1) 若某种对称元素会把所有的轨道都划分成同一种对称性,则不可选用它。否则构成的相关图总是对称性允许的,而不管实际情况是对称性允许还是禁阻。CD中有一个乙烯二聚相关图实例,其中讨论了这个问题。

(2) 依据某种对称元素对分子进行的操作总是得到对称结果,而对分子轨道进行的操作则可能得到对称或反对称结果,这是由于分子轨道具有位相。

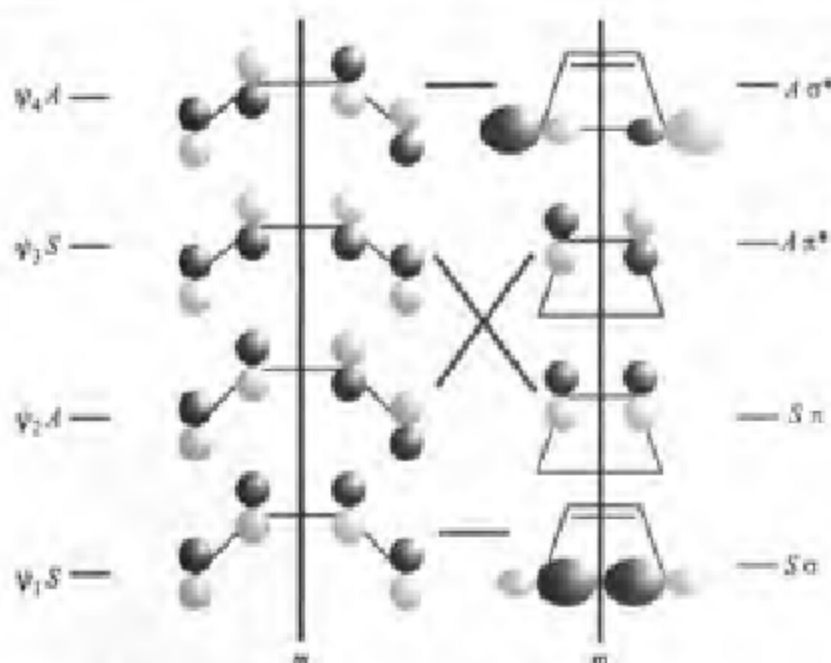


图 5-50 丁二烯衍生物对旋闭环的相关图

(3) 只需考虑参与旧键断裂和新键形成的那些分子轨道,而对于分子骨架和一些取代基等不变部分都不必考虑。例如,丁二烯中原有的 σ_{C-C} 在反应过程中没有变化,只有大 π 轨道起变化,所以相关图中对反应物只画大 π 轨道;而对产物环丁烯,也只画出新生成的 σ 和 σ^* 轨道以及双键转移新生成的 π 和 π^* 轨道。

5.7 一些新型多原子分子

5.7.1 固体碳的新形态——球烯

1. 球烯

八十年代中期发现的以 C_{60} 为代表的球烯(fullerenes)碳原子簇,引发了研究热潮,H. Kroto, R. Smaller, R. Curl 因这一成就荣获 1996 年诺贝尔化学奖。不过,对碳原子簇的最早研究却始于天体物理学家对星际物质的探索。

自 1985 年 Kroto 提出 C_{60} 的结构模型以来,大批学者从理论和实验上对这类分子进行了广泛深入的研究。

稳定团簇 C_n 的特征原子数 n 称为幻数,碳原子簇的幻数在大于 40 时仅为偶数。可能的幻数有许多种(图 5-51),而 C_{60} 是最稳定的结构,研究较多的还有 C_{70} , C_{84} 等。由于这一类分子不含 H,所以,有些化学家认为不

应当称为球烯,也许称为球碳更合适。

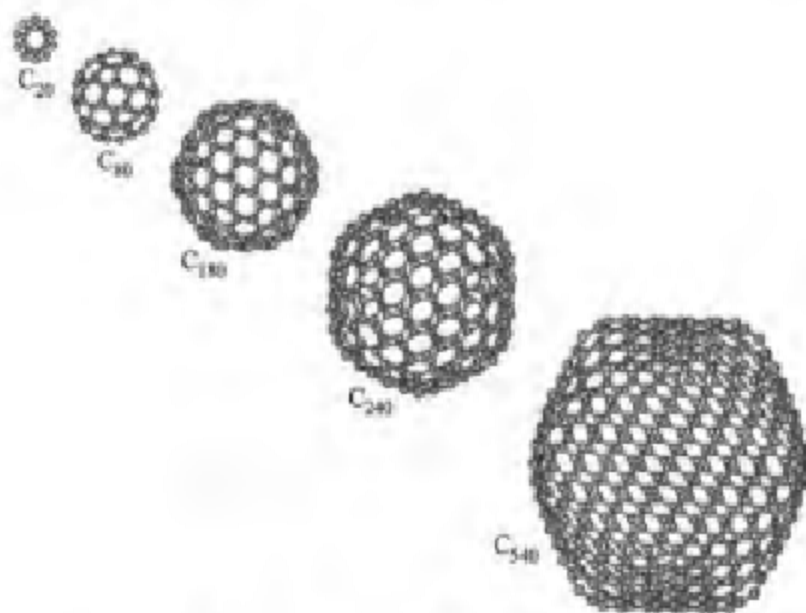


图 5-51 碳原子簇的一些可能结构

C_{60} 形同足球,由 20 个六元环和 12 个五元环组成,属于 I_h 群。90 条边对应着分子中两种不等长的 C—C 键(图 5-52);相邻两个六元环共用的 C—C 键长为 0.139 1 nm,五元环与六元环共用的 C—C 键长为 0.145 5 nm。

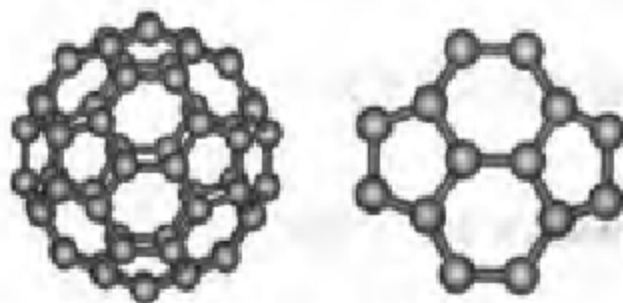


图 5-52 C_{60} 分子中两种不等长的 C—C 键

每个顶点上的 C 原子被两个六元环和一个五元环所共用,此处的 3 个 σ 键角之和为 348° ,平均为 116° ,小于石墨层平面上的 σ 键角。所以, C_{60} 球面上的 C 原子不像石墨或苯中那样采取 sp^2 杂化,而是 $sp^{2.38}$ 杂化。

2001 年,中国科学技术大学侯建国、杨金龙、朱清时教授领导的研究小组,利用扫描隧道显微镜(STM)在国际上首次获得能够分辨碳—碳双键和单键的 C_{60} 单分子图像,并发现一种新的二维取向畴结构。这一研究成果发表在英国《自然》杂志上。这是一项构思巧妙、实验严谨的研究工作和非常

独特的发现,入选科技部组织评选的 2001 年度中国基础科学研究十大新闻。

对 C_{60} 的电子结构和反应性能也做了大量研究,有些问题仍在深入探讨。早期的 HMO 计算表明 C_{60} 具有芳香性,也有人认为:球壳内外的特大离域 π 体系使 C_{60} 具有超芳香性,封闭形结构又使它不能像苯类化合物那样发生取代反应,因此可能有一定的化学惰性。根据传统的观点,若 C_{60} 具有高度离域化的配对 π 电子,在外磁场中应产生强环形电流,表现出很大的反磁磁化率。然而,更复杂的理论却预言这种反磁磁化率非常微弱,并由贝尔实验室的 R. Hadden 于 1991 年 3 月所做的测量结果证实。于是, C_{60} 是否具有芳香性又成了问题。一年后,科学家发展了一种直接计算环形电流的方法,发现 C_{60} 中的六元环确实产生强反磁电流,但几乎完全被五元环的强顺磁电流抵消了。此后的一种看法是, C_{60} 仍属芳香族,只是磁性质异乎寻常。但也有人认为,由于五元环大大限制了 π 体系的离域, C_{60} 中并不存在完全离域的共轭 π 体系,因而与芳香性密切相关的某些活性可以排除。

近几年, C_{60} 化学反应的研究十分活跃,某些观点也被新的发现更正或完善。氧化反应、还原反应、自由基反应、电荷转移复合物的制备、聚合反应,尤其是加成反应,已经成为 C_{60} 化学修饰的重要工具。 C_{60} 在液氨、正丁醇溶液中进行 Birch 还原可生成 $C_{60}H_{36}$ 和 $C_{60}H_{18}$; C_{60} 可直接被卤化成 $C_{60}X_n$;紫外线下可被氧化成 $C_{60}O$;还能发生多种环加成反应,等等。

球碳的反应、性能、用途及潜在应用的研究成果如雨后春笋般涌现。例如,电荷转移复合物 $C_{60}(TDAE)$ (TDAE 是一种强供电子有机物)具有软铁磁性,居里温度(16.1 K)高居有机物之首; C_{60} 在光流量小时透明,超过阈值则变为不透明,适于作为光阈值器件; C_{60} 在一定条件下吸收特定波长的光产生光电流;中心对称的 C_{60} 理论上具有较好的三阶非线性光学性能,而非中心对称衍生物则有二阶非线性。 C_{60} 具有某些独特的催化性能,例如,通过某种形式的吸附来削弱 N_2 的多重键,能使 O_2 生成单线态,还能吸收游离基。 C_{60} 超薄有序膜在分子器件中的应用前景引人注目。

2. 球烯包合物

C_{60} 直径为 0.7 nm,可能容纳直径达 0.5 nm 的金属离子,形成球烯包合物,成为令化学家垂涎的宝葫芦。1991 年制备出第一个球烯包合物 $La@C_{82}$ 。目前得到的多为稀土、碱土和碱金属的包合物,以及惰性气体和非金属包合物。多数只包入 1 个原子,少数包入 2 个或 3 个原子,如 $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Ho, Tm, Ca$); $M_2@C_{80}$ ($M = La, Pr$); $M_2@C_{82}$ ($M = Ho, Er$); $Sc@C_{2n}$ ($2n = 74, 82, 84$); $M_3@C_{82}$ ($M = Sc, Ho$)等。

球烯包合物的几何结构:

理论研究认为,单原子包合物中的金属原子偏离笼中心而靠近某六元环。 $Y@C_{62}$ 和 $La@C_{62}$ 的实验结果也表明金属原子的最近配位数为 6。 $Y@C_{62}$ 中 $Y-C$ 距离远小于 Y 位于笼中心的 $Y-C$ 距离。多原子球烯包合物中的 2 个或 3 个原子也不以二聚体或三聚体形式位于中心,而是彼此分开,偏离中心。

球烯包合物的电子结构:

理论研究表明,对 $M@C_{2n}$,碱金属与碱土金属包合物中的金属原子将全部价电子转移给碳笼,主要以离子键结合。这在 $Ca@C_{60}$ 中已被紫外光电子能谱(UPS)实验证实。不过 Li 的包合物中有部分共价键。对于稀土金属包合物 $M@C_{62}$,理论计算认为, $M=La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er, Y$ 时,金属为+3 价; $M=Sc, Eu, Lu$ 时,金属为+2 价。其中许多已被电子顺磁共振(EPR),UPS 等实验证实,但对 Ce 是否为+2 价还有不同看法。

理论计算和氧化还原电位测定表明,与球烯相比,球烯包合物的电离势更小而电子亲和能更大,即 HOMO 上升而 LUMO 下降,既可作为较强的电子给体被氧化,又可作为较强的电子受体被还原。

基于金属包合物的特性,预计它在材料、催化、生物功能上会有广阔的应用前景。例如: $La_2@C_{90}(I_h)$ 中的 2 个 La 原子在温度升高时作环形运动,温度降低时停止运动; Sc 在笼内有两种由温度控制的可逆运动,从而可能作为受温度控制的“分子器件”,例如用作信息储存开关。

3. 球烯的离子化合物与共价化合物

块状 C_{60} 的电子特性引人注目,它们以各种各样的化合物形态起着绝缘体、导体、半导体和超导体的作用。 K, Rb, Cs 等碱金属与 C_{60} 的化合物具有超导性, K_3C_{60} 的 T_c 为 18 K, Rb_3C_{60} 为 30 K, $RbTi_2C_{60}$ 为 48 K。探索高温有机超导体是研究球烯离子化合物的一个重要方向。

5.7.2 新型主体分子——杯芳烃类化合物

超分子和主客体化学是近年来迅速发展的研究领域,可望在生命科学、材料科学、分子电子学、传感器等领域发挥重要作用。在这种形势下,一种新型主体分子——杯芳烃类化合物日益引人注目。

杯芳烃(calixarene)是对位取代酚与甲醛经缩合反应而生成的一类环状低聚物,形如希腊圣杯(图 5-53)。

杯芳烃的结构特点是具有苯环单元组成的、富电子的、大小可调的三维空腔和环形排列的氧原子,既可络合离子又可包结中性分子;苯酚单元通过 $-CH_2-$ 相连,可以旋转,故能形成锥型、部分锥型及各种交替型构象异

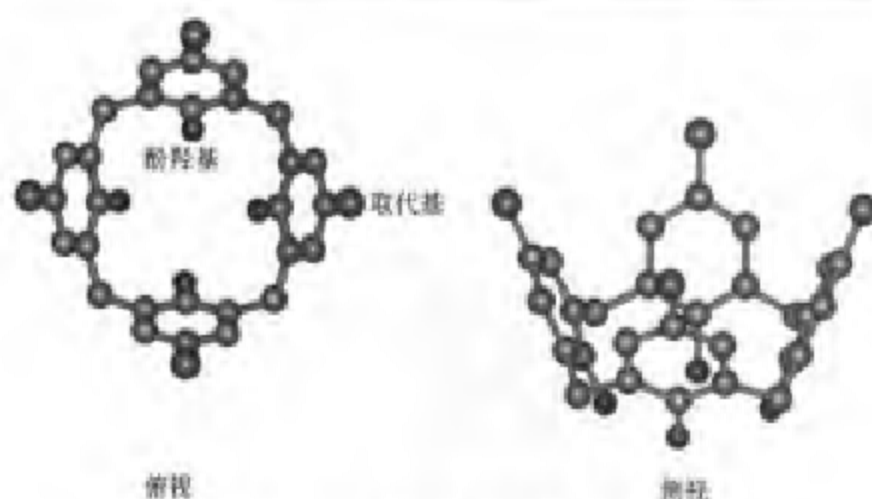


图 5-53 杯[4]芳烃的锥型构象

构体。(例如,杯[4]芳烃在晶体中多为锥型构象,显然是羟基之间形成的分子内氢键起了作用)。环越大,构象变化越复杂。在溶液中,温度、溶剂、基团空间位阻等因素也可能影响构象。用适当方法——例如将羟基换成较大的取代基——也能固定构象。杯芳烃的上下沿易于选择性修饰。这些特点使它可以作为酶模拟物发挥离子载体、分子识别和包合,酶催化等作用,可以作为“结构平台”来合成具有“预组织结构”的大量主体分子。因此被看作超分子化学中继环糊精、冠醚之后的更具发展潜力的第三代主体分子。

在杯芳烃各类衍生物中,最令人瞩目的一类是杯芳冠醚。这类分子同时含有杯芳烃和冠醚两种主体分子的亚单元,它们之间的协同作用,往往表现出与单个杯芳烃或冠醚不同的性质。例如,对某些客体更加优越的络合与识别能力。杯芳冠醚也由全氧杯芳冠醚发展为含杂原子的杯芳氮、硫、硒杂冠醚及其他结构更复杂的杯芳穴醚、杯芳球醚、杯芳双冠醚、双杯芳冠醚、三杯芳冠醚等。

5.7.3 具有分形结构的树状大分子

分形(fractal)一词是 B. B. Mandelbrot 在 1973 年提出的,意指不规则、支离破碎等。

分形几何图形从整体上看处处不规则,而在不同尺度上,图形的规则性又是相同的,即从整体到局部具有自相似或近似、统计的自相似特点。往往可以通过变换的迭代产生。由于这类现象在自然界普遍存在,因此分形几何被视为描述自然界的几何学。

例如,很多植物由于到枝、叶,甚至叶脉,都有着自相似结构。因此,可以用分形程序产生这种图形。请看图 5-54,它多么像真正的植物!



图 5-54 分形程序产生的自相似植物图案

自然界的分形不仅启发了数学家,也启发了化学家。20 世纪 70 年代末合成了树状大分子(dendrimer)。

树状大分子可以从一个所谓的“启动核心分子”的活性位点开始合成,随分枝的增加像树木一样逐步繁茂。例如,以氨作为启动核心分子,先接上第一种单体——丙烯酸甲酯作为“树干”,在树干的活性位点上再接上第二种单体——乙二胺。交替重复后两步,就能使分枝指数式发展,直到容纳不下更多的单体为止(不同的树状大分子当然有不同的启动核心分子、单体和合成路线)。最终形成一种球状分子,其内部有广阔的空间,外表面官能团密集,数目多达数百甚至数千。由于这类分子具有非常有规律的、可预测的生长模式,因此,化学家不但能操作它的内部特性,而且能操作它的外表面特性,表面的官能团既可以来自于单体,也可以是其他不同的官能团。

图 5-55 是树状大分子一例。

树状大分子的形状与球状胶束很相似,也可以具有亲油和亲水的内层和外表面。然而,胶束是由范德华力将分散的分子聚集而成,并不是一个分子,树状大分子则是由共价键结合成的一个牢固的体系。



图 5-55 树状大分子实例

树状聚合物具有独特架构和单分散结构,在基因疗法、生物模拟、新型聚合物、特种橡胶、阻燃聚合物、粘合剂等科学领域具有广泛的应用前景。例如,密西根大学生物纳米技术中心的 Baker 等人的实验证明,用树状聚合物能有效地把 DNA 分子转到基因上去。1993 年合成的树状有机金属络合物,在吸光、发光和多电子氧化还原活性等方面具有特殊的物理化学性质,在光敏试剂、发光探测和多电子转移催化等方面可能具有重要应用。

习 题

5.1 选择题

- (1) 用 VSEPR 理论判断, IF_5 的几何构型是
 (A) 三角双锥 (B) 正四棱锥 (C) 平面五边形
- (2) 共轭有机分子的哪种原子上易发生亲电基反应:
 (A) p 较大者 (B) F 较大者 (C) 任意原子
- (3) 己三烯电环化反应,在加热条件下保持什么对称性不变:
 (A) C_2 (B) m (C) m 和 C_2
- (4) 根据分子轨道对称守恒原理,乙烯加氢反应是对称性禁阻的。由此判断

- (A) 反应在热力学上必然属于吸热反应
 (B) 平衡产率必然很低
 (C) 反应活化能比较大
- (5) 分子的下列哪些性质必须用离域分子轨道来描述:
 (A) 电子能谱、电子光谱
 (B) 偶极矩、电荷密度
 (C) 键长、键能

- 5.2 原子在不同的条件下可能形成不同的键型。试以 H 为例,说明它可以形成哪些类型的键,并各举一、二实例。
- 5.3 在形成分子加合物 $F_3B \cdot NH_3$ 时,是 BF_3 还是 NH_3 的构型变化大? 为什么? B—F 键长和 N—H 键长哪一种变化大? 变长还是变短了? 为什么?
- 5.4 由下列 SHMO 行列式反推出共轭分子的骨架:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

- 5.5 三亚甲基甲基有 4 个大 π 分子轨道,按能级由高到低排列如下,中心 C 原子编号为 4。先说明:计算中心 C 原子的 π 键级时,只需要哪个或哪些大 π 分子轨道? 为什么? 然后计算中心 C 原子的 π 键级。

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

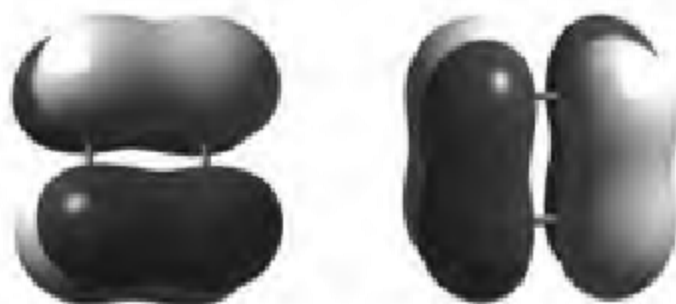
$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4$$

- 5.6 用 SHMO 法求环丙烯基 $C_3H_3\cdot$ 的离域 π 键分子轨道(注意利用对称性)并画出图形,观察轨道节面数目和分布特点;计算 C 原子的 π 电子密度、 π 键级和自由价,画出分子图。
- 5.7 对 V 形的烯丙基 $CH_2=CH-CH_2\cdot$ (注意:不要与丙烯基 $CH_3-CH=CH\cdot$ 混淆) 做 SHMO 计算,并与环丙烯基的离域 π 轨道能级进行比较,看这两种分子的能级分布各有什么特点。
- 5.8 烯丙基及其正负离子的 π 键键能顺序如何?
- 5.9 若将烯丙基 $CH_2=CH-CH_2\cdot$ 的 C 依次编号,有人说,即使不做任何理论计算,也可知烯丙基没有 $\phi = \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 - \phi_3)$ 形式的 π 型分子轨道,这是真的吗? 为

什么?

- 5.10 用 SHMO 法计算四次甲基乙烷的离域 π 键分子轨道, π 键级和自旋多重度。(1) 预测它是否可能具有顺磁性;(2) 画出所有离域 π 键分子轨道的图形,借助于分子点群特征标表,确定每一个轨道属于哪种不可约表示。
计算时注意:(1) 用什么方法展开 Hückel 行列式;(2) 求解过程中如何充分利用分子的对称性。
- 5.11 假设环丁二烯为平面四方结构, HOMO 与 LUMO 分别如下:



试判断,环丁二烯受热二聚是以内型方式(左下)还是外型方式(右下)反应:



- 5.12 下列反应是某种特殊反应的一例,计算的反应焓通常与实验结果符合得相当好。



试说明这类反应有什么特点,再查阅有关的键焓数据,估算其反应焓,与实验值 $\Delta H = -41.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比较。

- 5.13 氯代芳烃对水生生物的急性毒性与其 HOMO 关系密切。已知毒性顺序是 1,2,4-三氯苯 > 1,2,3-三氯苯 > 氯苯。如果有条件,用某种量子化学软件计算这三种化合物的 HOMO 能量。试推测:在引起中毒的过程中,电子是从氯代芳烃流向了生物体,还是相反?(应当说明,这只是作为一个简单的练习。在科研中,要得到这种结论通常需要有一系列化合物,而不能只用少数几种)。
- 5.14 8-N 法则的适用范围是什么?它在哪些情况下可能会失效?
- 5.15 VSEPR 理论的适用范围是什么?它在哪些情况下可能会失效?
- 5.16 离域分子轨道为什么可以“定域化”?什么样的分子轨道不能被定域化?
- 5.17 通过全球信息网(WWW)了解球烯包合物和树状大分子的最新研究动态。

第六章 晶体的点阵结构与 X 射线衍射法

Chapter 6 Crystal Lattices and X-ray Crystallography



人类对晶体的最初认识也许是从采集石器时发现外形规则、光彩夺目的天然矿物开始的,进而把它们作为玩物和饰物。世界各地的考古发掘表明,人类使用玉类宝石至少已有七千年的历史。我国西汉时期刘胜夫妇墓葬中的两套金缕玉衣就用了4600多玉片。唐诗宋词中更是屡屡出现“云母屏风烛影深”,“水晶帘不下,云母屏开”之类的佳句。

地球上的晶态物质比比皆是,仅矿物中就有98%是晶体。有长达1米、上吨重的水晶,也有以克拉($=0.2\text{ g}$)计的钻石;有晶莹剔透、光彩夺目的红、蓝、绿宝石,也有金属、沙土等不像是晶体的物质;有日常生活中用的糖和盐、奎宁和青霉素,也有尖端科学技术中才会遇到的镨酸铋、铈酸锂、磷酸氧钛钾……动物的骨骼、毛发中也有结晶组织。脱离了营养介质的病毒会形成结晶,例如“番茄停育症”病毒会结晶成漂亮的大块斜十二面体,若与宝石摆在一起,也许会以假乱真……

漫天飞舞的雪花也是晶体。我国西汉时期的《韩诗外传》中就写道“雪花六出”。1611年德国天文学家Kepler在一本结晶学论著《圣诞节礼物——六方形雪》中提出:为什么天上不飘落五角和七角的雪花。这一貌似简单的问题过了200年才由法国结晶学家Bravais解决。

人类经历了漫长的过程,逐步认识到晶体独特的结构和奇妙的性质,进而探索和设计出人工生长晶体的多种技术,使晶体成为人类生活尤其是现代科学技术中最重要的固体材料。

6.1 晶体的性质与结构特征

1. 均匀性

一块晶体内部各个部分的宏观性质是相同的(化学组成、密度、硬度等),称为晶体性质的均匀性。非晶体也有均匀性,但与晶体的均匀性起因不同。

下面要讲的异向性、自范性、对称性、确定的熔点、X光衍射效应是晶体特有的性质,非晶体是不具备的。

2. 异向性(各向异性)

晶体的物理性质,如电导率、热导率、膨胀系数、折射率等随方向不同而不同,称为晶体的异向性,也称各向异性。

例如,石墨在平行于层的方向上电导率高($3 \times 10^4\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 25°C),且随温度上升而减小,为半金属性导电;而在垂直于层的方向上电导率却很低($5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 25°C),且随温度上升而增大,为半导体性导电(图6-1用大小和色调不同的球区分相邻层上的C原子)。

云母薄片上的热导率各向异性;1669年巴尔托林就发现了光束通过冰

洲石的双折射现象(图 6-2),而古代的宝石工匠早就知道钻石的八面体面(111)特别难以抛光……

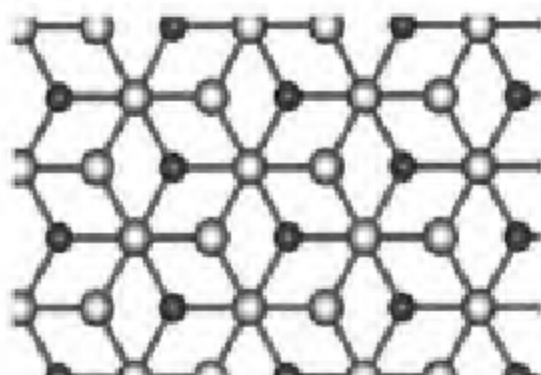


图 6-1 石墨的层状结构



图 6-2 冰洲石的双折射现象

乍一听来,异向性与均匀性似乎是自相矛盾,其实不然。异向性强调不同方向上物理性质不同,均匀性强调不同部位宏观性质相同。

3. 自范性

晶体在理想的生长环境中能自发地形成规则的凸多面体外形,满足欧拉定理: $F(\text{晶面数}) + V(\text{顶点数}) = E(\text{晶棱数}) + 2$,参见图 6-3。



图 6-3 晶体的自范性

4. 对称性

晶体的理想外形具有特定的对称性,这是内部结构对称性的反映。

5. 确定的熔点

这是由于晶体具有周期性结构,各部分都按同一方式排列。热振动破坏晶格导致晶体熔化时,各部分需要相同的温度。非晶体加热时则是逐步软化成流体,没有明确的熔点(图6-4)。

6. X射线衍射效应

晶体的周期性结构使它成为天然的三维光栅,周期与X光的波长相当,因此能够对X光产生衍射。这是晶态与非晶态最重要的区别。正是这一性质使晶体可作为X射线、电子束、核反应堆中子束的单色器,更重要的是利用X射线衍射揭开了晶体结构的奥秘。

结构决定物性。晶体具有这些独特的性质,主要是由于它们具有独特的周期性结构。下面先给出晶体和非晶体的结构示意图(图6-5)作为比较,稍后将重点讨论晶体的结构。

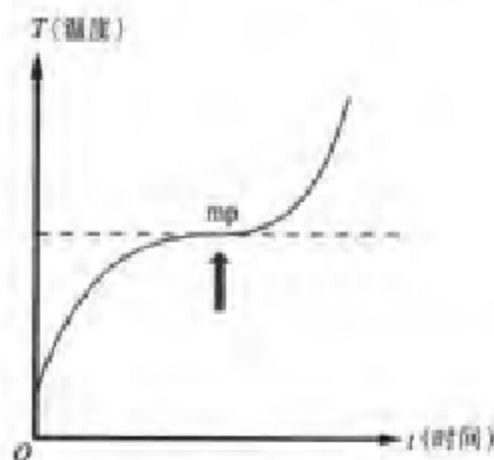


图6-4 晶体具有确定的熔点

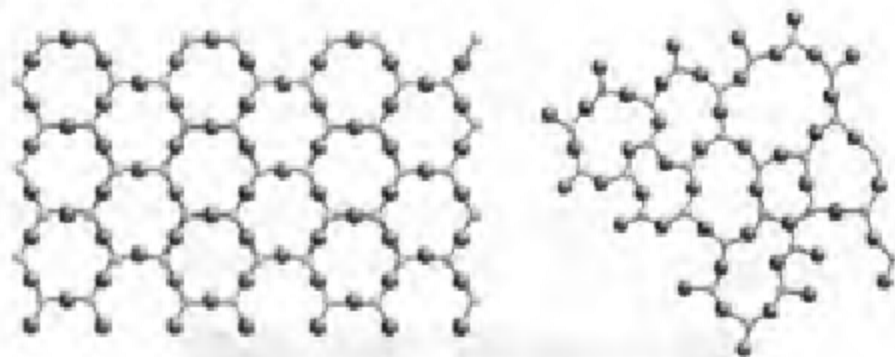


图6-5 晶体与非晶体的结构示意图

6.2 现代科技中的晶体材料

材料科学是人类文明大厦的基石,与能源、信息并列为当代技术的三大基础,对于人类生活和社会进步有着举足轻重的影响。其中,晶体材料占据着尤为重要的地位,广泛应用于信息处理、自动化、计算机、激光、通信等现代技术中。晶体不仅用途广泛,而且在物质结构研究中具有特殊的意义,因

为人类对于固态物质的理解在很大程度上是以单晶材料为基础。

硅单晶与集成电路 1958 年世界上第一块集成电路诞生。1977 年实现超大规模集成电路。现在, P4 芯片上已经集成了 4 200 万个晶体管。硅单晶为半导体工业的飞速发展立下汗马功劳。



图 6-6

半导体的后起之秀——砷化镓 电子在砷化镓单晶体中的穿流速度比在硅中大 5 倍, 是超级计算机、光信号处理和卫星直接广播接收的理想材料。

光学材料 很多光学器件需要用晶体材料制作。利用方解石的双折射现象制成偏光棱镜, 氯化钠、溴化钾等晶体的透红外性能制作各种红外分光光度计的窗口。氯化镁晶体的机械强度和抗热冲击性比较好, 可用作飞机、导弹光学系统的红外透镜, 气象卫星的红外传感器。

新型非线性光学晶体 以磷酸氧钛钾 (KTiOPO_4 , KTP) 为工作物质的蓝绿激光器可用于引发核聚变、分离铀同位素和海底导弹潜艇通信。中科院福建物质结构研究所研究制备的新型非线性光学晶体——低温相偏硼酸钡 (BBO) 和三硼酸锂 (LBO), 具有迄今最好的二阶可调非线性光学效应, 在激光技术领域有重要应用价值, 在医疗、科研乃至军事等方面具有广阔的应用前景。

激光材料 激光是 20 世纪 60 年代最重大科学成就之一, 已在许多尖端技术领域和生产中广泛应用。除红宝石和钇铝石榴石之外, 近年又发展的氟化钇锂晶体是稀土离子激光晶体的后起之秀; 金绿宝石激光输出波长在一定范围内可调, 成为热门课题。我国的钽酸钪激光晶体性能已处于世界领先地位。

1999 年诺贝尔化学奖授予 A. H. Zewail 教授, 以表彰他利用飞秒激光脉冲技术研究化学反应的开拓性工作, 这项工作使人类第一次直接从实验

上观察到化学反应微观过程。这一重大成就也有晶体的功劳:1981年发展的碰撞锁模染料激光器产生飞秒($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$)级激光脉冲。到90年代,更稳定的全固体超快掺钛蓝宝石飞秒激光器出现,使飞秒化学成为物理化学界极其重要的研究领域,大大推进了人类对化学反应微观过程的认识和控制能力。



光纤通信也需要有长期稳定工作的激光光源,GaAs,InAs,GaAs-P等半导体晶体是重要候选者。铌酸锂单晶是新型电光晶体材料,电光效应大,折射率高,用于激光技术,全息存储等领域。

红外热成像 夜视技术中的热电探测器使用热释电材料制作,但有实用价值的热释电材料不多。碲镉汞晶体是其中的佼佼者,应用前景广阔。

高能粒子探测器 BGO 即新型闪烁晶体锗酸铋(图6-7),阻挡高能射线能力强、分辨率高,特别适合于高能粒子和高能射线探测。丁肇中教授在西欧核子研究中心领导的L₃实验使用大量BGO,上海硅酸盐研究所生产的长25 cm、重5 kg的BGO晶体以分辨率最高、光衰量最低、均匀性最好等优点在国际竞争中取胜。



图6-7 BGO晶体

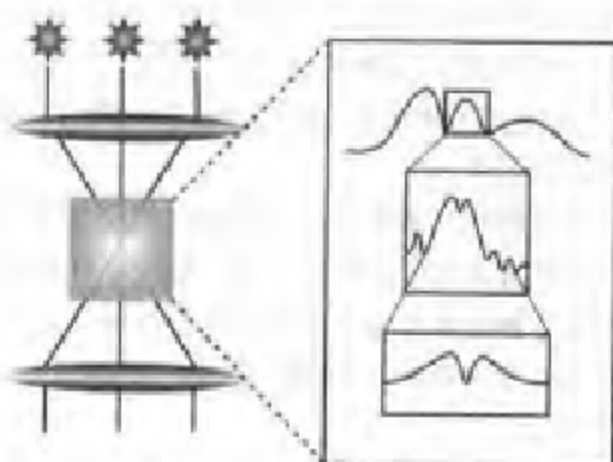


图6-8 Y晶体使光减速

利用 Y 晶体使光减速 得克萨斯 A&M 大学的物理学家 P. Hemmer 和同事们使用 3 道激光束,在含 Pr 原子的钇硅酸盐晶体中将光速降低到 $45 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这种光能存储信息,适于进行量子计算。光脉冲在减速时发生收缩,可能提供一种存储压缩信息的有效方法(图 6-8)。

蓝宝石钟 用人造蓝宝石为“心脏”的蓝宝石钟准确性超过了百万年误差,将用于射电天文学,探测遥远星系和星体,为宇宙飞船提供精确计时工具。

热中子单色器 中子也有波动性,是研究凝聚态物质不可缺少的工具。为此需要将反应堆中引出的中子束单色化。单晶对于中子束是有效的单色器(图 6-9)。

超导材料 20 世纪 80 年代发现的以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 为代表的氧化物超导体(图 6-10)和以 C_{60} 为代表的球烯,都震动了科学界。1991 年以来又发现球烯与 K, Rb, Cs 等形成的离子化合物具有超导性,使人们对分子超导体的前景充满希望。

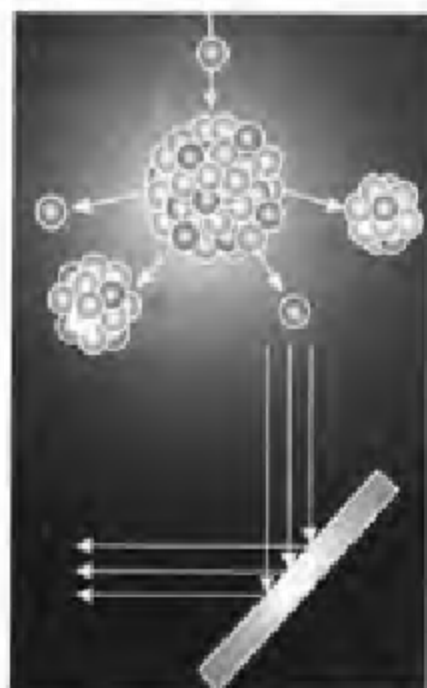


图 6-9 单晶是有效的中子束单色器

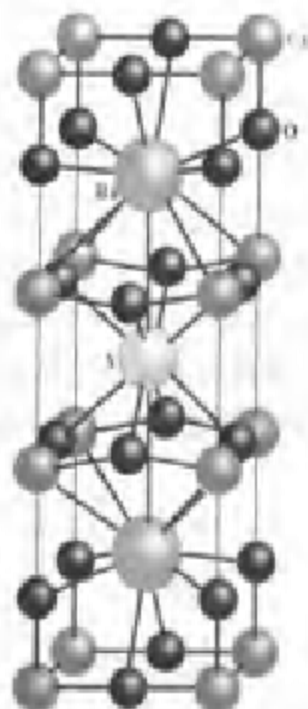


图 6-10 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 氧化物超导体的结构

金刚石钻头 金刚石在现代钻探业中已成为真正的“钻石”。装在碳化钨卡头中的金刚石钻头使钻进速度快了 3 倍,且使用寿命更长。据美国 20 世纪 80 年代末估计,采用这种钻头后每年将节约几亿美元。

高强度材料 铝化镍中 Ni 与 Al 的穿插使这种合金有很高的强度,在高温下也不减弱,抗腐蚀能力也很强。铝化镍使能源系统可在高温下工作,从而得到更高的效率。

核废料处理 钙锶钛矿与钙钛矿都是极难溶的材料。澳大利亚 A. E. Ringwood 提出,让核废料中的放射性原子置换钙锶钛矿中的锶和钙钛矿中的钙,再烧结成陶瓷材料,这也许能长久地封存核废料。

6.3 晶体的周期性结构与点阵

6.3.1 结构基元与点阵

晶体的周期性结构使得我们可以把它抽象成“点阵”来研究。首先确定晶体中重复出现的最小单元,作为结构基元。各个结构基元相互之间不但化学内容完全相同,而且它们所处的环境也必须完全相同。每个结构基元可以用一个数学上的点来代表,称为点阵点或结点。于是,整个晶体就被抽象成了一组点,称为点阵。

尽管实际晶体的大小有限,但从微观角度来看,原子数目仍然极多,而且处于内部的原子数目远远多于表面。所以,不妨将晶体看作无限重复的周期性结构。相应地,点阵也就包含无穷多的点阵点了。

结构基元与点阵点 让我们以几种简单的周期性结构为例,说明如何从周期性结构中辨认结构基元(图 6-11 用方框标出),进而画出点阵。应当说明,将结构基元抽象为点阵点以后,点阵点放在何处是任意的,但所有点阵点的放置必须采用同一标准。

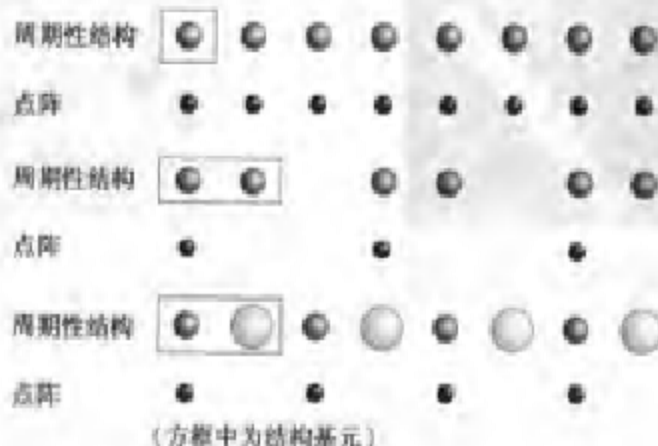


图 6-11 一维周期性结构中的结构基元

可见,并非每个原子或化学单元都能被看作结构基元。

在此基础上,让我们进一步讨论一些更实际也稍微复杂的问题,并将周期性结构扩展到二维和三维。

一维周期性结构与直线点阵 实例:硒的螺旋链和伸展聚乙烯链(图 6-12)

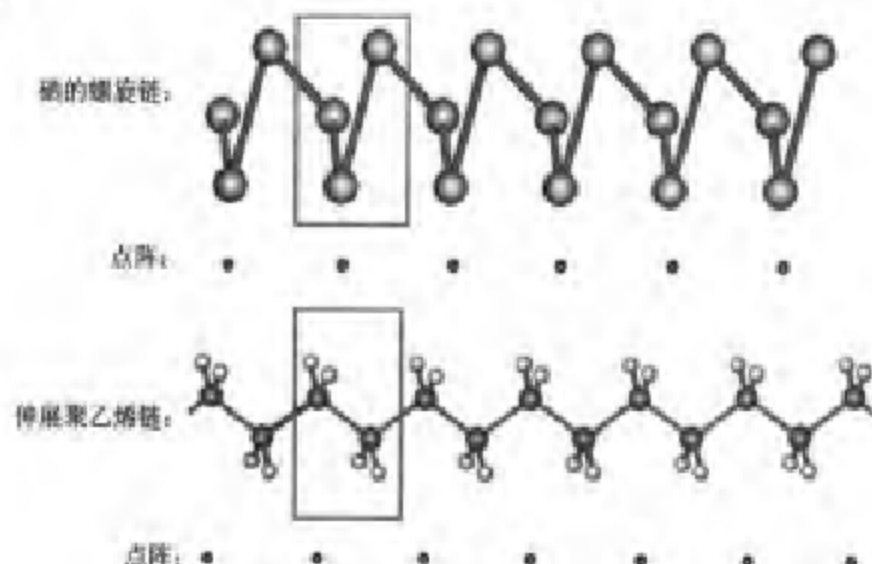


图 6-12 硒螺旋链和伸展聚乙烯链的点阵

二维周期性结构与平面点阵 实例:Cu 晶体的一种密置层(111)

图 6-13 每个原子就是一个结构基元,对应一个点阵点(图 6-14 中的平行四边形是一个所谓的平面正当格子)。

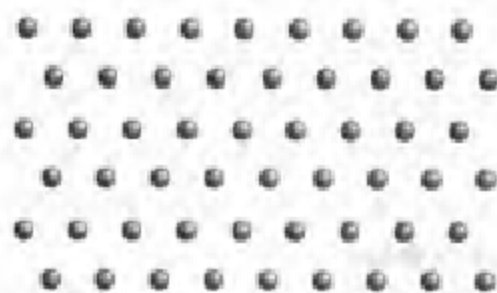


图 6-13 Cu 晶体的(111)晶面



图 6-14 由 Cu 晶体的(111)晶面抽象出的点阵

实例:石墨层

图 6-15 左图是石墨晶体的一层,图 6-15 右图中的小黑点是抽象出的平面点阵(为了比较二者的关系,暂时将平面点阵放在了石墨层上)。

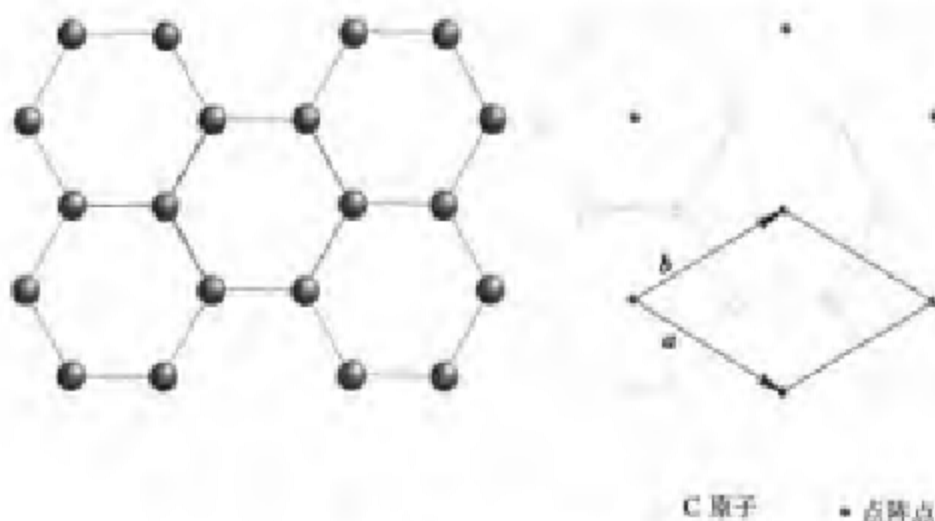


图 6-15 石墨层及其点阵

为什么不能将每个 C 原子都抽象成点阵点呢?这就必须从点阵的数学定义来理解了。

不难想像,若将所有结构基元沿某一方向平移到相邻或不相邻的另一个结构基元位置上,晶体不会有任何变化(当然是假设不考虑表面原子),或者说可以复原。相应地,若将所有点阵点沿此方向平移到相邻或不相邻的另一个点阵点位置上,点阵也不应当发生任何变化。现在,可以从数学角度给出点阵的定义:

按连接其中任意两点的矢量将所有的点平移而能复原的一组无限多个点。

假设石墨层上每个 C 原子都抽象成点阵点,得到的是如图 6-16 所示的一组无限多个点,但这并不是点阵!试选择一个矢量 \mathbf{a} ,将所有“点阵点”沿此方向平移,请看能够复原吗?

实例:NaCl(100)晶面[图 6-17(a)]。矩形框中是一个结构基元,可抽象为一个点阵点。安放点阵点的位置是任意的,但必须保持一致。这样就得到了点阵[图 6-17(b)]。

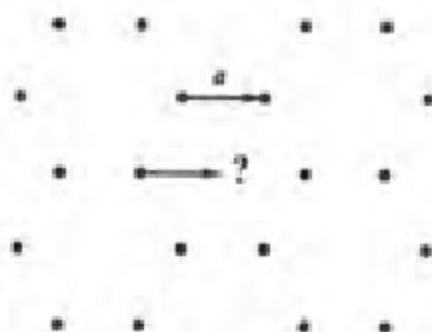


图 6-16 石墨层点阵的错误抽取法

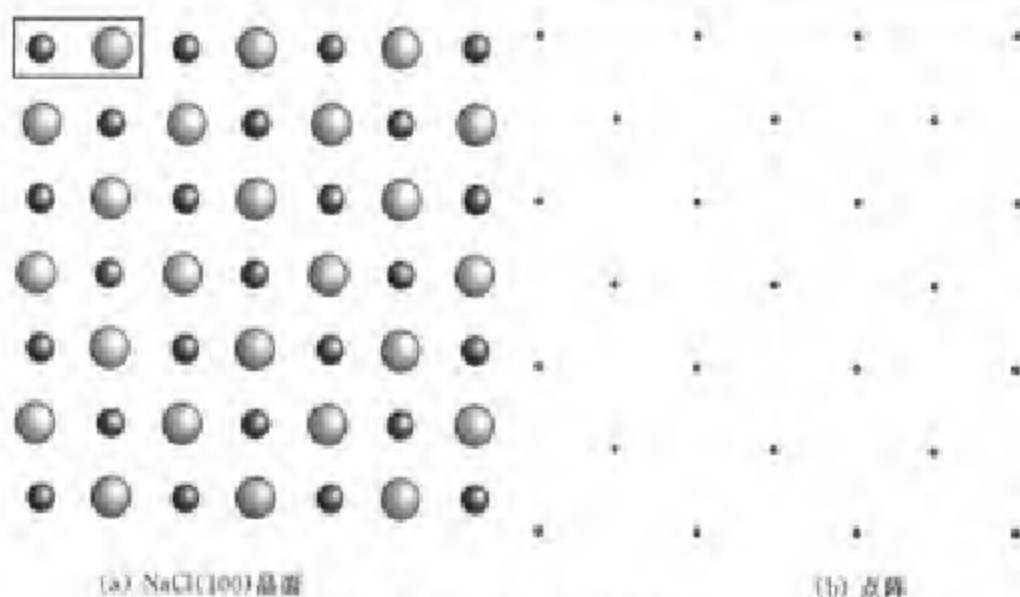


图 6-17 NaCl(100)晶面及其点阵

三维周期性结构与空间点阵 图 6-18 是一些金属单质的晶体结构，依次叫做立方面心、立方体心和立方简单。其中，属于立方面心的金属有 Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au 等；属于立方体心的金属有 Li, Na, K, Cr, Mo, W 等；属于立方简单的金属很少。

如何将这些金属的晶体结构抽象成点阵呢？

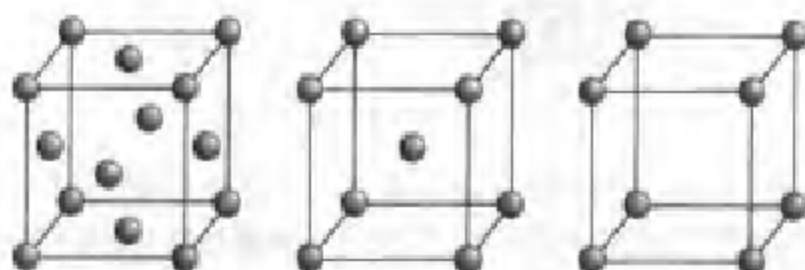


图 6-18 立方面心、立方体心和立方简单金属单质(每一个原子对应一个点阵点)

这里的每一个原子就是一个结构基元，从而都可以被抽象成一个点阵点。所以，点阵看上去与晶体结构一样，只是概念上有所不同。

CsCl 型晶体中两种原子或离子 A, B 是不同，不能都被抽象为点阵点。否则，得到的将是错误的立方体心点阵。立方体心点阵虽然不会违反点阵的数学定义，却不是 CsCl 型晶体的点阵！若把立方体心点阵放回到该晶体中，则如图 6-19 所示的平移操作将把 A 与 B 位置互换，而不能使晶体结构复原。