

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第一章 量子力学基础 .....	1
1.1 量子概念的提出 .....	1
1.1.1 光的波动性与黑体辐射 .....	1
1.1.2 量子概念的提出 .....	2
1.2 辐射的粒子性 .....	4
1.2.1 光电效应 .....	4
1.2.2 康普顿(Compton)效应 .....	4
1.2.3 辐射的波粒二象性 .....	5
1.3 关于原子结构的早期理论 .....	6
1.3.1 电子的确定 .....	6
1.3.2 汤姆森(Thomson)的原子模型 .....	6
1.3.3 原子核的发现 .....	6
1.3.4 卢瑟福(Rutherford)的原子模型 .....	6
1.3.5 原子结构的玻尔(Bohr)理论 .....	7
1.4 物质的波动性 .....	9
1.4.1 德布洛意(de Broglie)假设 .....	9
1.4.2 微观粒子的波动性 .....	9
1.5 微观粒子状态的描述 .....	10
1.5.1 微观粒子的状态 .....	10
1.5.2 波函数的统计解释 .....	11
1.5.3 波函数的标准化条件 .....	11
1.5.4 态迭加原理 .....	12
1.6 不确定(测不准)原理 .....	12
1.6.1 平面波迭加成波包 .....	12
1.6.2 坐标和动量的不确定关系 .....	13
1.6.3 能量和时间的不确定关系 .....	14
1.7 薛定谔(Schrödinger)方程 .....	15
1.7.1 Schrödinger 方程的得来线索 .....	15
1.7.2 定态 Schrödinger 方程 .....	16
1.8 在势箱中运动的粒子 .....	17
1.8.1 Schrödinger 方程的求解 .....	17
1.8.2 解的讨论 .....	19
1.9 算符和力学量 .....	20
1.9.1 算符的一般概念 .....	20
1.9.2 线性算符和厄密(Hermite)算符 .....	21
1.9.3 本征值方程 .....	21
1.9.4 算符和力学量的关系 .....	21
1.9.5 Hermite 算符的两个性质 .....	22
1.9.6 力学量的平均值 .....	23
1.9.7 对易算符及其力学量 .....	23
1.10 氢原子 Schrödinger 方程的解 .....	24
1.10.1 原子的玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似 .....	24
1.10.2 分离变量 .....	25
1.10.3 $\Phi(\varphi)$ 方程的解 .....	25

1.10.4	$\theta(\theta)$ 方程的解	26
1.10.5	$R(r)$ 方程的解	27
1.11	关于氢原子解的讨论	30
1.11.1	波函数 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}$ , $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数	30
1.11.2	塞曼(Zeeman)效应	32
1.11.3	氢原子的维里(virial)定理	33
1.12	氢原子的电子分布图	33
1.12.1	径向分布图	33
1.12.2	角度分布图	34
1.12.3	空间分布图	35
1.13	电子自旋和角动量耦合	36
1.13.1	电子自旋	36
1.13.2	角动量耦合	38
	习题	39

# 第一章 量子力学基础

## 1.1 量子概念的提出

人们生活在宏观世界中，对微观世界的认识往往总是下意识地照搬在宏观世界中所积累的知识和经验。但每当人们试图用经典物理学来描述微观粒子（泛指原子、分子、原子核电子等实物微粒）的运动规律时，总会得到与实验有明显矛盾的结论。最明显的例子，是把通常的电动力学用于电子绕原子核作经典轨道运动的原子模型(Rutherford 原子模型)。当电子作这种运动的时候，它和带电粒子的任何加速运动一样，总会不断地辐射电磁波。由于这种辐射，电子便会不断地丧失能量，最终落入原子核中，故按经典电动力学理论，原子将是不稳定的，但这显然与事实完全不符，理论和实验之间如此深刻的矛盾，表明要建立一种适用于描述微观粒子运动规律的理论，需要根本改变基本的物理概念和定律。这显然不是一件容易的事。

让我们先从光的本性说起。

### 1.1.1 光的波动性与黑体辐射

光具有波动性，光的干涉、衍射和偏振现象以及光的电磁理论从实验和理论两方面充分肯定了光的波动性。显示光的波动性的典型实验之一是双缝衍射实验，如图 1.1 所示。图中  $A$  和  $B$  是垂直于纸面的屏， $A$  屏上有两条平行狭缝  $S_1$  和  $S_2$ ，缝间距为  $d$ ，且  $d \ll D$ ，同一光源  $S$  发出的光经双缝在  $B$  屏上产生衍射图样。以  $E_1$  和  $E_2$  分别表示经狭缝  $S_1$  和  $S_2$  到达  $P$  点的光波振动，则

$$E_1 = E_0 \cos \omega t$$

$$E_2 = E_0 \cos(\omega t + \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta)$$

式中  $\frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta$  为  $E_1$  和  $E_2$  的位相差，其中用到了一个近似，即在  $d \ll D$  时，光程差近似等于  $d \sin \theta$ 。在  $P$  点的光波振动是

$$E = E_1 + E_2 = 2E_0 \cos(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta) \cos(\omega t + \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta)$$

因而光在  $P$  点的强度是

$$I = 4I_0 \cos^2(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \theta) \quad (1-1)$$

式中  $I_0 = E_0^2$  是光经一个狭缝到达  $P$  点的强度，由上式可知，当  $P$  点位置满足关系式

$$\sin \theta = n\lambda/d, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1-2)$$

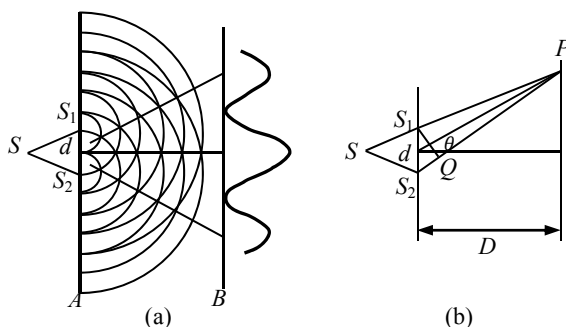


图1.1 光的双缝衍射

时，其光的强度最大  $I=4I_0$ ，当  $P$  点满足

$$\sin\theta=(2n+1)\lambda/2d, n=0,1,2,\dots \quad (1-3)$$

时，其光的强度为零。

虽然光的波动性有大量的实验事实和光的电磁理论的支持，但本世纪初所发现的黑体辐射、光电效应等现象却揭示了只把光看作波动的严重局限性。

黑体辐射问题所研究的是辐射与周围物体处于平衡状态时的能量按波长（或频率）的分布，所有物体都发射出热辐射，这种辐射是一定波长范围内的电磁波，对于外来的辐射，物体有反射和吸收的作用。如果一个物体能全部吸收投射其上的辐射而无反射，这种物体就称为绝对黑体，简称黑体。一个空腔可近似地看作黑体，当空腔与内部的辐射处于平衡时，腔壁单位面积所发射出的辐射能量和它所吸收的辐射能量相等，实验得出的平衡时辐射能量密度按波长分布的曲线，其形状和位置只与黑体的绝对温度有关，而与黑体的形状及组成的物质无关，许多物理学家曾试图用经典物理学来解释这种能量分布的规律，推导与实验符合的能量分布公式，但都未获得成功。

1896 年，维恩(Wien)根据能谱实验数据，并由热力学关系和一些假设提出如下能量分布的经验公式

$$\rho(\nu,T)d\nu=c_1\nu^3e^{-c_2\nu/T}d\nu \quad (1-4)$$

式中  $c_1$  和  $c_2$  为常数， $\nu$  为频率， $T$  为绝对温度。(1-4)式只在高频下才与实验相符合。

1900年，瑞利(Rayleigh)在金斯(Jeans)的帮助下，根据经典电动力学推导出空腔的单位体积内辐射频率在  $\nu$  到  $\nu+d\nu$  之间的振动方式数目是  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu$ ，每种振动方式总是包括两种能量项：动能项和势能项，因此按照经典统计的能量均分定理，每一振动方式的能量是  $kT$ ，由此得到黑体辐射能量分布的公式为

$$\rho(\nu,T)d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}kTd\nu \quad (1-5)$$

式中  $c$  是光速， $k$  是玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数。(1-5)式只在低频下与实验符合。而且由上式计算总能量密度，即对所有频率积分，由于高频的贡献，其结果是发散的，这在历史上称为紫外灾难(ultraviolet catastrophe)。这样，经典理论在解释黑体辐射现象上遇到了严重困难，这些困难是由普朗克(Planck)在1900年提出“量子”的概念后才得到解决的。

### 1.1.2 量子概念的提出

Planck 把黑体看作是由带电的谐振子所组成，并假定这些谐振子的能量不能连续变化，而只能量子化地取一些分立值，即振子的能量只能取

$$E_n=n\epsilon_0 \quad (1-6)$$

式中  $\epsilon_0$  为最小能量， $n$  为正整数，由经典统计理论，振子能量为  $E_n=n\epsilon_0$  的几率与  $e^{-n\epsilon_0/kT}$  成正比，于是振子的平均能量是

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-n\epsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon_0/kT}} = \frac{\epsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\epsilon_0/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\epsilon_0/kT}} \quad (1-7)$$

令  $x=e^{-\epsilon_0/kT}$ ，利用展开式

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, |x|<1$$

则(1-7)式的分母为  $(1-e^{-\epsilon_0/kT})^{-1}$ 。再令  $y=\epsilon_0/kT$ ，利用公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-ny} = -\frac{d}{dy} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-ny} = -\frac{d}{dy} \frac{1}{1-e^{-y}} = \frac{e^{-y}}{(1-e^{-y})^2}$$

得(1-7)式的分子为  $\frac{\epsilon_0 e^{-n\epsilon_0/kT}}{(1-e^{-n\epsilon_0/kT})^2}$ , 所以

$$\bar{E} = \frac{\epsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT}}{(1-e^{-\epsilon_0/kT})^2} (1-e^{-\epsilon_0/kT}) = \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1}$$

$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$  再将这个平均能量乘以空腔单位体积内频率  $\nu$  到  $\nu+d\nu$  之间的振动数目  $\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$ , 得到黑体辐射能量分布公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1} d\nu \quad (1-9)$$

此式与 Wien 由热力学得出公式(1-4)比较, 可以看出  $\epsilon_0$  必须与振子的固有频率  $\nu$  成正比

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-10)$$

$h$  是 Planck 常数,

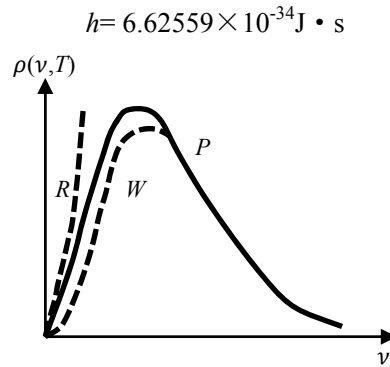


图1.2黑体辐射的能量分布曲线

(R 是 Rayleigh-Jeans 线, P 是 Planck 线和实验曲线, W 是 Wien 线)

将(1-10)式代入(1-9)式中, 得 Planck 的辐射公式

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (1-11)$$

公式(1-11)与实验符合得很好, 见图 1.2

当频率很高时, 即  $h\nu/kT \gg 1$ , 则(1-11)式分母中的 1 可以略去, 于是得到

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h \nu^2}{c^3} e^{-h\nu/kT} d\nu$$

这就是 Wien 公式(1-4).

当频率很低时, 即  $h\nu/kT \ll 1$ , 可利用展开式

$$e^{-h\nu/kT} = 1 + h\nu/kT + \dots$$

取前两项, (1-11)式变为

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

这就是 Rayleigh-Jeans 公式(1-5).

Planck 能量量子化的假设如此成功地解释了黑体辐射现象, 使人们不得不来重新探讨辐射的本性, 尽管辐射的波动本性为一系列实验事实所证实, 例如前面讨论的光(辐射)的双缝衍射实验, 但是按照 Planck 的假设, 在辐射过程中所发射和吸收的能量单位却是量子化的能量子  $h\nu$ . 那么可否设想能量子  $h\nu$  具有粒子

的某些性质呢？这一问题留待下一节讨论。

## 1.2 辐射的粒子性

首先肯定光除了波动性之外还有粒子性的是爱因斯坦(Einstein)。他认为电磁辐射不仅在发射和吸收时以能量为  $h\nu$  的粒子形式出现，而且以这种形式在空间以速度  $c$  运动。这种粒子叫做光量子或光子，用这个观点，Einstein 成功地解释了光电效应。

### 1.2.1 光电效应

光电效应是当光照射到金属上时，有电子从金属表面逸出。这种电子称为光电子。实验表明，只有当光的频率大于某一阈值时，才有光电子发射出来；如果光的频率低于这个阈值，则无论光的强度多大、照射时间多长，都没有光电子产生，光的频率越高，光电子的能量就越大，光的强度只影响光电子的数目，而与光电子的能量无关，光电效应的这些规律是经典理论所无法解释的。按照光的电磁理论，光的能量只决定于光的强度而与光的频率无关。

按照 Einstein 的光子学说，当光照射到金属表面时，能量为  $h\nu$  的光子被电子所吸收，电子把这能量的一部分用作它脱出金属表面所消耗的功  $W_0$ （称为脱出功），另一部分就是电子离开金属后的动能  $\frac{1}{2}\mu v^2$ ，

即

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = h\nu - W_0 \quad (1-12)$$

如果电子所吸收的光子能量  $h\nu$  小于  $W_0$ ，则电子不能脱出金属表面，因而没有光电子产生。光的频率决定光子的能量，光的强度只决定光子的数目，光子多，产生的光电子也多。这样，经典理论所不能解释的光电效应就得到了圆满的说明。

光子不但具有能量，而且具有动量。按照相对论关系式，以速度  $v$  运动的粒子，其能量为

$$E = \mu_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

式中  $\mu_0$  为粒子的静止质量，对于光子， $v=c$ 。光子的能量总是有限的，所以由上式得到光子的静止质量为零，由相对论中能量和动量的关系式

$$E^2 = \mu_0^2 c^4 + c^2 P^2$$

可得到光子的能量  $E$  和动量  $P$  的关系是  $E=cP$ ，由光子的能量

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

可得到光子的动量为

$$P = h/\lambda \quad (1-14)$$

按照 Einstein 的光子学说，光是一束以光速  $c$  行进的光子流，光的强度取决于单位体积内的光子数目，即取决于光子的密度，空间中某点的光子密度  $\rho$  为

$$\rho = dN/dv \quad (1-15)$$

式中  $dN$  为体积元  $dv$  内的光子数目。

### 1.2.2 康普顿(Compton)效应

Compton 效应的发现，进一步证实了光具有粒子性。实验发现，高频率的 X 射线被轻元素中的电子散射后，波长随散射角的增加而增大，按照经典电动力学，电磁波被散射后波长不应改变，如果把这个过程看作是光子与电子的碰撞过程，则可圆满解释 Compton 效应。

Compton 效应如图 1.3 所示，其中  $h\nu$  和  $h\nu'$ ，分别表示光子在碰撞前后的能量，由此得光子碰撞前的动

量为  $h/\lambda = \frac{h}{c/v} = \frac{hv}{c}$ ，碰撞后的动量为  $\frac{hv'}{c}$ ，电子碰撞前静止，碰撞后速度为  $v$ ，若电子的静止质量为  $\mu$ ，则根据相对论，电子碰撞后的动能为

$$E = \frac{\mu_0 c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - \mu c^2$$

动量为

$$P = \frac{\mu v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$$

由于碰撞前后能量守恒、动量的  $x$  和  $y$  分量分别守恒，因而有

$$\left. \begin{aligned} hv &= hv' + E_c && (\text{能量守恒}) \\ \frac{hv}{c} &= \frac{hv'}{c} \cos \theta + P_c \cos \theta' && (\text{动量的 } x \text{ 分量守恒}) \\ 0 &= \frac{hv'}{c} \sin \theta + P_c \sin \theta' && (\text{动量的 } y \text{ 分量守恒}) \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

由此方程组可解出

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = \frac{2h}{\mu c} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

式中  $\lambda' = \frac{c}{v'}$ ， $\lambda = \frac{c}{v}$ 。上式由 Compton 首先提出，由 Compton 和吴有训用实验证实，这样，用光的微粒性就解释了 Compton 效应。

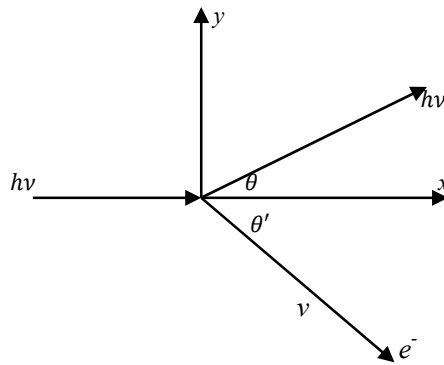


图 1.3 Compton 效应

### 1.2.3 辐射的波粒二象性

Planck 和 Einstein 理论揭示出光的微粒性，并用这一理论可以定量地解释光电效应和 Compton 效应，而经典的波动理论却无法说明这些现象，但是对另外一些现象，例如光的干涉和衍射，可用波动理论定量地解释之，而微粒理论则无能为力。由此可以得出结论：辐射（包括光）具有微粒和波动的双重性质，这种性质称为波粒二象性。

究竟辐射表现其波动性还是粒子性，这要由实验类型来决定，如果辐射与物质相互作用，并在物质中引起可测量到的变化（例如引起电子的发射），辐射往往显示其粒子性；如果辐射与物质相互作用，并使辐射在空间的分布发生可测量到的变化（例如狭缝衍射），而并未在物质中引起可测量到的变化，辐射往往显示其波动性。

关系式(1-13)和(1-14)把辐射的两重性质——波动性和粒子性——联系了起来，式中的能量和动量是描述其粒子性的，而波长和频率是描述其波动性的。由这两个关系式还可以看出 Planck 常数  $h$  在微观现象中所占的重要地位，能量和动量的量子化是通过  $h$  这个小量而表现出来的，在宏观现象中， $h$  这一小量的作用实在微不足道，以至于能量和动量的量子化完全可以忽略，把这些量视为连续变化是足够精确的，因此，凡是  $h$  在其中起重要作用的现象都可称为量子现象，相应地应该用量子理论来处理，若用经典理论处理则会导致



荒谬的结论。

## 1.3 关于原子结构的早期理论

### 1.3.1 电子的确定

电子作为一个粒子的概念应追溯到法拉第(Faraday)的电解电池实验. 他发现电极上电解出的物质质量与通过电池的电量成正比, 而且当不同的电池串联时, 各电池析出的产物都有相等的当量数. Faraday 由这些实验所得出的结论是: 相等当量的物质(如 1 克氢, 8 克氧, 118 克银)含有相等的电量. 1891 年, 斯托尼(Stoney)提出用“电子”这一名称来表示电量的单位, 在 1897 年前后, J.J.Thomson 用阴极射线管的实验, 由射线在电场和磁场中的偏转, 测定了电子的电荷和质量比约为  $H^+$  的电荷和质量比的  $\frac{1}{1840}$ , 从而得到电子质量约为氢原子质量的  $\frac{1}{1840}$ . 在 1909 年, 密利肯(R.A.Millikan)采用油滴实验, 由运动着的带有电子的油滴所经受的重力, 电场力和空气阻力之间的关系, 测定了电子电荷  $e$ , 从而最后证实了电子是一个带有负电荷的粒子.

现在采用的电子电荷和质量精确值是

$$e=1.6201 \times 10^{-19} \text{C}$$
$$\mu=9.1091 \times 10^{-28} \text{g}$$

### 1.3.2 汤姆森(Thomson)的原子模型

因为原子的质量为  $10^{-22}$ — $10^{-24}$ g, 比电子的质量大 3-5 个数量级, 所以电子对原子质量的贡献很小. 而且, 原子是电中性的, 这一事实表明, 原子中存在着中和电子的正电荷. 另外, 由动力学理论可估计出原子的半径约为  $10^{-8}$ cm. 在对原子有了这些认识的基础上, Thomson 提出了一种原子模型. 他认为原子的质量和正电荷像“胶冻”一样均匀充满原子占据的空间, 而电子则大致均匀地嵌在胶冻中. Thomson 的原子模型曾被称作为“胶冻”模型或“葡萄干面包”(currant bun)模型. 这一模型并没有延续很长时间, 因为时隔不久新的实验表明这种模型并不正确.

### 1.3.3 原子核的发现

1911 年, Rutherford 和他的学生盖革(Geiger)用带有两个正电荷的  $\alpha$  粒子流轰击重金属箔时, 在所有的角度都发现有经散射后的  $\alpha$  粒子, 少数  $\alpha$  粒子的散射角为  $180^\circ$  (与入射方向相反). 相应的计算表明, 若按 Thomson 原子模型,  $\alpha$  粒子的散射角不应大于  $90^\circ$ , 对这一实验结果的唯一解释是原子的质量和正电荷集中分布在一个粒子上(即原子核上), 原子核的半径约为  $10^{-12}$ cm, 而运动着的电子则充满半径约为  $10^{-8}$ cm 的原子空间.

### 1.3.4 卢瑟福(Rutherford)的原子模型

根据  $\alpha$  粒子散射实验, Rutherford 提出了一个原子模型. 他认为原子是一个微小的太阳系, 电子绕原子核的运动相似于行星绕太阳的轨道运动.

在这一原子模型下, 原子序数为  $Z$  的原子, 其原子核与一个电子间的静电势能为

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

式中  $r$  为核与电子的距离，一个电子所受到的核的静电引力为

$$F = -\frac{dV}{dr} = -\frac{d}{dr}\left(-\frac{Ze^2}{r}\right) = -\frac{Ze^2}{r^2}$$

这个力应作为电子绕核作圆周运动（速度为  $v$ ）的向心力（假定核固定不动）

$$\frac{\mu v^2}{r} = -\frac{Ze^2}{r^2}$$

由此得电子的动能为

$$T = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{Ze^2}{2r} = -\frac{1}{2}V \quad (1-19)$$

总能量为

$$E = T + V = \frac{1}{2}V = -T \quad (1-20)$$

可见电子的总能量为负值，这是因为选取了  $r=\infty$  的点作为能量零点。关系式(1-19)或(1-20)称为 virial 定理(virial 源自拉丁文 vires，原意是“力”)，即总能量为平均总势能的  $\frac{1}{2}$  或平均总动能的负值，这里的 virial 定理虽然是用经典理论得到的，但可以证明，在量子力学中 virial 定理也成立，并适用于所有原子和平衡构型下的分子体系。

### 1.3.5 原子结构的玻尔(Bohr)理论

一百多年以前，人们就发现了关于原子光谱的现象和规律，如原子光谱是分立的谱线，谱线的频率只能为某些特定数值等。

在光谱实验中，常常先测定波长  $\lambda$ ，并由下式

$$\nu = c/\lambda \quad (1-21)$$

计算频率  $\nu$ 。实际上光谱的数据一般比光速  $c$  的实验数据精确，因此为了避免不甚精确的大数  $c$  出现在光谱数据中，在光谱学中常以波数  $\tilde{\nu}$  为单位， $\tilde{\nu}$  的定义是

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1} \quad (1-22)$$

可见  $\tilde{\nu}$  是单位长度(cm)中波的数目。

里德堡(Rydberg)在对氢原子光谱的研究中发现，其所有谱线都可由下式得到

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad (1-23)$$

$$n_1 = 1, 2, 3, \dots; n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

式中  $R$  为 Rydberg 常数，其精确值为

$$R = 1.0967758 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} = 13.5979 \text{ eV} \quad (1-24)$$

用 Rutherford 原子模型无法解释原子光谱的分立谱线，而且正像本章的开头所指出的，按经典理论 Rutherford 模型是不能稳定存在的，为了解决理论和实验之间的这些矛盾，1913 年，Bohr 提出两点假设：

1) 定态规则

原子中的电子不可能沿着经典理论所允许的每一个轨道运动，而只能沿着其中一组特殊的轨道运动，沿着这一组特殊轨道运动的电子既不吸收也不发出辐射，即电子处于稳定状态（定态）。定态的条件是：电子作圆周运动的角动量  $M$  满足

$$M = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-25)$$

显然每一个定态有一个确定的能量点。

## 2) 频率规则

当电子由能量为  $E_n$  的定态跃迁到能量为  $E_m$  的定态时，就会吸收或发射频率为

$$\nu = \frac{|E_m - E_n|}{h} \quad (1-26)$$

的光子。

根据 Bohr 提出的电子轨道角动量的量子化条件

$$M = \mu v r = n \frac{h}{2\pi}$$

得到电子的速度

$$v = n \frac{h}{2\pi \mu r} \quad (1-27)$$

式中  $\mu$  为电子的质量， $r$  为轨道半径。对于氢原子中的电子，其静电引力为向心力，即

$$-\frac{\mu v^2}{r} = -\frac{e^2}{r} \quad (1-28)$$

由以上两式得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2} \quad (1-29)$$

由(1-20)、(1-18)和(1-29)式得氢原子的电子总能量为

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} \quad (1-30)$$

对  $n=1$  的第一个轨道的半径可用(1-29)式计算为

$$r = 0.52917 \times 10^{-9} \text{cm} \equiv a_0 \quad (1-31)$$

式中： $a_0$  为 Bohr 半径，在原子单位中用作为长度单位。

当电子由能量为  $E_1$  的  $n_1$  轨道跃迁到能量为  $E_2$  的  $n_2$  轨道，电子吸收的光子频率为

$$\nu = \tilde{\nu} c = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

利用(1-30)式，得

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-32)$$

上式与(1-23)式比较，得 Rydberg 常数

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^2} = 1.09737 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

与(1-24)式精确的  $R$  值比较，这里计算的  $R$  值略大，这由于我们采用了核固定近似，精确计算应采用电子和氢核的折合质量

$$\mu_r = \frac{\mu m_H}{\mu + m_H} \quad (1-33)$$

代替电子质量  $\mu$ ，从而得到

$$R = 1.09737 \times 10^5 \times \frac{1836.1}{1837.1} = 1.09677 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$$

可见计算值与  $R$  的精确值  $1.0967758 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  定量一致，这是 Bohr 理论的一大成就，但 Bohr 理论仅能计算氢原子谱线的频率，而不能计算出其谱线强度。更严重的是，当把 Bohr 理论应用到多电子原子时，其计算结果与实验完全不符。后来，Bohr 理论虽经萨摩菲尔德(Sommerfeld)改进而能解释含有一个价电子的一些原子的光谱，但是仍然不能解释含有多个价电子的原子光谱，这说明 Bohr 理论有很大的局限性。

## 1.4 物质的波动性

### 1.4.1 德布洛意(de Broglie)假设

Bohr 理论所遇到的困难促使人们进一步探索微观粒子的本性及其运动规律. 1924 年, de Broglie 在光具有波粒二象性的启示下, 提出微观粒子也具有波粒二象性的假说. 他认为 19 世纪对光的研究重视了其波动性而忽略了其粒子性, 而对于物质的研究则可能发生了相反的情况, 即过分重视了其粒子性而忽略了其波动性. 因此他提出微观粒子也具有波动性的假说. 对于光子, 其波长和动量的关系为  $P=h/\lambda$ , de Broglie 由此推论出实物微粒的动量和波长也满足同样的关系式, 因为相同的相对论运动方程不仅适用于光子, 也同样适用于静止质量不等于零的微观粒子.

按照 de Broglie 的假设, 粒子的能量  $E$  和动量  $P$  与波的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  之间的关系, 正像光子和光波的关系一样,

$$E=h\nu \quad (1-34)$$

$$P=h/\lambda \quad (1-35)$$

两个关系式称为 de Broglie 公式.

### 1.4.2 微观粒子的波动性

如果存在物质波, 即如果 de Broglie 的假定是正确的话, 应该能观察到电子的波动性, 下面我们来估算一下这种电子波的波长. 设电子被  $V$  伏的电势差加速, 则电子的动能

$$E=P^2/2\mu=eV$$

由(1-35)式得

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2\mu eV}}=\frac{12.26}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1-36)$$

计算中用到了

$$1\text{eV}=1.6021\times 10^{-19}\text{J} \quad (1-37)$$

$$1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$$

由(1-36)式可知, 若用 150 V 的电势差加速电子, 则电子的波长约为  $1\text{\AA}$ , 与 X 射线的波长具有相同的数量级, 由前面关于衍射的讨论可知, 只有波程差与波长具有同数量级时, 才有可能观察到衍射现象, 这就要求仪器的某些线度与波长同数量级. 由此可以理解为什么电子的衍射现象(即波动性)长期未被察觉的原因.

得到电子波长的数量级之后即可设计电子衍射实验. 1927 年, 戴维森(Davisson)和革夫(Germer)把电子束垂直入射到镍单晶上, 观察散射电子束的强度与散射角之间的关系. 实验发现, 散射电子束的强度随散射角而改变, 当散射角取某些值时, 强度有最大值. 这现象与 X 射线的衍射现象相同, 由适用于晶体 X 射线衍射的 Bragg 方程所计算出来的电子波长与 de Broglie 公式的结果相一致, 这充分说明了电子确实具有波动性, 因而 de Broglie 假说是正确的.

如果一束高能电子射线穿过气体, 同样可以得到电子衍射图样, 在这种情况下, 气体分子中的每个原子都是电子的散射中心, 原子间的相对位置就决定了衍射环的半径, 由此可确定气体分子中原子的相对位置. 虽然气体中电子衍射图样的数学分析比较复杂, 但电子衍射已经成为确定分子几何构型的重要手段.

不仅电子具有波动性, 在适当的实验条件下, 其它粒子(如氢原子、中子等)射线也可以观察到衍射现象, 这说明 de Broglie 关系是普遍适用的, 所有的微观粒子都具有波动性.

不受任何力场作用的粒子称为自由粒子, 自由粒子的能量核动量都是常量. 由 de Broglie 关系可知, 与自由粒子相联系的波, 它的波长和频率都不变, 因此是平面波. 频率为  $\nu$ , 波长为  $\lambda$ , 沿  $x$  方向传播的平面波可用下式表示

$$\Psi = A \cos[2\pi(x/\lambda - vt)] \quad (1-38)$$

将 de Broglie 关系式(1-34)和(1-35)代入上式得

$$\Psi = A \cos[2\pi(xP - Et)/h] \quad (1-39)$$

将上式写成复数形式，即得到描述自由粒子的平面波

$$\Psi = A e^{i2\pi(xP - Et)/h} \quad (1-40)$$

这种波称为 de Broglie 波，在量子力学中描述自由粒子的平面波通常用复数形式(1-40)式表示。

## 1.5 微观粒子状态的描述

经典力学对一个宏观粒子的状态进行描述时，可以采用该粒子在一个给定时刻的坐标值和速度值，有了这些初始值后，通过运动方程，就能完全确定该粒子在以后所有时刻的行为。例如一个质量为  $m$  的宏观粒子，在  $x$  方向上运动的初始坐标为  $x_0$ ，初始速度为  $v_0$ ，并在  $x$  方向受一恒力  $f$  的作用，为描述这一宏观粒子的状态，可对其 Newton 方程

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

积分两次，并利用初始坐标和速度，从而解出

$$x(t) = \frac{1}{2} \frac{f}{m} t^2 + v_0 t + x_0$$

$$v(t) = \frac{f}{m} t + v_0$$

由上式即可确定该宏观粒子任一时刻的行为。这样的描述方式，用来描述量子力学中的微观粒子在原则上是不可能的，因为采用这种描述方式的前提是，被描述的粒子要有确定的轨道  $x(t)$  和速度  $v(t)$ 。

### 1.5.1 微观粒子的状态

如果对一个微观粒子的坐标相继进行多次测量，每次间隔的时间为  $\Delta t$ 。这些测量结果，一般说来，并不位于一条光滑的曲线上，而且测量得愈精确，这些结果会变得愈不连续愈不规则，这说明微观粒子并不存在运动轨道，只有在极为粗糙地测量粒子坐标的情况下，例如，在 Wilson 云室中根据蒸汽凝成的液滴确定电子坐标的情形下，才会得到一条光滑的轨道，如果保持测量的精确度，缩短测量的时间间隔  $\Delta t$ ，那么一系列相继测量结果虽然都会落到某一很小的空间范围内，但其分布却毫无规则，根本不位于任何光滑曲线上，特别是  $\Delta t$  趋于零时，相继测量的结果并不趋于分布在同一直线上，这表明微观粒子并不具有经典意义下的速度。既然微观粒子没有轨道和经典意义下的速度，就不能采用经典方法描述微观粒子的状态。

而且在测量中总要用到仪器，仪器通常是宏观物体。用仪器测量微观粒子的过程实际上是微观粒子与仪器的相互作用过程，因此测量本身势必要影响微观粒子的状态。原则上不可能使这种影响变得任意小，否则将意味着被测量本身具有一个和测量无关的定值，由于测量的这种性质，使得多次测量的结果只能确定微观粒子处在各种可能状态的几率，而量子力学也只能在这种统计的意义上描述微观粒子的状态。

在上一节中我们讨论了自由粒子，因为自由粒子不受任何力场作用，所以它的能量和动量都是常量，由 de Broglie 关系可知，其频率和波长也都是常量，从而得到了描述自由粒子状态的平面波(1-39)式。如果粒子受到随时间和位置变化的力场作用，它的动量和能量不再是常量，这时粒子的状态就不能用平面波来描述，而必须用一个复杂的波来描述，这个波通常可用一个实变量的复函数来表示，这个复函数称为波函数，即在一般情况下，总是用波函数来描述微观粒子的状态。

### 1.5.2 波函数的统计解释

如前所述，量子力学只能在统计的意义上描述微观粒子的状态，因而表征这些状态的波函数应该具有统计解释。

对于光，按照光的波动理论，光的强度应该与光波的振幅平方成正比，若把平面光波

$$\Psi = A \cos[2\pi(x/\lambda - \nu t)]$$

写成复数形式

$$\Psi = A e^{i2\pi(x/\lambda - \nu t)}$$

则光的强度  $I$  与振幅的关系为

$$I = k_1 A^2 = k_1 |\Psi|^2$$

按照 Einstein 的光子说，光的强度与光子的密度  $\rho$  成正比

$$I = k_2 \rho$$

合并以上两式，得

$$\rho = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2$$

式中  $k_1, k_2$  为比例常数，若  $dN$  为体积元  $dv$  内光子数目，则

$$\rho = \frac{dN}{dv} = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2$$

$$dN = \frac{k_1}{k_2} |\Psi|^2 dv \quad (1-41)$$

$$N = \frac{k_1}{k_2} \int |\Psi|^2 dv \quad (1-42)$$

由上两式相除，得

$$\frac{dN/N}{dv} = \frac{|\Psi|^2}{\int |\Psi|^2 dv} \quad (1-43)$$

上式可写为

$$\frac{dN}{N} = \frac{|\Psi|^2 dv}{\int |\Psi|^2 dv} \quad (1-44)$$

上式是由光子的波粒二象性得到的，微观粒子也具有波粒二象性，所以任何微观粒子都应满足上式，只是式中的  $\Psi$  不再是光波而是波函数罢了。上式右边分母的积分总要等于一个具体的数值，因此上式表示在  $dv$

体积元附近的单位体积中发现粒子的几率  $\frac{dN/N}{dv}$ （即几率密度）与波函数绝对值的平方

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (1-45)$$

成正比。

由于粒子必定要在空间中的某一点出现，所以粒子在空间各点出现的几率总和等于 1，因而粒子在空间各点出现的几率只决定于波函数在空间各点的相对强度，而不决定于其绝对强度的大小，如果把波函数在空间各点的振幅同时加大一倍，并不影响粒子在空间各点的几率，或者说将波函数乘上一个常数后，所描述的粒子状态并不改变，因此，对于粒子的某一状态，总可以找到一个适当的波函数  $\Psi$ ，而使(1-44)式的分母

$$\int |\Psi|^2 dv = \int \Psi^* \Psi dv = 1 \quad (1-46)$$

于是(1-44)式表示  $|\Psi|^2$  为发现粒子的几率密度，这就是  $|\Psi|^2$  的物理意义，对波函数的这种统计解释是玻恩(Born)于 1926 年首先提出的。

### 1.5.3 波函数的标准化条件

既然  $|\Psi|^2$  代表几率密度，因此(1-46)式就表示在整个空间发现粒子的几率等于 1。满足(1-46)式的  $\Psi$  称为归一化的波函数。按照波函数的统计解释，除了波函数的归一化条件外，波函数还应满足下列三个标准化条件：

(1)  $\Psi$  必须是单值的, 因为  $|\Psi|^2$  表示几率密度, 在某一时刻, 空间某点的几率密度必须是一个确定的值, 因而要求  $\Psi$  是单值函数,

(2)  $\Psi$  必须是平方可积的. (1-46)式可知, 这个条件是显然的.

(3)在所研究的区域内, 要求  $\Psi$  及其一阶偏导数连续, 以后我们将会看到, 如这一条件不满足, 则确定微观粒子运动规律的薛定谔(Schrödinger)方程将失去意义.

这就是说, 并不是任何一个函数都可以作为波函数来描述微观粒子的状态, 只有满足以上标准化条件的才能作为波函数.

以后我们将会看到, 波函数一经确定, 则微观粒子的任一力学量的平均值都可用波函数计算出来, 这就在统计的意义上完全描述了微观粒子的状态.

#### 1.5.4 态迭加原理

波函数对微观粒子状态的统计描述是微观粒子波粒二象性的表现之一, 波粒二象性还通过量子力学中的态迭加原理表现出来.

在经典物理学中, 波动过程遵从迭加原理; 两个可能的波动过程  $\Phi_1$  和  $\Phi_2$  线性迭加的结果  $a\Phi_1+b\Phi_2$  也是一个可能的波动过程. 实际上光学中的惠更斯(Huygens)原理就是这样一个原理, 它告诉我们: 在空间任意一点  $P$  的光波强度, 可以由前一时刻波前上所有各点传播出的光波在  $P$  点迭加起来而得到. 利用这一原理可以解释波的干涉、衍射现象.

微观粒子也具有波动性, 因此相应地有一个量子力学中的态迭加原理: 如果  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  都是体系的可能状态, 那么它们的线性迭加

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_n\Psi_n \quad (1-47)$$

也是这个体系的一个可能状态, 其中  $c_1, c_2, \dots, c_n$  为复系数. 态迭加原理告诉我们, 体系的某种状态可表示为其它状态的迭加, 因而作为描述其状态的波函数的形式也不是唯一的.

### 1.6 不确定 (测不准) 原理

不确定原理(uncertainty principle), 也称为测不准原理, (indeterminacy principle), 是量子力学中的一个基本原理.

#### 1.6.1 平面波迭加成波包

在上节中我们曾提到: 微观粒子分布的几率密度与波函数绝对值的平方  $|\Psi|^2$  成正比. 这就是说, 如果  $|\Psi|^2$  在空间某个区域有较大的值, 则粒子很可能在那个区域出现. 假定在某一时刻 (例如  $t=0$ ), 对在一维空间运动的粒子的坐标进行测量, 发现粒子定域在  $-x_0$  和  $x_0$  之间, 那么描述粒子的波函数的绝对值在这个区域就较大, 即粒子的波函数  $\Psi(x)$  应该是一个定域波 (波包), 如图 1.4(a)所示.

按照态迭加原理,  $\Psi(x)$  可表示为一系列可能存在的状态的迭加, 可将图 1.4(a)所示的定域波用  $t=0$  时的平面波(1-38)式迭加起来

$$\Psi(x) = c_1(\lambda_1)\Psi_1(x) + c_2(\lambda_2)\Psi_2(x) + \dots \quad (1-48)$$

其中

$$\Psi_1(x) = A_1 \cos(2\pi x/\lambda_1)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 \cos(2\pi x/\lambda_2) \quad (1-49)$$

为简化讨论, 假设只有两个平面波参与迭加, 并设(1-48)式的  $c_1(\lambda_1)=c_2(\lambda_2)=1$ , (1-49)式的  $A_1=A_2=A$ , 则(1-43)式变为

$$\Psi(x) = A \cos(2\pi x/\lambda_1) + A \cos(2\pi x/\lambda_2) \quad (1-50)$$

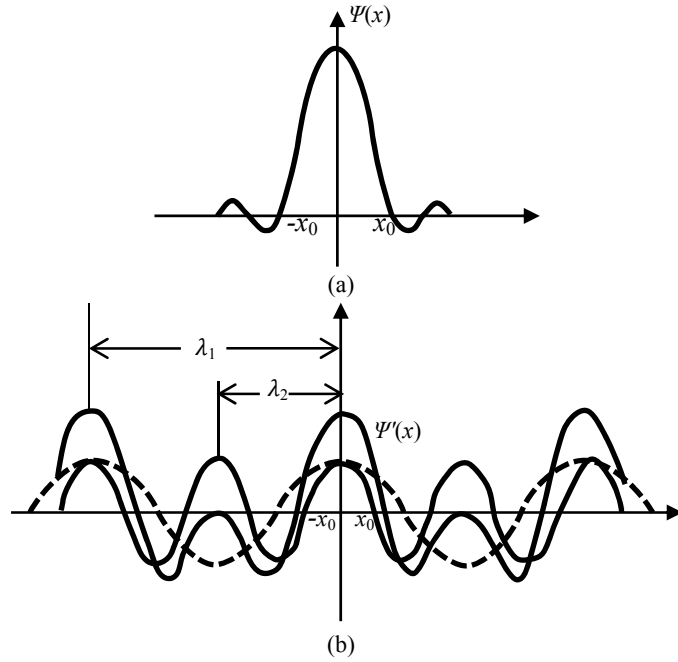


图 1.4 定域波和平面波的迭加

为使两个平面波迭加的合成波  $\Psi'(x)$  能接近定域波  $\Psi(x)$ ，应适当选取  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$ 。一种合理的选择方式是在  $\pm x_0$  处使二者相等，即

$$\Psi'(\pm x_0) = \Psi(\pm x_0) = 0 \quad (1-51)$$

将上式代入到(1-50)式中，得

$$\Psi'(\pm x_0) = A \cos(2\pi x_0 / \lambda_1) + A \cos(2\pi x_0 / \lambda_2) = 0$$

上式表明两个平面波的位相差为  $\pi$  的奇数倍，令  $\lambda_1 > \lambda_2$ ，得

$$\begin{aligned} \frac{x_0}{\lambda_2} - \frac{x_0}{\lambda_1} &= \frac{n}{2}, \quad n=1,3,5,\dots \\ x_0 \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) &= \frac{n}{2}, \quad n=1,3,5,\dots \end{aligned} \quad (1-52)$$

图 1.4(b)示出了这两个平面波迭加的合成波  $\Psi'(x)$ ，显然仅取两个平面波不能迭加成精确的定域波  $\Psi(x)$  [见图 1.4(a)]，实际上应该取无限多个平面波（波长  $\lambda$  的范围为  $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ ）迭加起来，于是(1-48)式的求和就变成相应的傅里叶(Fourier)积分，迭加的结果就是精确的  $\Psi(x)$ 。

### 1.6.2 坐标和动量的不确定关系

假定定域波的绝对值平方  $|\Psi(x)|^2$  仅在区域  $[-x_0, x_0]$  内不为零，即粒子完全定域在  $-x_0$  到  $x_0$  之间，则粒子坐标的不确定量为

$$\Delta x = 2x_0 \quad (1-53)$$

由于波长  $\lambda$  的范围为  $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$ ，因此波长的不确定量为  $\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ 。波长的倒数定义为波数  $\tilde{\nu}$ ，即

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda \quad (1-54)$$

由此得波数的不确定量为

$$\Delta \tilde{\nu} = 1/\lambda_2 - 1/\lambda_1 \quad (1-55)$$

将(1-53)式和(1-55)式代入到(1-52)式，得

$$\Delta x \Delta \tilde{\nu} = n, \quad n=1,3,5,\dots \quad (1-56)$$

由 de Broglie 关系式  $P = h/\lambda = h\tilde{\nu}$ ，得动量的不确定量为

$$\Delta P = \Delta \tilde{\nu} h \quad (1-57)$$

由(1-56)式和(1-57)式得

$$\Delta x \Delta P = nh, \quad n=1,3,5,\dots$$

显然

$$\Delta x \Delta P \geq h \quad (1-58)$$



这就是不确定原理。这一原理是由海森堡(Heisenberg)首先提出的。

在这里有两点需要强调：第一，(1-58)式是在一维运动粒子的情况下得到的，对于三维运动的粒子，即对于一般的情况，不确定关系式为

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta P_x &\geq h \\ \Delta x \Delta P_y &\geq h \\ \Delta x \Delta P_z &\geq h \end{aligned} \right\} \quad (1-59)$$

上式的左边分别表示坐标和动量的不确定量的三个分量。第二，在不同的教科书中，不确定关系式(1-58)右边的常数不尽相同，这原因是(1-58)式与 $\Delta x$ 和 $\Delta P$ 的定义有关。如果把 $\Delta x$ 和 $\Delta P$ 都定义为均方根偏差，则(1-58)

式右边将是 $\frac{1}{2}\hbar$ 而不是 $h$ ，因此不确定关系式(1-58)只能看成是给出了 $\Delta x \Delta P$ 的量级，而不是一个精确的最小的极限。

不确定原理表明，微观粒子的坐标和动量不能同时准确地测定；在测定它的位置（或动量）时，必然会扰动它，因此就改变了它的动量（或位置）。倘若微观粒子的动量能被精确地确定( $\Delta P=0$ )，于是它的波长 $\lambda (=h/P)$ 也就被精确地确定，按不确定关系式(1-58)，它的位置就完全不能确定( $\Delta x=\infty$ )，这时描述它的波函数就是一种空间无界的波，倘若微观粒子的位置能被精确地确定( $\Delta x=0$ )，则它的动量就完全不能确定( $\Delta P=\infty$ )，所以波函数是具有各种波长（即 $\Delta \lambda=\infty$ ）的波的迭加，这些波在粒子所在点产生加强性的干涉，而在此点以外的任何地方都产生消毁性的干涉。

不确定原理同样也适用于宏观粒子，只不过宏观粒子的位置和速度的不确定量都不起任何实际作用，例如粒子的质量 $m=10^{-6}\text{g}$ ，假设测定它重心的位置准确到 $\Delta x=10^{-8}\text{cm}$ （这已经相当精确了），这时它的速度的不确定量为

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = 6.6 \times 10^{-13} \text{cm/s}$$

这个不确定量远在测量精度以外，它并不影响粒子速度的确定，完全可以认为粒子的速度取确定值 $v(t)$ ，而 $v(t)$ 与粒子的坐标 $x(t)$ 有如下关系

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad (1-60)$$

因为 $v(t)$ 在任一时刻都有确定值，因此 $x(t)$ 是时间 $t$ 的连续可微函数，即 $x(t)$ 是一条光滑的曲线——宏观粒子的运动轨道。

原子的直径大约是 $10^{-8}\text{cm}$ 的量级，原子中电子的运动主要定域在这个范围内，即电子坐标的不确定量 $\Delta x=10^{-8}\text{cm}$ ，电子的质量 $m=9 \times 10^{-29}\text{g}$ ，电子速度的不确定量为

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = 7.3 \times 10^9 \text{cm/s}$$

即原子中电子的速度 $v(t)$ 已完全不能确定，由(1-60)式可知， $x(t)$ 不是一条光滑曲线，这说明电子不具有经典意义下的轨道。

### 1.6.3 能量和时间的不确定关系

以上我们讨论了微观粒子在某一时刻（即 $t=0$ ）的坐标和动量的不确定关系，下面我们讨论能量和时间的不确定关系。一般描述一维运动的粒子的波函数是坐标 $x$ 和时间 $t$ 的函数 $\Psi(x,t)$ 。假定在空间的一个确定点（例如 $x=0$ ）来检测粒子，粒子在该点的波函数为 $\Psi(0,t) \equiv \Psi(t)$ 。若粒子仅在 $-t_0$ 到 $t_0$ 的时间间隔 $\Delta t=(2t_0)$ 内出现，按波函数的统计解释， $\Psi(t)$ 只在 $\Delta t$ 内不为零，在其余时间（包括在 $-t_0$ 和 $t_0$ 两个时刻）均为零。仿照不确定关系式(1-58)的推导过程，可将 $\Psi(t)$ 表示为 $x=0$ 点的平面波(1-38)式的迭加，同样仅取 $v_1$ 和 $v_2$ 两个平面波，得

$$\Psi = A \cos(2\pi v_1 t) + A \cos(2\pi v_2 t)$$

由  $t=\pm t$ . 时  $\Psi(t)=0$ , 得

$$\Psi(\pm t_0)=A\cos(2\pi\nu_1 t_0)+A\cos(2\pi\nu_2 t_0)=0$$

令  $\nu_1 > \nu_2$ , 由上式得

$$\begin{aligned} 2\pi\nu_1 t_0 &= 2\pi\nu_2 t_0 + n\pi, \quad n=1,3,5,\dots \\ \Delta\nu &= \nu_1 - \nu_2 = \frac{n}{2t_0} = \frac{n}{\Delta t}, \quad n=1,3,5,\dots \end{aligned}$$

容易看出  $\Delta\nu\Delta t \geq 1$ , 因为  $E=h\nu$ , 所以

$$\Delta E\Delta t \geq h \quad (1-61)$$

这就是粒子的能量和处在该能级寿命之间的不确定关系。这一关系表明, 要精确测定粒子在某一状态的能量 (即  $\Delta E=0$ ), 则粒子必须长时间处于这一状态 (即  $\Delta t=\infty$ ), 这与 Bohr 的定态概念相一致; 在稳定状态下 ( $\Delta t=\infty$ ) 能级是分立的 ( $\Delta E=0$ ). 反之, 若体系处在不稳定的状态 (如正在离解中的分子), 其寿命  $\Delta t$  比较短, 则能量就不能精确测定 ( $\Delta E \geq h/\Delta t$ ), 所得到的光谱将是弥散的较宽的谱线.

## 1.7 薛定谔 (Schrödinger) 方程

### 1.7.1 Schrödinger 方程的得来线索

在 1.5 节中我们曾说明, 对于微观粒子的状态, 是用一个含有坐标和时间的函数——波函数  $\Psi(r,t)$ ——来描述的. 得到了粒子的波函数也就在统计的意义上确定了粒子的状态, 因此, 确定粒子的波函数就成为一个非常关键的问题. 在经典力学中, 描述质点运动状态的坐标  $\mathbf{r}(t)$  是通过解牛顿(Newton)方程得到的. 与此相仿, 在量子力学中, 波函数  $\Psi(r, t)$  也要通过解一个方程才能得到, 这个方程就是本节所要讨论的 Schrödinger 方程. Schrödinger 方程是量子力学基础方程, 它的解已被证实与实验结果相符, 但是如果不引入非经典的假定, 该方程不能从任何经典力学方程推导出来, 为了能使初学者易于接受 Schrödinger 方程, 探讨一下它的具体形式是有益的.

描述一维运动的自由粒子的 de Broglie 波

$$\Psi = Ae^{i2\pi(xp-Et)/h} \quad (1-40)$$

是该粒子的波函数. 若该粒子在三维空间运动, 其相应的波函数是

$$\Psi(\mathbf{r},t) = Ae^{i\frac{1}{h}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}-Et)} \quad (1-62)$$

其中

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = xp_x + yp_y + zp_z$$

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

下面考察  $\Psi(\mathbf{r},t)$  所应满足的方程, 因为

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(\mathbf{r},t)$$

即

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = E \Psi(\mathbf{r},t) \quad (1-63)$$

而且

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar} p_x^2 \Psi(\mathbf{r},t)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial y^2} = -\frac{1}{\hbar} p_y^2 \Psi(\mathbf{r},t)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial z^2} = -\frac{1}{\hbar} p_z^2 \Psi(\mathbf{r},t)$$

把上面三式相加, 得

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r},t) \equiv \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(\mathbf{r},t)$$

即

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t)=-\frac{p^2}{2m}\Psi(\mathbf{r},t) \quad (1-64)$$

式中  $m$  为自由粒子的质量. 因自由粒子不受任何力场作用, 故它的能量就是它的动能:

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

容易看出, (1-63)式和(1-64)式的右端相等, 故

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) \quad (1-65)$$

这就是自由粒子的波函数  $\Psi(\mathbf{r},t)$  所满足的方程, 上式实际上就是自由粒子的 Schrödinger 方程.

(1-64)式可以变为

$$p^2\Psi=-\hbar^2\nabla^2\Psi$$

或写为

$$(\mathbf{P}\cdot\mathbf{P})\Psi=[(-i\hbar\nabla)(-i\hbar\nabla)]\Psi \quad (1-66)$$

其中

$$\nabla\equiv\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i}+\frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j}+\frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k} \quad (1-67)$$

(1-66)式表明, 动量  $\mathbf{P}$  对应于一个运算符号  $-i\hbar\nabla$ ,  $\mathbf{P}$  的分量也分别对应于  $-i\hbar\nabla$  的分量, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &\rightarrow -i\hbar\nabla \\ P_x &\rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \quad P_y \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \quad P_z \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (1-68)$$

由(1-63)式可知, 能量  $E$  对应于一个运算符号  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ , 即

$$E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (1-68)$$

在量子力学中, 以上这些运算符号统称为算符 (或算子, 英文为 operator, 本书用白斜体字母上加“^”号表示算符). 由于存在(1-68)式和(1-69)式的对应关系, 所以  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$  称为能量算符,  $-i\hbar\nabla$  称为动量算符,  $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$  称为动量的  $x$  分量算符, ....

自由粒子的能量为

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

将  $E$  和  $\mathbf{P}$  用对应的算符代替并作用在  $\Psi$  上, 得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi$$

显然上式就是自由粒子的 Schrödinger 方程(1-65). 对于在某一势场中运动的粒子, 也可以仿照这种方法得到其 Schrödinger 方程, 设粒子在势场中的势能为  $V(\mathbf{r})$ , 则粒子的总能量为

$$E=\frac{p^2}{2m}+V(\mathbf{r})$$

将  $E$ ,  $\mathbf{P}$  和坐标  $\mathbf{r}$  用对应的算符代替 (坐标  $\mathbf{r}$  对应的算符  $\hat{\mathbf{r}}$  就是  $\mathbf{r}$  本身) 并作用在波函数  $\Psi$  上, 得

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})]\Psi \quad (1-70)$$

这就是具有势能  $V(\mathbf{r})$  的粒子的 Schrödinger 方程, 其中  $m$  是粒子的质量. Schrödinger 方程有明确的物理意义: 它描述了粒子的运动规律. Schrödinger 方程的正确性由它的解与实验结果相一致而得到证实.

## 1.7.2 定态 Schrödinger 方程

(1-70)式右端的算符为哈密顿(Hamilton)算符  $\hat{H}$ , 即

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1-71)$$

由(1-70)式知,  $\hat{H}$ 与能量算符  $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 相对应, 本书的 Hamilton 算符即是能量算符.

本书所处理的体系是电子、原子和分子, 这些粒子的势能通常与时间  $t$  无关, 即  $V(\mathbf{r})$ 不含时间, 在这种情况下, Schrödinger 方程可用分离变量法简化, 令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \cdot f(t)$$

则 Schrödinger 方程(1-70)变为 
$$i\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}f(t)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})f(t)$$

将上式除以  $\psi(\mathbf{r}) \cdot f(t)$ , 得 
$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$$

上式左边不含有  $\mathbf{r}$ , 右边不含有  $t$ , 因而只能等于一个共同的常数 (即不含  $t$  也不含  $\mathbf{r}$ ), 令其为  $E$ , 则

$$\frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = E \quad (1-72)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = E \quad (1-73)$$

由(1-72)式可解出

$$f(t) = Ae^{-iEt/\hbar} \quad (1-74)$$

其中  $A$  为积分常数. 这样我们就得到了  $V(\mathbf{r})$ 不含  $t$  时的波函数

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar} \quad (1-75)$$

上式已把常数  $A$  并到  $\psi(\mathbf{r})$  中.

利用尤拉(Euler)公式

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x \quad (1-76)$$

可将(1-75)式含时间的指数因子展开  $e^{-iEt/\hbar} = \cos(Et/\hbar) \pm i \sin(Et/\hbar)$

正弦和余弦函数都是周期函数, 这两个函数的角频率为

$$\omega = E/\hbar$$

得

$$E = \omega\hbar = 2\pi\nu\hbar/2\pi = h\nu$$

常数  $E$  就是粒子处在  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  态时的能量. 具有(1-75)式形式的波函数所描述的状态称为定态, 在定态中几率密度  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$  与时间无关, 能量  $E$  也与时间无关.

$$(1-73) \text{式可以写为} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-77)$$

或

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1-78)$$

以上两式都称为定态 Schrödinger 方程, 也简称为 Schrödinger 方程,  $\psi(\mathbf{r})$  也称为波函数, 因为知道  $\psi(\mathbf{r})$  后, 由(1-75)式就可确定  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . 以后我们所要处理的体系的势能大都与时间无关, 都可归结为求解方程(1-77)或(1-78)以得到能量  $E$  和波函数  $\psi(\mathbf{r})$ . 下节我们将讨论一个具体例子.

## 1.8 在势箱中运动的粒子

### 1.8.1 Schrödinger 方程的求解

本节我们来讨论一个微观粒子的运动规律, 以便阐明简单体系的 Schrödinger 方程的求解问题. 设粒子被束缚在边长为  $a, b, c$  的长方箱中, 且势能  $V$  在箱内等于零. 由于粒子被束缚在箱内, 所以在箱外  $V = \infty$ . 取这个箱的一个顶点为坐标原点  $a, b, c$  三条棱分别与  $x, y, z$  轴重合, 该粒子的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\psi = E\psi \quad (1-79)$$

其中 $\psi$ 是粒子的波函数，即 $\psi=\psi(x,y,z)$ 。

因在箱外  $V=\infty$ ，所以方程(1-79)只有零解 $\psi=0$ 。在箱内  $V=0$ ，方程(1-79)变为

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

即

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}=0 \quad (1-80)$$

可采用分离变量法解此方程，令

$$\psi(x,y,z)=\psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \quad (1-81)$$

代入方程(1-80)得

$$\psi_2\psi_3\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\psi_1\psi_3\frac{d^2\psi_2}{dy^2}+\psi_1\psi_2\frac{d^2\psi_3}{dz^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_1\psi_2\psi_3=0$$

上式除以 $\psi_1\psi_2\psi_3$ 并移项得

$$-\frac{1}{\psi_1}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}-\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}-\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_3}{dz^2}=\frac{2mE}{\hbar^2}$$

上式左边只是  $x$  的函数，右边只是  $y$  和  $z$  的函数，故两边只能等于同一个常数，令这个常数为 $\frac{2mE_1}{\hbar^2}$ ，则得

$$-\frac{1}{\psi_1}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}=\frac{2mE_1}{\hbar^2} \quad (1-82)$$

$$\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}+\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_3}{dz^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}=\frac{2mE_1}{\hbar^2} \quad (1-83)$$

将(1-83)式整理为

$$-\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}-\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_3}{dz^2}+\frac{2m(E-E_1)}{\hbar^2}$$

令上式两边同等于 $\frac{2mE_2}{\hbar^2}$ ，则上式分离为

$$-\frac{1}{\psi_2}\frac{d^2\psi_2}{dy^2}=\frac{2mE_2}{\hbar^2} \quad (1-84)$$

$$-\frac{1}{\psi_3}\frac{d^2\psi_3}{dz^2}=\frac{2mE_3}{\hbar^2} \quad (1-85)$$

其中  $E_3=E-E_1-E_2$  即

$$E=E_1+E_2+E_3 \quad (1-86)$$

这样，我们已将方程(1-80)分解成了三个常微分方程(1-82)，(1-84)和(1-85)。

方程(1-82)经整理后变为

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+\frac{2mE_1}{\hbar^2}\psi_1=0 \quad (1-87)$$

该方程的通解为

$$\psi_1(x)=A'e^{i\sqrt{2mE_1/\hbar^2}x}+B'e^{-i\sqrt{2mE_1/\hbar^2}x}$$

利用 Euler 公式(1-76)，上式变为

$$\psi_1(x)=A\cos(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x)+B\sin(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x) \quad (1-88)$$

其中  $A=A'+B'$ ， $B=A'-B'$ ， $A$  和  $B$  为两个待定常数，须由边界条件确定。

在箱子外部，即在  $x\leq 0$  和  $x\geq 0$  的区域，我们已经得到其波函数等于零，连续是波函数的标准化条件之一，因此要求在边界上波函数也必须是连续的，即要求 $\psi_1(0)=0$ ， $\psi_1(a)=0$ 。由 $\psi_1(0)=0$ 得

$$A\cos 0+B\sin 0=0$$

显然  $A=0$ 。于是(1-88)式变为

$$\psi_1(x)=B\sin(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}x) \quad (1-89)$$

由 $\psi_1(a)=0$ 得

$$B\sin(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}a)=0$$

这里  $B$  不能等于零，否则 $\psi_1(x)\equiv 0$ ，即粒子的几率密度 $|\psi_1(x)|^2\equiv 0$ ，这显然不合理，因而只能使  $\sin(\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar^2}}a)=0$

这就要求

$$\sqrt{\frac{2mE_1}{\hbar}}a = n_1\pi, \quad n_1=1, 2, \dots$$

从而得到能量

$$E_1 = \frac{n_1^2 h^2}{8ma^2}, \quad n_1=1, 2, \dots \quad (1-90)$$

在这里没有取  $n_1=0$ ，因为  $n_1=0$  同样会导致  $\psi_1(x)=0$  的荒谬结果。将(1-90)式代入(1-89)式得

$$\psi_1(x) = B \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right)$$

常数  $B$  由归一化条件确定，即

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_1(x)|^2 dx = B^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) dx = 1$$

可解出

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

最后确定的波函数为

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right), \quad n_1=1, 2, \dots, \quad 0 < x < a \quad (1-91)$$

### 1.8.2 解的讨论

现在我们讨论这些计算结果。图 1.5 是能量最低的四个能级以及它们的波函数  $\psi_1(x)$  和几率密度  $\psi_1^2(x)$ 。图 1.5 表明，在每一个状态下，粒子都以一个确定的但不相等的几率出现在箱中各点。而且随着能量的升高，粒子趋向于以相同的几率出现在箱中各点，即趋向于经典的运动规律。

波函数等于零的点称为节点。从图中可以看出，能量越高的波函数，其节点越多，这是量子力学的一个普遍规律。

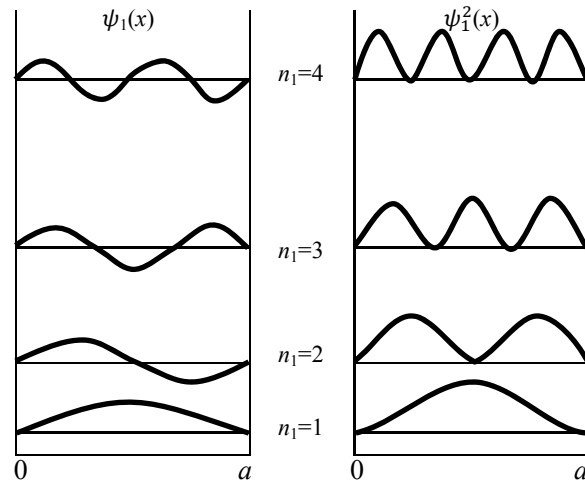


图 1.5 箱中粒子的一维波函数  $\psi_1(x)$ ，几率密度  $\psi_1^2(x)$  和能级  $E_1$

一个微观粒子可以处在不同的状态，其中能量最低的状态称为基态，其余状态都称为激发态，并以能量从低到高的顺序分别称为第一激发态、第二激发态……。从箱中粒子一维运动的能量公式(1-90)可知，其

基态能量并不等于零，而等于  $\frac{h^2}{8ma^2}$ ，这称为零点能。零点能是微观粒子所表现出来的量子效应，可用不确定原理解释：粒子的运动范围为  $0 < x < a$ ，即  $\Delta x = a$ ，由不确定关系得  $\Delta p_x = h/a$ ，因此  $p_x$  不能精确等于零，则

粒子的能量  $E_1 = p_x^2/2m$  不能为零。当粒子的质量  $m$  和运动范围  $a$  都足够大以致零点能  $\frac{h^2}{8ma^2}$  趋于零时，则还

原为经典的情况。

由(1-90)式可计算两个相邻能级的能量差：

$$\Delta E = E_1(n_1+1) - E(n_1) = (2n_1+1) \frac{h^2}{8ma^2}$$

可见粒子的能量是量子化的，但是随着  $m$  和  $a$  的增大， $\Delta E$  会减小；当  $m$  和  $a$  足够大时， $\Delta E \rightarrow 0$ ，这就是经典物理中能量连续的情况。

从以上这些讨论不难看出，量子效应是一个普遍规律，但是在宏观现象中量子效应并不起实际作用，因而完全可以被忽略。一般说来，在所处理的体系中，如果 Planck 常数  $h$  可以被忽略，则可按经典物理学处理，否则则须按量子力学处理，

方程(1-84)和(1-85)可采用同样的方法求解，其解分别为

$$\begin{aligned} \psi_2(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right), n_2=1, 2, \dots, 0 < y < b & E_2 &= \frac{n_2^2 h^2}{8mb^2}, n_2=1, 2, \dots \\ \psi_3(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right), n_3=1, 2, \dots, 0 < z < c & E_3 &= \frac{n_3^2 h^2}{8mc^2}, n_3=1, 2, \dots \end{aligned}$$

因此，方程(1-80)的解是 
$$\psi = \psi_1 \psi_2 \psi_3 = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right) \quad (1-92)$$

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right) \frac{h^2}{8m} \quad (1-93)$$

如果  $a \neq b \neq c$ ，由以上两式可知，一个能级仅对应一个状态，则能级称为非简并能级，但如果  $a=b=c$ ，则

$E$  变为 
$$E = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{h^2}{8ma^2}$$

若  $n_1, n_2$  和  $n_3$  的任意两个值等于 1，其余一个等于 2，其能量都等于  $\frac{3h^2}{4ma^2}$ ，而波函数却有三个，这时称这个能级为三重简并能级，该能级所对应的状态称为三重简并态。从这个具体例子可以看出，简并与势场的对称性有关，一般说来，势场的对称性越高，简并度越大。

## 1.9 算符和力学量

### 1.9.1 算符的一般概念

算符就是某种运算（或操作）符号，算符  $\hat{F}$  作用在一个函数  $u$  上就是对  $u$  实行某种运算（或操作）而得到另一函数  $v$ ，即

$$\hat{F}u = v$$

例如， $\frac{\partial}{\partial x}$ ， $\nabla^2$ ， $\sin$  等都是算符。甚至某一常数或函数也可以作为算符，并把它作用在函数上规定为与这个函数相乘。

两个算符相乘  $\hat{F}\hat{G}$  作用在函数  $u$  上，规定为  $\hat{G}$  先作用  $\hat{F}$  后作用，即

$$\hat{F}\hat{G}u \equiv \hat{F}(\hat{G}u)$$

对于任一函数  $u$ ，一般说来

$$\hat{F}\hat{G}u \neq \hat{G}\hat{F}u$$

但如果对于任一函数都满足

$$\hat{F}\hat{G}u = \hat{G}\hat{F}u$$

则称  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  对易，并记为

$$[\hat{F}, \hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0$$

### 1.9.2 线性算符和厄密(Hermite)算符

对于任意函数  $u$  和  $v$  以及任意常数  $a$  和  $b$ , 如果满足

$$\hat{F}(au+bv)=a\hat{F}u+b\hat{F}v$$

则  $\hat{F}$  为线性算符, 例如  $\frac{d}{dx}$ ,  $\nabla^2$ ,  $x$  等都是线性算符,  $\sin$ ,  $\sqrt{\quad}$  等都不是线性算符,

对于任意函数  $u$  和  $v$ , 如果满足

$$\int u^* \hat{F} v d\tau = \int v (\hat{F} u)^* d\tau \quad (1-94)$$

则  $\hat{F}$  为 Hermite 算符. 其中  $*$  号表示取复数共轭.

在量子力学中, 任何一个可观测的力学量都对应一个线性 Hermite 算符. 例如可观测坐标  $x$  所对应的算符就是  $x$  本身即  $\hat{x}=x$ , 显然算符  $\hat{x}$  是线性的, 而且

$$\int u^* \hat{x} v d\tau = \int v (\hat{x} u)^* d\tau$$

即  $\hat{x}$  也是 Hermite 算符.

如果一个力学量  $F$  具有经典的对应量 (例如能量), 可写出其经典表达式  $F(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , 然后将  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{p}$  和  $t$  用对应的算符代入. ( $t$  的算符  $\hat{t}$  也是  $t$  本身), 则得到量子力学中力学量  $F$  所对应的、的算符  $F(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t)$ . 例如在 1.7 节中我们曾用这种方法得到了能量算符  $\hat{H}$ .

如果一个力学量没有经典的对应量, 则须定义其算符的形式.

### 1.9.3 本征值方程

如果算符  $\hat{F}$  作用于函数  $u$  上等于常数  $f$  与  $u$  的乘积

$$\hat{F}u=fu \quad (1-90)$$

这一方程称为算符  $\hat{F}$  的本征值方程. 其中  $f$  为算符  $\hat{F}$  的本征值,  $u$  为算符  $\hat{F}$  的属于本征值  $f$  的本征函数, 或简称为算符  $\hat{F}$  的本征函数.

若有不止一个线性无关的本征函数属于同一本征值  $f$ , 则称本征值  $f$  是简并的, 这些线性无关的本征函数的数目为  $f$  的简并度. 容易证明, 线性算符的简并本征函数的线性组合仍是属于同一本征值的本征函数.

按照本征值方程的定义, 定态 Schrodinger 方程

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

实际上是能量算符的本征值方程, 解这一方程可得到能量  $E$  和波函数  $\psi$  (即  $\hat{H}$  的本征函数). 同样的道理, 解其它力学量算符的本征值方程就可得到相应的力学量和本征函数.

### 1.9.4 算符和力学量的关系

在 1.8 节中我们曾详细求解了方程(1-87), 这一方程实际上是箱中粒子一维运动的 Schrodinger 方程 (即能量算符  $\hat{H}$  的本征值方程

$$\hat{H}_1\psi_1(x)=E_1\psi_1(x) \quad (1-96)$$

式中  $\hat{H}_1$  为能量算符  $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \quad (1-91)$$

$$E_1=\frac{n_1^2\hbar^2}{8ma^2} \quad (1-90)$$

上两式表明, 当粒子处于能量算符  $\hat{H}_1$  的本征态  $\psi_1(x)$  时, 算符  $\hat{H}_1$  所表示的力学量 (能量) 有确定值  $E_1$ —— $\psi_1(x)$  所属于的本征值. 可以把这一结论推广到一般的情况 (这实际是量子力学的一个假定):



若  $u$  是力学量算符  $\hat{F}$  的本征态, 即  $\hat{F}u = fu$

那么在状态  $u$  下, 体系的该力学量有确定值  $f$ ; 反之, 如果在状态  $u$  下, 某力学量有确定值  $f$ , 则  $u$  是该力学量  $\hat{F}$  的本征态, 其本征值就是  $f$ . 如果  $u$  不是  $\hat{F}$  的本征函数, 则在状态  $u$  下  $\hat{F}$  所表示的力学量不具有确定值, 例如, 箱中粒子一维波函数  $\psi_1(x)$  不是坐标算符  $x$  的本征函数 (因为  $x$  作用在  $\psi_1(x)$  上不等于常数乘以  $\psi_1(x)$ ), 所以力学量  $x$  没有确定值, 事实上  $x$  可以是  $(0, a)$  区间的任意数值,  $|\psi_1(x)|^2$  表示了  $x$  取各种值的几率.

### 1.9.5 Hermite 算符的两个性质

**性质1** Hermite 算符的本征值是实数.

**证明** 在 Hermite 算符的定义式(1-94)中, 令  $u=v$ , 且  $u$  是 Hermite 算符  $\hat{F}$  的本征函数, 即

$$\hat{F}u = fu$$

取共轭为

$$(\hat{F}u)^* = f^* u^*$$

(1-94)式变为

$$\int u^* \hat{F}u d\tau = \int u (\hat{F}u)^* d\tau$$

利用上面两式得

$$f \int u^* u d\tau = f^* \int u (u)^* d\tau$$

其中的积分因子不能等于零 (若  $u$  是归一化的, 则积分等于 1, 否则是一个不为零的常数), 所以

$$f = f^* \quad \text{即 Hermite 算符的本征值 } f \text{ 是实数.}$$

表示力学量算符的本征值是测量这个力学量可能得到的数值, 当然这些数值必须是实数. Hermite 算符的本征值总是实数, 这正是力学量要用 Hermite 算符表示的原因.

**性质2** Hermite 算符属于不同本征值的本征函数相互正交.

**证明** 两个函数  $u, v$  正交的定义是

$$\int u^* v d\tau$$

设  $u_m, u_n, \dots$  是 Hermite 算符  $\hat{F}$  的分别属于本征值  $f_m, f_n, \dots$  的本征函数, 即

$$\hat{F}u_m = f_m u_m \quad \hat{F}u_n = f_n u_n$$

且  $f_m \neq f_n$ , 由上式得

$$(\hat{F}u_n)^* = f_n^* u_n^* \quad (\text{因为 } f_n = f_n^*)$$

按 Hermite 算符的定义式(1-94), 得

$$\int u_n^* \hat{F}u_m d\tau = \int u_m (\hat{F}u_n)^* d\tau$$

即

$$f_m \int u_n^* u_m d\tau = f_n \int u_n^* u_m d\tau$$

因为  $f_m \neq f_n$  所以

$$\int u_n^* u_m d\tau = 0$$

即 Hermite 算符不同本征值的本征函数正交.

如果 Hermite 算符  $\hat{F}$  的某一本征值是简并的, 则属于该本征值的本征函数不只一个, 一般说来, 属于同一本征值的本征函数并不相互正交, 但总可以把这些本征函数线性组合起来形成新的本征函数, 使得这些新函数相互正交, 这样, Hermite 算符的本征函数都相互正交, 而每个本征函数都可归一化, 因此 Hermite 算符的本征函数构成正交归一化的函数系  $\{u_m\}$

$$\int u_m^* u_n d\tau = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (1-97)$$

在量子力学中, 任何一个态函数  $\psi$  都可以用一个任意力学量  $F$  的本征函数系展开

$$\psi = \sum_m c_m u_m \quad (1-98)$$

具有这种性质的函数系  $\{u_m\}$  称为完全系, 可见力学量  $F$  的本征函数系  $\{u_m\}$  组成完全系. (1-98)式的展开系数  $c_m$  可这样确定:

用  $u_n^*$  左乘(1-98)式, 并在变数的整个区域积分, 得

$$\int u_n^* \psi d\tau = \sum_m c_m \int u_n^* u_m d\tau$$

利用  $\{u_m\}$  的正交归一性, 得

$$c_m = \int u_n^* \psi d\tau \quad (1-99)$$

### 1.9.6 力学量的平均值

设态函数 $\psi$ 是归一化的，即 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ 。用 $F$ 的本征函数系 $\{u_m\}$ 将 $\psi$ 展开

$$\psi = \sum_m c_m u_m \quad (1-98)$$

$$\text{将上式代入}\psi\text{的归一化表达式，得 } \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int u_m^* u_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_m |c_m|^2 = 1 \quad (1-100)$$

如果 $\psi$ 是 $F$ 的一个本征函数 $u_i$ 则展开式(1-98)变为

$$\psi = \sum_m c_m u_m = c_i u_i = 1 \quad (1-101)$$

即 $c_i=1, c_m=0(m \neq i)$ 。在这种情况下，如果测量 $F$ 力学量，因为该力学量必有确定值 $f_i$ 所以测得 $f_i$ 的几率等于1。即在这种特殊情况下，(1-101)式的展开系数 $|c_i|^2 (=1)$ 表示了态 $\psi$ 下测定 $F$ 力学量得到 $f_i$ 的几率。

这一结论在一般的情况下也是正确的，因为(1-100)式表明，归一化的 $\psi$ 与 $\sum_m |c_m|^2 = 1$ 相对应，即如果在整个空间发现粒子的几率等于1，则 $\sum_m |c_m|^2 = 1$ ，可见 $|c_m|^2$ 具有几率均意义，所以量子力学假定：

在归一化的 $\psi$ 下，测量 $F$ 力学量所得的数值必定是 $F$ 的本征值之一，而测得 $f_m$ 的几率是展开式(1-98)相应的系数绝对值平方 $|c_m|^2$ 。

既然在 $\psi$ 状态下 $F$ 力学量不取确定值，但由于取各种值有一个确定的几率，所以总存在一个平均值（或称为期望值），显然其平均值为

$$\langle F \rangle = \sum_m f_m |c_m|^2 \quad (1-102)$$

$$\text{下面考察积分 } \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int u_m^* u_n d\tau = \sum_m \sum_n c_m^* c_n f_m \delta_{mn} = \sum_m \sum_n f_m |c_m|^2 = 1 \quad (1-103)$$

上式的推演过程用到了展开式(1-98)和正交归一化条件(1-97)。比较(1-102)式和(1-103)式，容易得到力学量在 $\psi$ 状态下，平均值的计算公式

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau \quad (1-104)$$

其中 $\psi$ 是归一化的。

### 1.9.7 对易算符及其力学量

下面我们讨论一个定理：如果算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易，则它们有共同的本征函数，这些本征函数组成完全系。

现在我们只就算符的本征值没有简并的情况证明这一定理（在简并情况这一定理仍是正确的，只是证明稍复杂一些）。

设 $u_n$ 是 $\hat{F}$ 的本征函数

$$\hat{F} u_n = f_n u_n$$

则

$$\hat{G} \hat{F} u_n = \hat{G} f_n u_n = f_n \hat{G} u_n$$

因为 $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 对易，所以

$$\hat{G} \hat{F} u_n = \hat{F} \hat{G} u_n$$

比较上面两式，得

$$\hat{F} \hat{G} u_n = f_n \hat{G} u_n$$

即 $\hat{G} u_n$ 也是 $\hat{F}$ 的本征函数，其本征值也是 $f_n$ ，我们已经假定， $f_n$ 是非简并的，对应于 $f_n$ ， $\hat{F}$ 的本征函数只有一个，所以 $\hat{G} u_n$ 和 $u_n$ 描述同一状态，即 $\hat{G} u_n$ 和 $u_n$ 只能相差一常数因子。以 $g_n$ 表示这一因子，则

$$\hat{G} u_n = g_n u_n$$

这就是说， $u_n$ 也是 $\hat{G}$ 的本征函数， $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数 $u_n$ 。因为 $\hat{F}$ 的本征函数 $u_n$ 组成完全系，说明 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的共同本征函数也组成完全系。

显然，在两个算符的共同本征函数所描述的状态下，两个算符所代表的力学量都有确定值。

容易验证， $\hat{x}$ 算符和 $\hat{p}_x$ ，算符 $(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ 不对易，所以 $x$ 和 $p_x$ 不能同时有确定值，二者存在 $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ 的不确定关系，不确定关系是算符不对易的必然结果，不确定关系也可由算符的不对易性推导出来。

## 1.10 氢原子 Schrödinger 方程的解

作为解简单体系的 Schrödinger 方程的第二个例子，本节我们讨论氢原子和类氢离子 Schrödinger 方程的求解问题，所谓类氢离子指的是 $\text{He}^+$ ， $\text{Li}^{2+}$ ， $\text{Be}^{3+}$ 等只含有一个原子核和一个电子的体系。

### 1.10.1 原子的玻恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似

$$\text{氢原子和类氢离子的 Hamilton 算符为} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1-105)$$

第一项为原子核的动能算符， $M$ 为原子核的质量；第二项为电子的动能算符， $\mu$ 为电子的质量；第三项为电子和核的相互作用势能算符， $Ze$ 为核电荷， $-e$ 为电子电荷， $r$ 为电子和核的距离，若电子坐标为 $(x, y, z)$ ，核坐标为 $(X, Y, Z)$ ，则

$$r = \sqrt{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2} \quad (1-106)$$

Schrödinger 方程为

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

这是一个二体问题，电子和核都在运动，解此方程比较困难，需要把二体问题化为单体问题求解。

可以引入质心坐标、相对坐标和折合质量，并采用分离变量法把二体问题化为单体问题而精确求解方程(1-106)。这种方法虽然严谨，但没有普遍意义，我们采用 Born-Oppenheimer 近似（或称为绝热近似、核固定近似）来处理这些体系。

考虑到核的质量 $M$ 比电子的质量 $\mu$ 大三个数量级以上，所以电子的运动比核的运动快得多。核运动所引起的微小势场变化，迅速运动的电子总可以跟得上这种变化而建立起新的运动状态，这样在电子运动时，就可以把接近似地看成是固定不动的。或者按照经典的说法：在电子运动一周的时间内，核位置的变化是可以忽略的。于是可以把电子和核分开处理，在处理电子运动时，把核固定（关于核运动的处理，我们将在分子光谱中讨论），并把坐标原点选在核上，这样就可以略去核的动能项。(1-105)式变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad (1-107)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

这种处理方法称为 Born-Oppenheimer 近似。

(1-107)式表明，电子的势能只与 $r$ 有关，即电子经受中心力场的作用。在这种情况下，采用球坐标系比较方便。在直角坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-108)$$

在球坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1-109)$$

电子运动的 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi = E\Psi$$

利用(1-109)式，上式变为球坐标系中的 Schrödinger 方程。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) \Psi = 0 \quad (1-110)$$

下面我们用分离变量法解此方程。

### 1.10.2 分离变量

令电子的波函数 $\psi(r, \theta, \varphi)$ 为三个单变量的函数 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 的乘积，即

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-111)$$

将上式代入(1-110)式，得

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2\theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) R\Theta\Phi = 0$$

将上式乘以 $\frac{r^2 \sin^2\theta}{R\Theta\Phi}$ 并移项得

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) r^2 \sin^2\theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}$$

$$\text{令上式左右两端都等于共同的常数 } m^2, \text{ 得} \quad -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2 \quad (1-112)$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) r^2 \sin^2\theta = m^2$$

$$\text{将上式乘} \frac{1}{\sin^2\theta} \text{并移项得} \quad \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) r^2 = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

$$\text{令上式左右两端都等于常数 } \beta, \text{ 得} \quad \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) r^2 = \beta \quad (1-113)$$

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (1-114)$$

这样就把方程(1-110)分离为三个常微分方程(1-112)，(1-113)和(1-114)，下面我们分别求解这三个方程。

### 1.10.3 $\Phi(\varphi)$ 方程的解

$$\text{显然 } \Phi(\varphi) \text{ 方程(1-112)的两个特解为} \quad \Phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\varphi}$$

$$\Phi_{-|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|m|\varphi}$$

$$\text{或者写成统一的形式} \quad \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1-115)$$

$\Phi(\varphi)$ 是电子波函数 $\psi$ 的一部分， $\Phi(\varphi)$ 也应该满足波函数的标准条件。 $\varphi$ 和 $\varphi + 2\pi$ 对应于空间的同一点， $\Phi(\varphi)$ 在这一点应该是单值的，即

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

$$\text{由(1-115)式得} \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im(\varphi+2\pi)}$$

$$e^{im2\pi} = 1$$

$$\text{利用 Euler 公式(1-76)，得} \quad \cos(2m\pi) + i\sin(2m\pi) = 1$$

$$\text{所以 } m \text{ 只能是整数} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$m$  称为磁量子数。

当  $m \neq 0$  时， $\Phi(\varphi)$ 是复数形式，在应用中 $\Phi(\varphi)$ 的实数形式往往比较方便， $\Phi(\varphi)$ 方程(1-112)是线性方程，因此 $\Phi_{|m|}$ 和 $\Phi_{-|m|}$ 的线性组合也是 $\Phi(\varphi)$ 方程的解。为得到实函数的解，当  $m \neq 0$  时，通常取

$$\Phi'_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\varphi \quad \Phi''_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2i}} (\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\varphi \quad (1-116)$$

$\Phi'_{|m|}$ 和 $\Phi''_{|m|}$ ，就是  $F(t)$  方程解的实数形式。

#### 1.10.4 $\theta(\theta)$ 方程的解

$$\theta(\theta)\text{方程(1-114)可整理为} \quad \frac{1}{\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \left( \beta + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) = 0 \quad (1-117)$$

引入变量  $t = \cos \theta$ ，则

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dt} \frac{dt}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dt} = -\sqrt{1-t^2} \frac{d}{dt}$$

$\theta(\theta)$ 方程变为  $P(t)$ 方程

$$\frac{d}{dt} \left[ (1-t^2) \frac{dP}{dt} \right] + \left( \beta - \frac{m^2}{1-t^2} \right) P = 0 \quad (1-118)$$

须采用级数解法解此方程。因为  $\theta \in [0, \pi]$ ，所以  $t \in [-1, 1]$ ，而  $t = \pm 1$  是方程的两个奇点，这种奇点称为正则奇点，按数学上的常规作法，须用如下形式的级数将  $P(t)$  展开

$$P(t) = (1-t^2)^{|m|/2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n = (1-t^2)^{|m|/2} V(t) \quad (1-119)$$

把(1-119)式代入(1-118)式，得  $V(t)$  所满足的方程

$$(1-t^2) \frac{d^2 V}{dt^2} - 2(|m|+1)t \frac{dV}{dt} + (\beta - |m| - m^2)V = 0 \quad (1-120)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} V &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n \\ \frac{dV}{dt} &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n n t^{n-1} \\ \frac{d^2 V}{dt^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n n(n-1) t^{n-2} = \sum_{n=2}^{\infty} a_n n(n-1) t^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+2} (n+2)(n+1) t^{n-2} \end{aligned} \right\} \quad (1-121)$$

将(1-121)式代入(1-120)式，整理得 
$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n \{ a_{n+2} (n+2)(n+1) - a_n [n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2] \} = 0$$

上式成立的条件是  $t^n$  的系数等于零，即  $a_{n+2} (n+2)(n+1) = a_n [n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2]$

或者写为 
$$a_{n+2} = \frac{n(n-1) + 2(|m|+1)n - \beta + |m| + m^2}{(n+2)(n+1)} a_n = \frac{(n+|m|) + (n+|m|)n - \beta}{(n+2)(n+1)} a_n \quad (1-122)$$

$P(t)$  是波函数的一部分， $P(t)$  应满足波函数是有限的这一条件，这就要求(1-119)式的求和中只能含有有限项，否则在  $t = \pm 1$  时将发，设  $n=k$  是级数中的最高项，即  $a_k$  不等于零， $a_{k+1}$ ， $a_{k+2}$ ，... 都等于零。由(1-122)式的  $a_{k+2}=0$ ，得

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

令

$$l = k + |m|$$

得

$$\beta = l(l+1) \quad (1-123)$$

因为  $k$  为零或正整数，磁量子数  $m$  是整数，所以  $l$  也是零或正整数，且

$$l \geq |m| \quad (1-124)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (1-125)$$

$l$  称为角量子数。

将(1-123)式代入  $P(t)$  方程(1-118)，得 
$$\frac{d}{dt} \left[ (1-t^2) \frac{dP}{dt} \right] + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{1-t^2} \right) P = 0 \quad (1-126)$$

这个方程称为缔合（或称连带，associated）Legendre 方程。其解为缔合 Legendre 多项式  $P_l^{|m|}(t)$ ，它可以表示为微分形式：

$$P_l^{|m|}(t) = (1-t^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dt^{|m|}} \left[ \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dt^l} (t^2-1)^l \right] \quad (1-127)$$

引入归一化常数后，得

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (1-128)$$

通常用球谐函数  $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$  表示波函数的角度部分，由(1-115)式和(1-128)式得

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (1-129)$$

#### 1.10.5 $R(r)$ 方程的解

用  $\beta = l(l+1)$  代入  $R(r)$  方程(1-113)，并将方程两边同乘以  $R/r^2$ ，整理得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-130)$$

作变量代换，即令

$$R(r) = u(r)/r \quad (1-131)$$

得

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{Ze^2}{r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = 0$$

令

$$\alpha = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}} \quad (1-133)$$

$$l = \frac{Ze^2}{\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} - \frac{2\mu Ze^2}{\alpha \hbar^2} \quad (1-134)$$

$$\rho = \alpha r \quad (1-135)$$

将  $\alpha$ ， $l$  和  $\rho$  代入方程(1-132)中，得

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0 \quad (1-136)$$

下面考察该方程的渐近行为。当  $r \rightarrow \infty$  时，方程变为  $\frac{d^2 u}{d\rho^2} - \frac{1}{4} u = 0$

它的解[即方程(1-136)的渐近解]为

$$u(\rho) = e^{\pm \rho/2}$$

当  $\rho \rightarrow \infty$  时， $e^{\rho/2} \rightarrow \infty$ ，即  $e^{\rho/2}$  不满足波函数应是有限的这一条件，所以方程(1-137)的解只能是  $e^{-\rho/2}$ 。为保证方程(1-136)的解在  $\rho \rightarrow \infty$  时是有限的，可令其解为

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \quad (1-138)$$

将(1-138)式代入方程(1-136)，得  $f(\rho)$  满足的方程为

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \frac{df}{d\rho} \left[ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0 \quad (1-139)$$

该方程须采用级数解法，设

$$f(\rho) = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \quad (1-140)$$

由(1-131)、(1-135)、(1-138)和(1-140)式可得

$$R(r) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\rho/2} f(\rho) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\rho/2} \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \quad (1-141)$$

为使函数  $R(r)$  在  $r=0$  点是有限的，应取  $s \geq l$ 。

由(1-140)式得

$$\begin{aligned}\frac{f(\rho)}{\rho} &= \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-1} & \frac{df(\rho)}{d\rho} &= \sum_{v=0}^{\infty} b_v(v+s) \rho^{v+s-1} & \frac{f(\rho)}{\rho^2} &= \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-2} = b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=1}^{\infty} b_v \rho^{v+s-2} = b_0 \rho^{s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s-1} \\ \frac{df(\rho)}{d\rho^2} &= \sum_{v=0}^{\infty} b_v(v+s)(v+s-1) \rho^{v+s-2} = b_0 s(s-1) \rho^{s-2} + \sum_{v=1}^{\infty} b_v(v+s)(v+s-1) \rho^{v+s-2} = b_0 s(s-1) \rho^{s-2} + \sum_{v=0}^{\infty} b_v(v+s+1)(v+s) \rho^{v+s-1}\end{aligned}$$

将这四个式子代入方程(1-139)，整理得

$$b_0[s(s-1)-l(l+1)] + \sum_{v=0}^{\infty} \rho^{v+s-1} [b_{v+1}(v+s+1)(v+s) - b_{v+1}l(l+1) + b_v \lambda - b_v(v+s)] = 0$$

上式成立的条件是

$$s(s-1) = l(l+1) \quad (1-142)$$

$$b_{v+1} = \frac{v+s-\lambda}{(v+s+1)(v+s)-l(l+1)} b_v \quad (1-143)$$

假定(1-140)式是无穷级数，当  $v \rightarrow \infty$  时，得  $\frac{b_{v+1}}{b_v} = \frac{1}{v}$

考察级数

$$e^\rho = 1 + \frac{\rho}{1!} + \frac{\rho^2}{2!} + \dots + \frac{\rho^v}{v!} + \frac{\rho^{v+1}}{(v+1)!} + \dots$$

当  $v \rightarrow \infty$  时相邻系数之比为

$$\frac{1}{(v+1)!} / \frac{1}{v!} = \frac{v!}{(v+1)!} = \frac{1}{v+1} = \frac{1}{v}$$

所以级数(1-140)在  $v \rightarrow \infty$  时的行为与  $e^\rho$  相同，因而由(1-141)式得

$$R(r) = \frac{\alpha}{\rho} e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^{v+s} \sim \frac{\alpha}{\rho} e^{\frac{\rho}{2}}$$

即当  $\rho \rightarrow \infty$  时（也就是  $r \rightarrow \infty$ ） $R(r)$  是无限的，这不满足波函数的标准条件，由此可得到级数(1-140)式只能含有限项的结论。设最高次项是  $b_{n_r} \rho^{n_r+1}$ ，则  $b_{n_r+1}$  等于零，以  $v=n_r$  代入(1-143)式，得

$$\lambda = n_r + s \quad (1-144)$$

由(1-142)式和  $s \geq 1$  的条件得

$$s = l + 1$$

将  $s = l + 1$  代入(1-144)式，并以  $n$  表示  $n_r + l + 1$ ，得  $\lambda = n_r + l + 1 = n$

$$(1-145)$$

$n$  称为主量子数。因为  $n_r$  和  $l$  都是正整数或零，所以

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad l \leq n - 1$$

将(1-145)式代入(1-134)式，得到电子能量为  $E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ ， $n = 1, 2, 3, \dots$

$$(1-146)$$

可见氢原子和类氢离子中的电子能量只与主量子数  $n$  有关，所以能量常记为  $E_n$ ，即

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{eV} \quad (1-147)$$

现在继续求电子的径向波函数  $R(r)$ 。将  $\lambda = n$  和  $s = l + 1$  代入递推公式(1-143)，得

$$b_{v+1} = \frac{v+l+1-n}{(v+1)(2l+v+2)} b_v$$

利用这一关系式，可以用  $b_0$  表示其余的系数  $b_1, b_2, \dots, b_{n_r}$ ，由(1-145)式可得到  $b_{n_r} = b_{n-l-1}$ 。把这些系数代入

$$\begin{aligned}(1-140) \text{ 式, 得 } f(\rho) &= b_0 \rho^{l+1} \left[ 1 - \frac{n-l-1}{1!(2l+2)} \rho + \frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2!(2l+2)(2l+3)} \rho^2 + \dots - (-1)^{n-l-1} \frac{(n-l-1)(n-l-2)\dots 1}{(n-l-1)!(2l+2)(2l+3)\dots(n+l)} \rho^{n-l-1} \right] \\ &= -b_0 \frac{(2l+1)!(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2} \rho^{l+1} L_{n+l+1}^{2l+1}(\rho)\end{aligned} \quad (1-148)$$

式中 
$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \sum_{v=0}^{n-l-1} (-1)^{v+1} \frac{[(n+l)!]^2 \rho^v}{(n-l-1-v)!(2l+1-v)!v!} \quad (1-149)$$

称为缔合 Laguerre 多项式，它可以用下面较简单的公式表示

$$L_{n+1}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} [e^\rho \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l})] \quad (1-150)$$

由(1-134)式和(1-145)式得

$$\alpha = \frac{2\mu Z e^2}{n\hbar^2} = \frac{2Z}{na_0} \quad (1-151)$$

这里

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} 0.529 \text{Å} \quad (1-152)$$

称为玻尔(Bohr)半径，由  $\rho$  和  $r$  的关系式(1-135)得  $\rho = \alpha r = \frac{2Z}{na_0} r$

由(1-131)式，(1-138)式和(1-148)式可最后得到径向波函数（把量子数  $n$  和  $l$  明显标出）

$$R_n(r) = N_{nl} e^{-\frac{Zr}{na_0}} \left(\frac{2Z}{na_0} r\right) L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_0} r\right) \quad (1-153)$$

式中  $N_{nl}$  为归一化常数

$$N_{nl} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} r\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (1-154)$$

总结以上结果，我们得到氢原子或类氢离子的电子能级公式(1-147)，相应的波函数是

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1-155)$$

当  $n$  确定后，能级就被确定，但波函数还没有完全确定，因为对应于一个  $n$ ， $l$  还可以取为

$$l=0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-156)$$

而且对应于一个  $l$ ， $m$  还可以取为

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (1-157)$$

$l$ ， $m$  不同，波函数  $\psi_{nlm}$  也不同，所以对应于一个能级  $E_n$ ，有

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1-158)$$

个波函数，即  $E_n$  是  $n^2$  度简并的，

氢原子和类氢离子实数形式的波函数 ( $n=1, 2, 3$ ) 列于表 1-1 中，表中的  $s, p, d$  分别表示角量子数  $l=0, 1, 2$ 。其一般的对为

$l=$	0	1	2	3	4	5
	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

这种对应关系源自于量子力学出现以前对原子的单电子光谱的观测与解释，字母  $s, p, d, f$  分别是英文形容词“sharp”，“principal”，“diffuse”，“fundamental”的第一个字母，对应于更高的  $l$  值的字母是按照英文字母表的顺序。

$\psi_{nlm}$  的复数形式对于研究电子受外磁场作用时是重要的，这种复数形式的  $\psi_{nlm}$  可清楚表明能级在外磁场中的分裂情况。[见下一节的 Zeeman 效应部分]； $\psi_{nlm}$  的实数形式对于在化学中的应用特别方便，适宜于描述化学键的方向性，这是由于  $\psi_{nlm}$  的实数形式的角度部分是直角坐标  $x, y, z$  的简单函数。例如表 1-1 中的  $2p_x$  为

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r \sin\theta \cos\varphi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} x$$

即  $\psi_{nlm}$  是径向函数  $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$  与坐标  $x$  的乘积，上式用到了直角坐标与球坐标的变换关系

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



利用这一变换关系同样可以得到其它实数形式的 $\psi_{nlm}$ 。分别是径向函数与 $x, y, z$ 简单函数的乘积。这就是表 1-1 中波函数标以直角坐标下标的原因，从而可指明波函数角度部分的空间取向。

表 1-1 氢原子和类氢原子的波函数

$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	$\psi_{3p_x} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\varphi$
$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	$\psi_{3p_y} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \sin\varphi$
$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3\cos^2\theta - 1)$
$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \cos\varphi$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta \sin\varphi$	$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2\theta \cos 2\varphi$
$\psi_{3p_z} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos\theta$	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

## 1.11 关于氢原子解的讨论

### 1.11.1 波函数 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}$ ， $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数

在经典力学中，质点的角动量  $\mathbf{M}$  定义为矢径  $\mathbf{r}$  与动量  $\mathbf{P}$  的矢积，即

$$\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{P} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (1-159)$$

按照(1-68)式的变换关系，可把角动量换成相应的算符

$$\hat{\mathbf{M}} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \hat{M}_x \mathbf{i} + \hat{M}_y \mathbf{j} + \hat{M}_z \mathbf{k} \quad (1-160)$$

显然

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (1-161)$$

$$\text{其中 } \hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (a) \quad \hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right) \quad (b) \quad \hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (c) \quad (1-162)$$

这是角动量算符在直角坐标系中的形式。容易证明，在球坐标系中其形式

$$\hat{M}_x = -i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad (a) \quad \hat{M}_y = -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \quad (b) \quad \hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (c) \quad (1-163)$$

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

利用上式可把 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 变为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{M}^2 \quad (1-165)$$

我们讨论的是氢原子问题，故势能算符 $\hat{V}(r) = V(r)$ 与角度无关。

由(1-163c)和(1-164)式容易看出, 和 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 先后作用于任一品优函数上, 所得结果与 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 的作用顺序无关, 即 $\hat{M}_z$ 与 $\hat{M}^2$ 对易

$$[\hat{M}_z, \hat{M}^2]=0 \quad (1-166)$$

若令

$$\hat{f}(r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + V(r)$$

则对于任意品优函数 $\psi$ , 有 $\hat{H}\hat{M}^2\psi=[\hat{f}(r)+\frac{1}{2\mu r^2}\hat{M}^2]\hat{M}^2\psi=\hat{f}(r)\hat{M}^2\psi+\frac{1}{2\mu r^2}\hat{M}^2\hat{M}^2\psi$

$$\hat{M}^2\hat{H}\psi=\hat{M}^2\hat{f}(r)\psi+\frac{1}{2\mu r^2}\hat{M}^2\hat{M}^2\psi$$

因为 $\hat{f}(r)$ 只与 $r$ 有关,  $\hat{M}^2$ 只与 $\theta, \varphi$ 有关, 所以 $\hat{f}(r)$ 与 $\hat{M}^2$ 对易, 由以上两式可得

$$\hat{H}\hat{M}^2\psi=\hat{M}^2\hat{H}\psi$$

即 $\hat{H}$ 与 $\hat{M}^2$ 对易

$$[\hat{H}, \hat{M}^2]=0 \quad (1-167)$$

同样可以证明,  $\hat{H}$ 与 $\hat{M}_z$ 对易

$$[\hat{H}, \hat{M}_z]=0 \quad (1-168)$$

由(1-166)(1-167)和(1-168)式可知,  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 相互对易. 根据 1.9 节中所讨论的对易算符性质,  $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 可有共同的本征函数。

下面我们验证氢原子或类氢离子的波函数 $\psi_{nlm}$ 就是其 $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数, 氢原子或类氢离子的波函数按(1-155)、(1-128)和(1-129)式可写为

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)=NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi} \quad (1-169)$$

其中 $N$ 为归一化常数, 因 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是氢原子或类氢离子 Schrödinger 方程(即算符 $\hat{H}$ 的本征值方程)的解, 所以 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是 $\hat{H}$ 的本征函数。

由(1-164)式和(1-169)式得  $\hat{M}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)=-\hbar^2[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2})]NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi}$

$$=-\hbar^2NR_{nl}(r)e^{im\varphi}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta)\frac{\partial\theta}{\partial\theta}-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta(\theta)]=-\hbar^2NR_{nl}(r)e^{im\varphi}[-l(l+1)]\Theta(\theta)$$

上式的最后一步用到了(1-117)和(1-123)式. 由上式得

$$\hat{M}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)=l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (1-170)$$

(1-170)式表明,  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 是 $\hat{M}^2$ 的本征函数,  $l(l+1)$ 为其本征值, 角动量的长度为

$$M=\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-171)$$

即角量子数 $l$ 表示角动量的长度。

$$\text{由(1-163c)和(1-169)式得 } \hat{M}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}NR_{nl}(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi}=m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (1-172)$$

上式表明,  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 也是 $\hat{M}_z$ 的本征函数, 本征值为 $m\hbar$ , 即角动量在 $Z$ 轴方向的分量为

$$M_z=m\hbar \quad (1-173)$$

磁量子数 $m$ 表示角动量的 $Z$ 分量。

至此我们已经验证了 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 共同的本征函数, 当电子处在 $\psi_{nlm}$ 所描述的状态下, 算符 $\hat{H}$ ,  $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 所对应的力学量同时取确定值

$$E_n=-\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -\frac{Z^2}{n^2}R \quad (1-147) \quad M=\sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-171) \quad M_z=m\hbar \quad (1-173)$$

式中 $R$ 为 Rydberg 常数

$$R=13.6\text{eV} \quad (1-124)$$

波函数 $\psi_{nlm}$ 的三个量子数 $n, l, m$ 具有明确的物理意义,  $n$ 表示能量,  $l$ 表示角动量的长度,  $m$ 表示角动量的 $Z$ 分量(即角动量的空间取向). 例如对于 $l=1$ 的 $\psi_{2lm}$ 态,  $M=\sqrt{2}\hbar$ ,  $m=1, 0, -1$ ,  $M_z=\hbar, 0, -\hbar$ , 即对应于三种空间取向, 如图 1.6 所示。

顺便指出, 实数形式的波函数, 如 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ , 是由 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 线性组合而成, 因 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 都是 $\hat{H}$ 和 $\hat{M}^2$ 具有同一本征值的本征函数, 其线性组合 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ 也自然是 $\hat{H}$ 和 $\hat{M}^2$ 具有该本征值的本征函数; 但因 $\psi_{211}$ 和 $\psi_{21-1}$ 是 $\hat{M}_z$ 具有不同本征值( $\hbar$ 和 $-\hbar$ )的本征函数, 其线性组合 $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ 已不再是 $\hat{M}_z$ 的本征函数

了。现在证明如下：

设 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 是 $\hat{F}$ 的具有相同本征值 $f$ 的本征函数，即

$$\hat{F}\psi_1=f\psi_1 \quad \hat{F}\psi_2=f\psi_2$$

若

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

则

$$\hat{F}\psi=\hat{F}(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1\hat{F}\psi_1+c_2\hat{F}\psi_2=f(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=f\psi$$

即 $\hat{F}$ 的具有相同本征值的本征函数的线性组合还是 $\hat{F}$ 的具有该本征值的本征函数。

若 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ 属于不同的本征值 $f_1$ 和 $f_2$ ，则 $c_1\psi_1+c_2\psi_2$ 显然不是 $\hat{F}$ 的本征函数，

利用(1-163)式容易证明， $\hat{M}_x$ ， $\hat{M}_y$ 和 $\hat{M}_z$ 之间并不相互对易，它们一般没有共同的本征函数。 $\psi_{nlm}$ 是 $\hat{M}_z$ 的本征函数，但不是 $\hat{M}_x$ 或 $\hat{M}_y$ 的本征函数，因而 $\hat{M}_x$ 和 $\hat{M}_y$ 并不取确定值。这可以从图 1.6 中看出：在 $\psi_{211}$ 态下，电子的角动量指向开口朝上的圆锥面上的任一方向。角动量的 $Z$ 分量是确定的( $M_z=\hbar$ )，但这只确定了角动量与 $Z$ 轴的夹角(极角 $\theta$ )，角动量的幅角 $\varphi$ 可在 $[0, 2\pi]$ 内变动，因此角动量的 $x$ 和 $y$ 分量 $M_x$ 和 $M_y$ 是不确定的。

前面已经说明， $\hat{M}^2$ 与 $\hat{H}$ 对易，在其共同的本征态 $\psi_{nlm}$ 下，角动量的长度取确定值 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，但角动量的方向仍未确定，因此在 $\psi_{nlm}$ 态下，角动量矢量有没确定值，这与算符 $\hat{M}$ 和 $\hat{H}$ 不对易相一致。

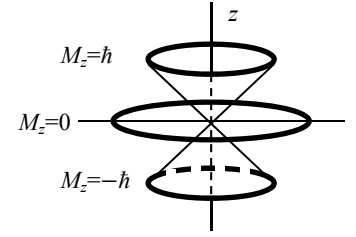


图 1.6 电子在 $\psi_{21m}$ 态的角动量的空间取向

### 1.11.2 塞曼(Zeeman)效应

考虑在半径为 $r$ 的圆周上以速度 $v$ 运动的电荷 $q$ ，每秒转动 $v/2\pi r$ ，电流强度 $I$ 为

$$I=qv/2\pi r$$

$q$ 产生磁矩的大小为

$$\mu_m = \frac{I\pi r^2}{c} = \frac{qv}{2\pi r} \frac{\pi r^2}{c} = \frac{qvr}{2c} = \frac{qrp}{2\mu c}$$

式中： $p$ 为动量， $\mu$ 为荷电粒子的质量，因为矢径 $r$ 垂直于 $p$ ，故有

$$\mu_m = \frac{qrp}{2\mu c} r \times p = \frac{qrp}{2\mu c} M \quad (1-174)$$

式中用了轨道角动量 $M$ 的定义(1-159)式。上式是在圆周运动的特殊情况下得到的，其正确性是普遍的。对于电子， $q=-e$ ，由电子的轨道角动量产生的磁矩是

$$\mu_m = -\frac{e}{2\mu c} M \quad (1-175)$$

相应的 $z$ 轴分量的关系为

$$\mu_{mz} = -\frac{e}{2\mu c} M_z = -\frac{e}{2\mu c} m\hbar \equiv -\beta_e m \quad (1-176)$$

式中

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2\mu c} \quad (1-177)$$

叫做 Bohr 磁子。(1-176)式表明磁矩与 $m$ 有关，故称 $m$ 为磁量子数。

现在考虑在 $z$ 方向加一外磁场 $B_z$ 于氢原子，电子的 $\mu_m$ 与 $B_z$ 的相互作用能为

$$E_B = -\mu_m \cdot B_z = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} M_z \quad (1-178)$$

$E_B$ 所对应的算符 $\hat{H}_B$ 为

$$\hat{H}_B = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} \hat{M}_z = \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}) \quad (1-179)$$

在磁场中的氢原子的 Schrödinger 方程为

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)\psi = E'\psi \quad (1-180)$$

式中 $\hat{H}$ 为没有外磁场的 Hamilton 算符。容易验证，氢原子的波函数 $\psi_{nlm}$ 就是上式的解

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)\psi_{nlm} = \hat{H}\psi_{nlm} + \frac{\beta_e \beta_z}{\hbar} \hat{M}_z \psi_{nlm} = (-\frac{Z^2}{n^2} R + m\beta_e B_z)\psi_{nlm} \quad (1-181)$$

上式表明，当外磁场不存在时( $B_z=0$ )，能量只与主量子数 $n$ 有关，对量子数 $l$ 和 $m$ 都是简并的，当外磁场存在时( $B_z \neq 0$ )，能量不仅与 $n$ 有关，而且与 $m$ 有关，使原来简并的能级发生了分裂，这种现象称为 Zeeman

效应.

### 1.11.3 氢原子的维里 (virial) 定理

在 1.3 节中, 我们曾采用 Rutherford 原子模型和静电理论导出了一个核和一个电子所构成体系的 virial 定理(1-19)和(1-20)式. 下面我们将证明, 对于氢原子的基态 (即能量最低的状态)  $\psi_{1s}$  下的电子, 也满足 virial

$$\text{定理} \quad E_1 = \frac{1}{2} \bar{V}_{1s} = -\bar{T}_{1s} \quad (1-182)$$

因为氢原子的波函数  $\psi_{nlm}$  虽然是  $\hat{H}$  的本征函数, 但并不是动能算符  $\hat{T}$  或势能算符  $\hat{V}$  的本征函数, 所以在  $\psi_{nlm}$  态下的电子的动能或势能都没有确定值, 只能计算其平均值  $\bar{V}$  和  $\bar{T}$

$$\begin{aligned} \bar{V}_{1s} &= \int \psi_{1s}^* \left[ -\frac{Ze^2}{r} \right] \psi_{1s} dv = -\frac{Z^3}{\pi a_0^3} (Ze^2) \int e^{-Zr/a_0} \left[ \frac{1}{r} \right] e^{-Zr/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} \\ \bar{T}_{1s} &= \int \psi_{1s}^* \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \right] \psi_{1s} dv = -\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \int e^{-Zr/a_0} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \right] e^{-Zr/a_0} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \frac{Z^2 e^2}{a_0} \end{aligned}$$

其中  $a_0 = \hbar^2 / (\mu e^2)$ , 比较(1-146)式可得 virial 定理  $E_1 = \frac{1}{2} \bar{V}_{1s} = -\bar{T}_{1s}$

对于一般状态  $\psi_{nlm}$  下的电子, 同样能得到  $E_n = \frac{1}{2} \bar{V}_{nlm} = -\bar{T}_{nlm} \quad (1-183)$

对于多电子原子或分子体系, 如果只考虑库仑(Coulomb)相互作用, 可以证明 virial 定理是普遍成立的:

$$E = \frac{1}{2} \bar{V} = -\bar{T} \quad (1-184)$$

其中  $E$  是体系的总能量,  $\bar{V}$  为体系的平均总势能,  $\bar{T}$  为体系的平均总动能。

virial 定理的应用十分广泛. 以后我们将看到, 对于复杂的多电子体系, 现在尚无法精确求解其 Schrödinger 方程, 往往采用各种近似计算方法以得到近似的波函数和能量. virial 定理可作为检验近似计算结果精确程度的依据和选择经验参数的标准。

## 1.12 氢原子的电子分布图

我们已由氢原子电子的 Schrödinger 方程解出了电子的一系列波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ ,  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$  描述了电子的几率分布, 电子的这种几率分布常被形象地说成是电子云. 在不同状态下的电子, 其几率分布不同, 即称电子云的形状不同, 若能绘出波函数  $\psi$  和几率密度  $|\psi|^2$  随  $r, \theta, \varphi$  变化的图形, 对研究原子间的成键作用和分子的几何构型等化学问题显然是有益的, 但  $\psi$  是  $r, \theta, \varphi$  三个坐标的函数, 因而需要四维空间才能绘出  $\psi$  与  $r, \theta, \varphi$  的关系图, 这很难实现, 然而, 因为氢原子电子的波函数

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

因此可以分别绘出  $R_{nl}(r)$  随  $r$  变化的关系图和  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  随  $\theta, \varphi$  变化的关系图, 再将这两种图形合起来考虑, 就可以了解  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  的完整形象了。

### 1.12.1 径向分布图

氢原子电子的径向函数和径向分布 ( $n=1, 2, 3$ ) 如图 1.7 所示. 其中图 1.7(a)是  $R-r$  图. 因为  $R_{nl}(r)$  与磁量子数  $m$  无关, 所以凡是量子数  $n, l$  相同的状态, 其  $R-r$  图都是相同的, 从图中可以看出, 径向函数等于零的点 (称为节点) 的数目是  $n-l-1$ . 在以节点到原点为半径的球面上,  $R=0$ , 这个球面称为节面, 从图中还可以看出, 只有  $s$  函数在原点具有非零值。

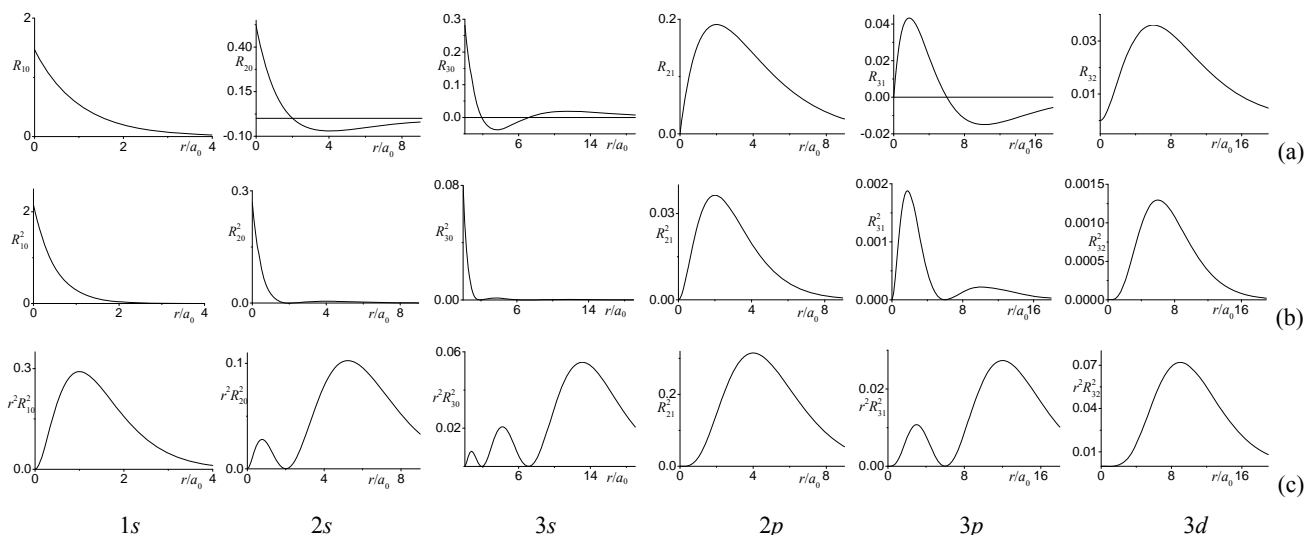


图 1.7 氢原子电子的径向函数和径向分布

径向函数的平方  $R^2$  与  $r$  的关系图是图 1.7(b).  $R^2$ - $r$  图表示了在确定的方向上 (固定  $\theta$  和  $\varphi$ ) 电子的几率密度与  $r$  的关系. 从图中可以看出,  $s$  函数所描述的电子在核附近有相当大的几率密度, 而  $p$  电子和  $d$  电子在核上的几率密度等于零, 后面我们将用这一结果来讨论多电子原子的屏蔽效应.

径向函数的归一化可表示为

$$\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (1-185)$$

上式表明,  $[R_{nl}(r)]^2$  是径向单位长度上电子出现的几率, 其与  $r$  的关系图为图 1.7(c). 从图中可以看出,  $1s$  函数,  $2p$  函数和  $3d$  函数的  $R^2 r^2$  的最大值所对应的  $r$  分别是  $a_0/Z$ 、 $4a_0/Z$  和  $9a_0/Z$ , 即这些电子云的最可几径向距离  $r$  与  $n^2/Z$  成正比, 从而可以粗略估计电子云的延伸范围: 当主量子数增大时, 电子云的分布会远离核, 当核电荷  $Z$  增大时, 电子云的分布会靠近核, 这可以用来解释何以原子半径随周期数的增加而增大、随主族序列的增加而缩小, 尽管在量子力学中, 弥散的电子云的图像使原子半径的概念变得模糊了.

### 1.12.2 角度分布图

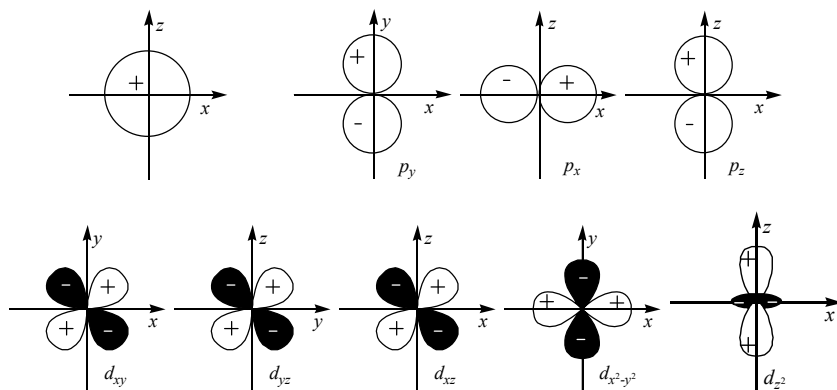


图 1.8  $s$ ,  $p$ ,  $d$  函数的角度分布

图 1.8 是  $s$ ,  $p$ ,  $d$  函数曲角度分布图, 即波函数  $y$  的角度部分  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  随方向  $\theta, \varphi$  变化的图形. 因为  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  只与量子数  $l$  和  $m$  有关, 而与主量子数  $n$  无关, 因此量子数  $l$  和  $m$  相同的状态, 例如  $2p_z$ ,  $3p_z$ ,  $4p_z$  状态, 其角度分布都相同. 下面以  $p_z$  函数为例来说明波函数角度分布图的画法.

由(1-129)式和(1-127)式(并注意  $t = \cos\theta$ )得  $Y_{pz} = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

表 1-2  $\theta$  值所对应的  $Y_{10}$  值

$\theta^\circ$	0	15	30	45	60	90
	180	165	150	135	120	
$Y_{10}$	$\pm 0.4886$	$\pm 0.4720$	$\pm 0.4231$	$\pm 0.3455$	$\pm 0.2443$	0.0

按上式可计算不同  $\theta$  值时的  $Y_{10}$  值, 结果如表 1-2 所示. 由这些数据可作  $Y_{10}$  的球坐标图; 从坐标原点向  $\theta$  方向引射线, 射线长度为  $|Y_{10}|$ , 所有射线的端点在空间形成一条曲线, 因  $Y_{10}$  不含幅角  $\varphi$ , 所以可以把这条曲线绕  $z$  轴旋转一周而形成曲面, 这就是  $Y_{10}$  (即  $p_z$  函数) 的角度分布图, 在一般情况下,  $Y_{10}$  是  $\theta$  和  $\varphi$  的函数, 以  $|Y_{10}|$  为长度的指向  $(\theta, \varphi)$  方向的射线端点即形成空间曲面, 该曲面就是  $\psi_{nlm}$  的角度分布图. 可见, 旋转只是在  $Y_{10}$  这一特例下才是必要的. 图 1.8 中的正负号表示  $Y_{lm}$  的正负. 图 1.9 是  $s, p, d$  电子云的角度分布, 即  $|Y_{lm}|^2$  随  $\theta$  和  $\varphi$  变化的关系图.  $|Y_{lm}|^2$  表示电子在方向  $(\theta, \varphi)$  上单位立体角内出现的几率, 若在  $(\theta, \varphi)$  方向上立体角元  $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  内电子出现的几率为  $dw$ , 则

$$|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = dw/d\omega \quad (1-186)$$

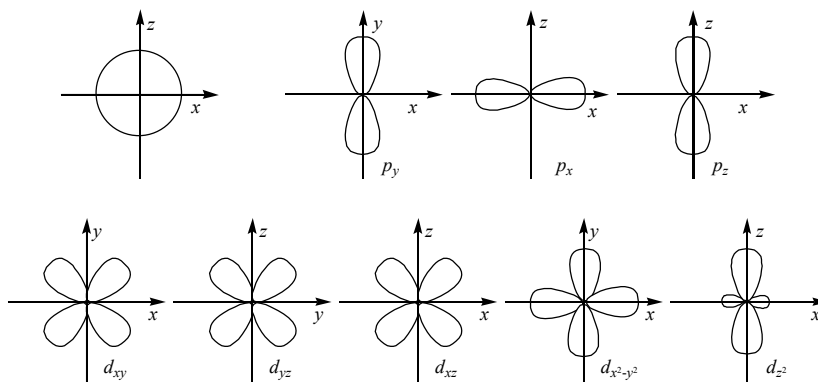


图 1.9  $s, p, d$  电子云的角度分布  $(|Y_{lm}|^2)$

在以核为中心的同—球面上各点的径向函数  $R_{nl}(r)$  都相同, 所以  $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$  也就是同—球面上各点几率密度  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$  的相对大小.

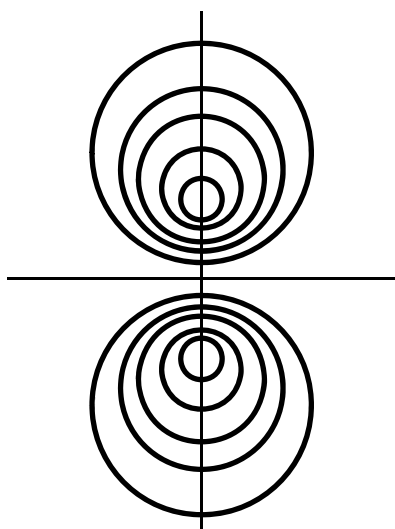


图 1.10  $|\psi_{2p_z}|^2$  的等几率密度线图

### 1.12.3 空间分布图

上面我们分别讨论了电子的径向分布和角度分布, 如果我们想要表示空间不同点的几率密度  $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ , 我们必须同一时考虑其径向分布和角度分布, 一种常用的方法是绘出等几率密度线图: 选择通过原点的各种不同平面, 在每个平面上把  $|\psi|^2$  相等的点连接起来即是一条等几率密度线, 每一条等密度线上  $|\psi|^2$  都等于一个确定的常数; 对应于  $|\psi|^2$  等于不同的数值, 可得到一组等密度线, 这就是等密度线图. 图 1.10 是  $|\psi_{2p_z}|^2$  的等密度线图.

在三维空间中,  $|\psi|^2$  等于某一常数的图形是一个封闭曲面, 这种曲面称为等几率密度面. 显然, 等几率密度线是等几率密度而与指定平面的交线, 为了表示  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  的形状和大小, 常把封进电子的几率是 0.9 的等密度而当作界面. 界面就几率率密度等于某一数值的等密度面.

## 1.13 电子自旋和角动量耦合

### 1.13.1 电子自旋

图 1.11 是斯特恩-盖拉赫(Stern-Gerlach)所做的证明. 电子自旋实验的示意图, 其中由  $K$  发射出的  $s$  态氢原子束经过狭缝  $AA$  和不均匀磁场, 最后射到照相底片  $PP$  上, 实验结果是氢原子束发生分裂以致在底片上出现两条分立的线.

如果电子只有轨道角动量, 则轨道角动量所产生的磁矩与外磁场  $B_z$  的相互作用势能  $E_B$ [见(1-178)式]为

$$E_B = -\frac{\beta_e B_z}{\hbar} M_z$$

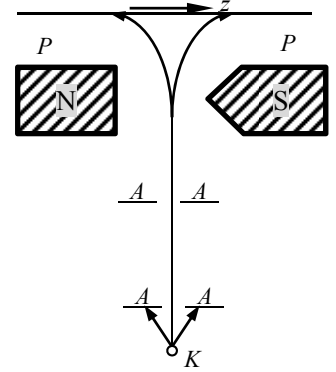


图 1.11 电子自旋的实验

则电子在不均匀磁场中所受的力  $F_z$  为 
$$F_z = -\frac{\partial E_B}{\partial z} = -\frac{\beta_e M_z}{\hbar} \frac{\partial B_z}{\partial z} = -m\beta_e \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (1-187)$$

上式中用到了轨道角动量的  $z$  分量  $M_z = m\hbar$ . 对于  $s$  态的氢原子, 磁量子数  $m=0$ , 由上式可知  $F_z=0$ . 但上述实验发现  $F_z$  为大小相等方向相反的两个数值, 这说明电子除了具有轨道角动量外, 还有另一种与轨道角动量无关的固有角动量, 即电子自旋角动量.

自旋角动量最初(1925 年)是由乌伦贝克(Uhlenbeck)和高德斯密特(Goudsmit)以假设的形式提出的:

(1)每个电子具有自旋角动量  $S$ , 它在空间任何方向的投影只能取两个数值

$$S_z = \pm \frac{1}{2}\hbar \quad (1-188)$$

(2)每个电子具有自旋磁矩  $\mu_s$ , 它和自旋角动量  $S$  的关系是

$$\mu_s = -\frac{e}{mc} S \quad (1-189)$$

式中  $-e$  是电子的电荷,  $m$  是电子的质量. 相应的  $z$  分量关系为

$$\mu_{sz} = -\frac{e}{mc} S_z \quad (1-190)$$

由(1-188)式知,  $\mu_s$  在空间任一方向的投影也只能取两个数值.

电子既然具有自旋, 就需要用自旋波函数来描述电子的自旋状态. 设电子的自旋波函数为  $\eta(m_s)$ , 其中  $m_s$  为自旋坐标, 于是氢原子电子的完全波函数可写成为空间波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  和自旋波函数  $\eta(m_s)$  的乘积

$$u(r, \theta, \varphi, m_s) = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \eta(m_s) \quad (1-191)$$

人们习惯上总把单电子的空间波函数称为轨道(orbital). 原子轨道(atomic orbital, 记为 AO)就是原子中的某个电子的空间波函数, 分子轨道(molecular orbital, 记为 MO)就是分子中的某个电子的空间波函数, (1-191)式所表示的含有自旋波函数的轨道  $u(r, \theta, \varphi, m_s)$  称为自旋轨道(或称为旋轨轨道, 是 spin-orbital 的两种译法).

电子的自旋是一种相对论效应, 不能把自旋理解为电子绕自身轴线的旋转, 而只能用自旋角动量来抽象地描述电子的自旋运动, 这正像用轨道角动量来描述没有确切轨道的电子的空间运动一样, 电子的自旋角动量和轨道角动量所对应的磁矩之间存在着相互作用能, 这称之为自旋轨道耦合(spin-orbit coupling). 自旋和轨道间的相互作用能通常较小, 一般在电子的 Hamilton 算符中忽略这种相互作用项, 这样在 Schrödinger 方程中就不含有自旋, 因此, 自旋波函数就无法从求解 Schrödinger 方程得到. 而且自旋角动量也没有经典的对应表达式, 不能利用(1-68)和(1-69)式的变换关系得到自旋算符. 通常在非相对论量子力学中, 总是采用与轨道角动量对比的方式写出自旋的本征方程, 而不给自旋算符和自旋波函数以明确的表达式.

对于轨道角动量, 有角动量平方算符  $\hat{M}^2$  和角动量  $z$  分量算符  $\hat{M}_z$  且

$$\hat{M}^2 \psi = l(l+1)\hbar^2 \psi \quad (1-192) \quad \hat{M}_z \psi = m\hbar \psi \quad (1-193)$$

其中 $\psi$ 是 $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数,  $l$ 为角量子数,  $m$ 为磁量子数。

对于自旋角动量, 与轨道角动量相对应, 有自旋角动量平方算符 $\hat{S}^2$ 和自旋角动量的 $z$ 分量算符 $\hat{S}_z$ , 且

$$\hat{S}^2\eta=s(s+1)\hbar^2\eta \quad (1-194) \quad \hat{S}_z\eta=m_s\hbar\eta \quad (1-195)$$

其中 $\eta$ 为自旋波函数, 即 $\hat{S}^2$ 和 $\hat{S}_z$ 的共同本征函数,  $s$ 为自旋量子数,  $m_s$ 为自旋磁量子数。

对于轨道角动量,  $m\hbar$ 为其在 $z$ 方向的投影, 相应的,  $m_s\hbar$ 是自旋角动量在 $z$ 方向的投影, 由(1-188)式知, 自旋角动量在 $z$ 方向的投影只能取两个数值:  $\pm\frac{1}{2}\hbar$ , 因此

$$m_s=\pm\frac{1}{2} \quad (1-194)$$

即 $m_s$ 只能取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个数值。

对于轨道角动量, 有关系式  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  (1-195)

即 $m$ 的最大值为 $l$ ,  $m$ 的最小值为 $-l$ , 相邻的 $m$ 值的差为 $1$ 。对于自旋角动量,  $m_s$ 和 $s$ 也应满足同样的关系, 只能取为

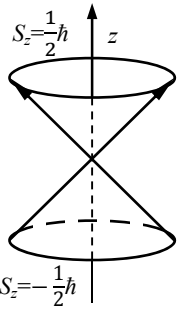
$$m_s=\pm\frac{1}{2} \quad (1-196)$$

即

$$s=\frac{1}{2} \quad (1-197)$$

自旋量子数 $s$ 只能是 $\frac{1}{2}$ , 因此自旋角动量的长度为

$$|S|=\sqrt{s(s+1)}\hbar=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (1-198)$$



自旋角动量的 $z$ 分量只有 $\pm\frac{1}{2}\hbar$ 两个数值[见(1-188)式], 所以自旋角动量 $S$ 只有两种空间取向, 如图 1.12 所示, 当电子处在 $S_z=\frac{1}{2}\hbar$ 的状态时,  $m_s=\frac{1}{2}$ 称为电子处在自旋向上的状态, 或

称为电子处在 $\alpha$ 状态, 这时电子的自旋波函数用 $\alpha$ 表示, 当电子处在 $S_z=-\frac{1}{2}\hbar$ 的状态时, 称为电子处在 $\beta$ 状态, 这时电子的自旋波函数用 $\beta$ 表示。实际上常把 $m_s$ 看成是自旋坐标, 则自旋波函数 $\eta(m_s)$ 由于 $m_s$ 的数值不同而有两种形式, 即描述两种自旋状态。

图 1.12 电子自旋

角动量的空间取向  $m_s=-\frac{1}{2}$ , 称为电子处在自旋向下的状态, 或称为电子处在 $\beta$ 状态, 这时电子的自旋波函数用 $\beta$ 表示。实际上常把 $m_s$ 看成是自旋坐标, 则自旋波函数 $\eta(m_s)$ 由于 $m_s$ 的数值不同而有两种形式, 即描述两种自旋状态。

$$\eta(m_s=\frac{1}{2})=\alpha \quad \eta(m_s=-\frac{1}{2})=\beta \quad (1-199)$$

自旋波函数也应满足正交归一化条件:  $\int \eta_1^*(m_s)\eta_2(m_s)dm_s=\delta_{12}$

因为自旋坐标 $m_s=\pm\frac{1}{2}$ 两个分立值, 所以上式的积分变为求和。

$$\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s)\alpha(m_s)=\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \beta^*(m_s)\beta(m_s)=1 \quad \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s)\beta(m_s)=\sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \beta^*(m_s)\alpha(m_s)=0$$

为同时满足以上两式的正交归一化条件, 一般简单地取为

$$\alpha(\frac{1}{2})=1 \quad \alpha(-\frac{1}{2})=0 \quad \beta(\frac{1}{2})=0 \quad \beta(-\frac{1}{2})=1 \quad (1-200)$$

利用两种自旋波函数 $\alpha$ 和 $\beta$ , 可以把(1-194)和(1-195)式写成明确的形式:

$$\hat{S}^2\alpha=\frac{3}{4}\hbar^2\alpha, \hat{S}^2\beta=\frac{3}{4}\hbar^2\beta \quad \hat{S}_z\alpha=\frac{1}{2}\hbar\alpha, \hat{S}_z\beta=-\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (1-201)$$

考虑电子的自旋之后, 氢原子电子的状态要用自旋轨道 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)\eta(m_s)$ 来描述, 或者简单地用四个量



子数  $n, l, m, m_s$  来表示.

### 1.13.2 角动量耦合

电子既具有轨道角动量又具有自旋角动量, 这两个角动量的矢量和就是电子的总角动量. 下面我们讨论两个角动量的耦合问题, 为了不失一般性, 设这两个角动量为  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$ , 它们可以是一个电子的轨道角动量和自旋角动量, 也可以是两个电子的轨道角动量, 还可以是两个电子的自旋角动量. 因为  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的空间取向是量子化的, 所以总角动量

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (1-202)$$

也是量子化的. 设总角动量量子数为  $j$ , 则角动量的长度为

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \quad (1-203)$$

总角动量的  $z$  分量为

$$J_z = m_j \hbar \quad (1-204)$$

其中  $m_j$  为总角动量的磁量子数.  $m_j$  的值为  $m_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$

$$(1-205)$$

即总角动量  $\mathbf{J}$ , 有  $2j+1$  种空间取向.

从上面这些表达式中容易看出, 只要能得到总角动量量子数  $j$ , 总角动量  $\mathbf{J}$  的长度和空间取向就随之确定.  $j$  显然与角动量  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的量子数  $j_1$  和  $j_2$  有关, 下面我们举例说明这种关系. 由(1-202)式得

$$J_z = J_{z1} + J_{z2} = (m_{j1} + m_{j2})\hbar$$

式中  $m_{j1}$  和  $m_{j2}$  分别是  $\mathbf{J}_1$  和  $\mathbf{J}_2$  的磁量子数. 上式与(1-204)比较, 得

$$m_j = m_{j1} + m_{j2} \quad (1-206)$$

设  $j_1=2, j_2=1$ , 则

$$m_{j1}=2, 1, 0, -1, -2 \quad m_{j2}=1, 0, -1$$

由(1-206)式可得  $m_j$  的值为

$$\begin{array}{ccccc|c} 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & \\ \hline 2 & 1 & 0 & -1 & & -2 \\ \hline 1 & 0 & -1 & & & -2 \\ & & & & & -3 \end{array}$$

共计 15 个数, 可分为三组, 按(1-205)式可得  $j$  的三个数值:

$$m_j=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3; \quad j=3$$

$$m_j=2, 1, 0, -1, -2; \quad j=2$$

$$m_j=1, 0, -1; \quad j=1$$

可以把这个例子的结果推广到一般情况: 量子数为  $j_1$  和  $j_2$  的两个角动量耦合而生成的总角动量量子数  $j$  为

$$j=j_1+j_2, j_1+j_2-1, \dots, |j_1-j_2| \quad (1-207)$$

即最大的  $j$  为  $j_1+j_2$ , 最小的  $j$  为  $|j_1-j_2|$ , 其余的  $j$  依次差 1. 这个结论的普遍性可用量子力学中的角动量理论严格证明.

对于氢原子, 如果电子处在  $2p$  态, 则  $l=1$ , 电子的自旋量子数  $s$  恒为  $\frac{1}{2}$ , 所以

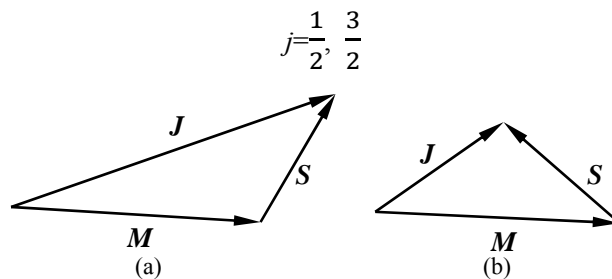


图 1.13 角动量耦合

由(1-203)式可以计算出  $|\mathbf{J}|$  的两个数值:  $\frac{\sqrt{15}}{2}\hbar, \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ . 这表明电子的轨道角动量  $\mathbf{M}$  和自旋角动量  $\mathbf{S}$  有两种相

对取向，如图 1.13 的(a)和(b)所示，其中： $|M|=\sqrt{2}\hbar$ ， $|S|=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ ，(a)  $|J|=\frac{\sqrt{15}}{2}\hbar$ ，(b)  $|J|=\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$  利用余弦定理可以计算出  $M$  和  $S$  之间的夹角分别是  $66^\circ$ (a)和  $145^\circ$ (b)。

这样，描述氢原子电子的状态，既可以用量子数( $n, l, m, m_s$ )，也可以用量子数( $n, l, j, m_j$ )，例如对于氢的 2p 电子，两种描述方式都有六种状态，如表 1-2 所示。

表 1-2 氢原子 2p 电子的状态

$n$	$l$	$m$	$m_s$	$j$	$m_j$
2	1	0	1/2	1/2	1/2
2	1	0	-1/2	1/2	-1/2
2	1	1	1/2	3/2	3/2
2	1	1	-1/2	3/2	1/2
2	1	-1	-1/2	3/2	-1/2
2	1	-1	1/2	3/2	-3/2

## 习题

1. K 的电子逸出功是 2.2 eV，Ni 的电子逸出功是 5.0 eV，而  $1\text{eV}=1.6\times 10^{-12}\text{ erg}$ ，波长为 4000 Å 的紫光能否引起金属 K 和 Ni 的光电效应？

2. 考虑相对论效应，则以速度  $v$  运动的粒子的动能为

$$T=\mu_0c^2/\sqrt{1-v^2/c^2}-\mu_0c^2$$

其中  $\mu_0$  为粒子的静止质量。试证明当  $v\ll c$  时， $T\approx\frac{1}{2}\mu_0v^2$

3. 计算红光  $\lambda=6000\text{ Å}$  和 X 射线  $\lambda=1\text{ Å}$  的一个光子的能量、动量和质量。

4. 试求下列各粒子的 de Broglie 波长

(a) 100eV 的自由电子。

(b) 0.1eV，质量为 1g 的粒子。

5. 质量为  $m$  的粒子，在弹性力  $-kx$  作用下运动，试写出其 Schrödinger 方程。

6. 写出一个被束缚在半径为  $a$  的圆周上运动的粒子的 Schrödinger 方程，并求其解。

7. 已知在一维方势阱中运动的粒子的波函数为  $\psi=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}x)$ ，其中  $a$  为势阱的长度。试计算：

(a) 粒子动量的平方。

(b)  $n$  取何值时粒子在区间  $[0, \frac{1}{4}a]$  的几率最大。

8. 用不确定原理和 virial 定理判断下列论断是否正确：中子是由相距小于  $10^{-13}\text{cm}$  的质子和电子用 Coulomb 力结合起来的粒子。

9. 证明  $\psi(x)=e^{kx}$  是  $P_x$  的本征函数，并说明  $k$  的取值情况。

10. 试计算  $\text{Li}^{2+}$  离子 2s 和 2p 轨道上电子的电离能。

11. 忽略电子的自旋轨道相互作用，但考虑电子的自旋状态，试确定主量子数是  $n$  的氢原子电子能级的简并度。

12. 在求解氢原子电子的 Schrödinger 方程时，曾忽略了万有引力的作用。质子和电子在万有引力作用下的势能为

$$V'=GMm/r$$

其中万有引力常数  $G=6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算  $V'$  所引起的电子能量的修正值。

13. 试比较能量算符  $\hat{H}$  和  $\hat{H} + \hat{C}$  的本征值和本征函数。其中  $\hat{C}$  为任一常数  $c$  所对应的算符。

14. 验证

$$\psi = c_1(1 + c_2 r)e^{-ar}$$

是氢原子 Schrödinger 方程的解，并确定  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $a$  和能量  $E$ 。

15. 求氢原子中处于  $\psi_{1s}$  状态的电子矢径  $r$  的平均值  $\langle r \rangle$ 。

16. 求氢原子中处于  $\psi_{1s}$  状态的电子出现在  $r=2a_0$  的球内的几率。

17. 求氢原子中处于  $\psi_{2pz}$  状态的电子出现在  $\theta \leq 45^\circ$  的圆锥内的几率。

18. 求氢原子中处于  $\psi_{321}$  状态的电子的角动量与  $z$  轴的夹角。

19. 处于  $l=2$  的电子，求其自旋角动量和轨道角动量的夹角。

20. 比较 H 的  $2s$  电子、 $\text{He}^+$  的  $2s$  电子和  $\text{He}(1s^1 2s^1)$  的  $2s$  电子能量的高低。

21. 设氢原子的电子处在状态  $\psi = c_1 \psi_{210} + c_2 \psi_{211} + c_3 \psi_{31-1}$ ，其中  $\psi$ ,  $\psi_{210}$ ,  $\psi_{211}$ ,  $\psi_{31-1}$  都是归一化的。试由  $c_1^2$ ,  $c_2^2$ ,  $c_3^2$  的物理意义计算

①能量的平均值。

②能量是  $-R/4$  的几率。

③角动量的平均值。

④角动量是  $\sqrt{2}\hbar$  的几率。

⑤角动量  $z$  分量的平均值。

⑥角动量  $z$  分量是  $2\hbar$  的几率。

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第二章 多电子原子 .....	41
2.1 变分法 .....	41
2.1.1 变分原理 .....	41
2.1.2 变分法 .....	41
2.2 氢原子基态的变分处理 .....	42
2.2.1 氢原子的 Schrödinger 方程 .....	42
2.2.2 原子单位 .....	43
2.2.3 单电子近似 .....	43
2.2.4 反对称波函数和泡利(Pauli)原理 .....	44
2.2.5 氢原子基态的变分处理 .....	44
2.3 自洽场方法 .....	46
2.3.1 氢原子总能量的表达式 .....	46
2.3.2 哈特里-福克(Hartree-Fock)方程 .....	48
2.4 中心力场近似 .....	49
2.4.1 中心力场近似 .....	49
2.4.2 屏蔽常数和轨道指数 .....	50
2.5 原子内电子的排布 .....	52
2.5.1 Pauli 原理 .....	52
2.5.2 能量最低原理 .....	53
2.5.3 洪特(Hund)规则 .....	54
2.6 原子的状态和原子光谱项 .....	54
2.6.1 电子组态与原子状态 .....	54
2.6.2 原子光谱项 .....	55
2.6.3 举例说明原子光谱项的写法 .....	56
2.7 原子光谱 .....	58
2.7.1 原子发射光谱和原子吸收光谱 .....	58
2.7.2 原子光谱项所对应的能级 .....	59
2.7.3 原子光谱的选择定则 .....	60
2.8 定态微扰理论 .....	60
2.8.1 非简并情况下的定态微扰理论 .....	61
2.8.2 简并情况下的定态微扰理论 .....	63
2.9 定态微扰理论的简单应用 .....	63
2.9.1 氢原子基态的微扰处理 .....	64
2.9.2 氢原子的一级斯塔克(Stark)效应 .....	65
习题 .....	65

## 第二章 多电子原子

### 2.1 变分法

第一章讨论了简单体系的 Schrödinger 方程的求解问题。对于像氢原子这样的只含有一个电子的体系，曾花费了我们很大的气力才得到了精确的能量本征函数和本征值。可以想象，对于含有多个电子的体系，精确求解其 Schrödinger 方程会更加困难，实际上经常遇到的体系都不能精确求解，往往采用近似计算方法求其近似解，变分法就是量子力学中常用的近似方法。

#### 2.1.1 变分原理

变分法的基础是变分原理：对于任何一个满足体系所要求边界条件的近似基态波函数  $\Psi_0'$ ，则由  $\Psi_0'$  所计算的近似基态能量  $\langle E_0 \rangle$  满足

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\int \Psi_0'^* \hat{H} \Psi_0' d\tau}{\int \Psi_0'^* \Psi_0' d\tau} \geq E_0 \quad (2-1)$$

式中  $\hat{H}$  为体系的 Hamilton 算符， $E_0$  是  $\hat{H}$  的最低的能量本征值。

下面证明(2-1)式。设  $\hat{H}$  的本征函数系为  $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_i, \dots$   
所对应的能量本征值为  $E_0 < E_1 \leq \dots \leq E_i \leq \dots$

即满足

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2-2)$$

则  $\Psi_0, \Psi_1, \dots$  构成完全系。满足体系的边界条件的近似基态波函数  $\Psi_0'$ ，可由这组本征函数系展开

$$\Psi_0' = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2-3)$$

将(2-3)式代入(2-1)式，得

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j E_i \delta_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij}} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \quad (2-4)$$

上式利用了本征函数的正交归一性

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (2-5)$$

由(2-4)式得

$$\langle E_0 \rangle - E_0 = \frac{\sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)}{\sum_i |c_i|^2} \geq 0$$

(2-1)式证毕。(2-1)式表明，用任何近似的波函数  $\Psi_0'$  所计算的能量平均值  $\langle E_0 \rangle$  总是大于或等于真正的基态能量  $E_0$ 。

#### 2.1.2 变分法

变分法就是利用变分原理计算近似的基态波函数  $\Psi_0'$  和基态能量  $E_0$ ，在计算中把  $\Psi_0'$  选为含有若干可调参数  $a_1, a_2, \dots, a_m$  的函数  $\Psi_0'(a_1, a_2, \dots, a_m)$ ，那么由(2-1)式可知，近似的基态能量也将是这些参数的函数，即  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$ 。而且按照变分原理，最接近真正基态能量  $E_0$  的  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  应该是  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  的极小值，即应满足

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial a_1} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial a_2} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{\partial}{\partial a_m} \langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle &= 0\end{aligned}\quad (2-6)$$

由这一方程组可解出最佳参数  $a_1, a_2, \dots, a_m$ . 这组参数所对应的  $\langle E_0'(a_1, a_2, \dots, a_m) \rangle$  就是最佳的近似基态能量, 而这组参数所对应的  $\Psi_0'(a_1, a_2, \dots, a_m)$  就是满足能量最低条件的最佳近似基态波函数. 但是用这个波函数计算其它力学量的平均值, 其近似程度不一定最好.

如果尝试变分函数  $\Psi_n'$  与能量较低的本征态  $\Psi_i$  都正交, 即

$$\int \Psi_i^* \Psi_n' d\tau = 0 \quad (i=0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (2-7)$$

则  $\Psi_n'$  可用本征函数系  $\{\Psi_i\}$  展开

$$\Psi_n' = \sum_i c_i \Psi_i \quad (2-8)$$

利用  $\{\Psi_i\}$  的正交归一性, 得

$$c_i = \int \Psi_i^* \Psi_n' d\tau \quad (2-9)$$

由(2-7)式得

$$c_1 = c_2 = \dots = c_{n-1} = 0 \quad (2-10)$$

所以展开式(2-8)是从  $i=n$  开始

$$\Psi_n' = \sum_{i=n} c_i \Psi_i \quad (2-11)$$

采用(2-1)式的证明方法, 容易得到

$$\langle E_n' \rangle = \frac{\int \Psi_n'^* \hat{H} \Psi_n' d\tau}{\int \Psi_n'^* \Psi_n' d\tau} \geq E_n \quad (2-12)$$

上式表明, 也可以用变分法计算激发态的近似能量和近似波函数.

因为精确的  $\Psi_i$  常常很难得到, 所以(2-7)式往往无法直接利用. 如果用近似的  $\Psi_i'$  来代替  $\Psi_i$ , 则(2-12)式不一定可靠, 这使得用变分法计算激发态的近似能量和近似波函数比较困难. 在后面我们会看到, 在某些情况下, 这种计算仍然是可行的.

## 2.2 氢原子基态的变分处理

氢原子有两个电子, 是最简单的多电子原子体系. 本节所讨论的“原子单位”、“单电子近似”、“反对称波函数”等也适用于其它多电子原子和多电子分子.

### 2.2.1 氢原子的 Schrödinger 方程

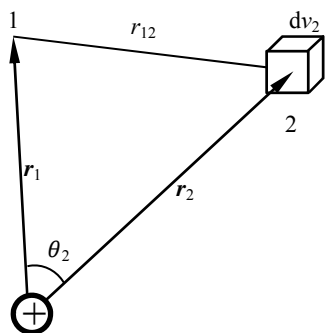


图 2.1 氢原子的坐标

象对氢原子的处理一样, 对于多电子体系的处理, 也普遍采用 Born-Oppenheimer 近似, 即把电子和原子核分开处理, 我们暂不考虑氢原子核的运动, 而仅处理氢原子中的两个电子相对于核的运动. 这时描述氢原子状态的波函数  $F$  应该是两个电子的波函数, 即

$$F = F(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F(1, 2) \quad (2-13)$$

$F$  的这三种形式都是等价的, 都表示  $F$  是两个电子坐标的函数.  $|F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$  的物理意义是: 电子 1 在  $\mathbf{r}_1$  同时电子 2 在  $\mathbf{r}_2$  的几率密度.

把坐标原点选在氢原子核上(见图 2.1), 则氢原子的 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Phi = E\Phi \quad (2-14)$$

式中  $m$  为电子的质量,  $-e$  为电子电荷,  $\hbar$  为 Planck 常数除以  $2\pi$ . 上式的前两项分别是电子 1 和 2 的动能

算符，第三项和第四项分别为电子 1 和 2 与核的作用势能算符； $Z$  为核电荷数，对于氢原子， $Z=2$ ；最后一项是电子间的排斥能算符。

## 2.2.2 原子单位

对于多电子体系的计算常采用原子单位 a.u.，在原子单位下

$$\hbar=1, m=1, e=1 \quad (2-15)$$

即角动量以  $\hbar$  为单位，质量以电子质量为单位，电荷以电子电荷的绝对值为单位。而且长度以 Bohr 半径  $a_0$

为单位

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{ma^2} \approx 0.529\text{\AA} \quad (2-16)$$

能量以哈特里(Hartree)为单位

$$1\text{Hartree} = \frac{me^4}{\hbar^2} \approx 27.2\text{eV} \quad (2-17)$$

采用原子单位有两个优点：(1)可以简化数学表达式。(2)随着实验技术的不断提高，物理常数的测定日趋精确，因此采用原子单位可使计算结果不受当时实验水平的限制。

在原子单位下，氢原子的 Schrödinger 方程变为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\Phi = E\Phi \quad (2-18)$$

## 2.2.3 单电子近似

经 Born-Oppenheimer 近似后，在原子单位下的氢原子的 Schrödinger 方程虽然已经简化成(2-18)式，但这仍然是含有六个坐标变量的偏微分方程，很难精确求解。困难在于在多电子体系的 Schrödinger 方程中含双电子排斥能项

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (2-19)$$

这一项与两个电子的瞬时坐标有关，不能分离变量而化成象氢原子那样的单电子的 Schrödinger 方程，所以不得不引入新的近似——单电子近似。

单电子近似，或称为轨道近似，是处理多电子体系的基本近似。这个近似的思想是：每一个电子受其它电子的瞬时作用，看成是其它电子的平均势场的作用。这样，每个电子都在原子核和其它电子的平均势场中运动，因而每个电子都有自身的单电子波函数和单电子能量。

例如氢原子的基态，从无机化学的教科书中可知其电子组态为  $1s^2$ ，这实际上已经采用了单电子近似：每个电子都有其单电子波函数中  $\phi_{1s}$  和单电子能量  $\epsilon_{1s}$ 。若第一个电子的波函数记为  $\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ ，第二个电子的波函数记为  $\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ ，则第二个电子的电荷密度  $\rho(2)$  应该等于其几率密度  $|\phi_{1s}(2)|^2$  乘以电子的电荷  $e$ 。

$$\rho(2) = e|\phi_{1s}(2)|^2 \quad (2-20)$$

图 2.1 中  $dv_2$  内电子 2 的电荷与电子 1 的作用势能为

$$\frac{1}{r_{12}}e\rho(2)dv_2 = \frac{1}{r_{12}}e^2|\phi_{1s}(2)|^2dv_2 \quad (2-21)$$

电子 2 分布在空间，所以电子 1 和电子 2 间的总排斥势能为

$$\int \frac{e^2|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}dv_2 \quad (2-22)$$

在原子单位下， $e=1$ 。电子 1 的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \int \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}}\right]\phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(1) \quad (2-23)$$

上式就是在单电子近似下的单电子 Schrödinger 方程，在单电子近似下，对每个电子都能得到一个单电子方程，这样就把对多电子体系的求解问题简化为对各单电子的求解问题。

由方程(2-23)所解出的单电子波函数  $\phi_{1s}(1)$  通常称为轨道，原子的单电子波函数称为原子轨道。分子的



单电子波函数称为分子轨道。所以单电子近似又称为轨道近似。方程(2-23)中的能量本征值 $\epsilon_{1s}$ 称为轨道能量。

#### 2.2.4 反对称波函数和泡利(Pauli)原理

电子具有完全相同的质量、电荷等固有性质，在同样的条件下，各电子的行为是完全相同的，电子的这种本质上的不可区分性称为全同性，称电子为全同粒子。同样的，任何一种微观粒子都是全同粒子。按照波函数的统计解释，交换任意两个微观粒子的坐标，将不会影响其几率密度，即

$$|\Phi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N)|^2 = |\Phi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N)|^2 \quad (2-24)$$

$$\text{由此可以得到} \quad \Phi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \pm \Phi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (2-25)$$

这就是说，由于微观粒子的全同性，对于交换任意两个粒子的坐标，其波函数或者是对称的（正号），或者是反对称的（负号）。

理论和实验都已证明：具有半整数自旋量子数的微观粒子，如电子( $s=\frac{1}{2}$ )和质子( $s=\frac{1}{2}$ )等，其波函数是反对称的，这样的粒子称为费米(Fermi)子；具有整数自旋量子数的粒子，如光子( $s=1$ )等，其波函数是对称的，这样的粒子称为玻色(Bose)子。

在轨道近似下， $N$ 个电子体系的反对称波函数可用一个 $N$ 阶行列式表示

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\eta_a(1) & \phi_a(2)\eta_a(2) & \cdots & \phi_a(N)\eta_a(N) \\ \phi_b(1)\eta_b(1) & \phi_b(2)\eta_b(2) & \cdots & \phi_b(N)\eta_b(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_n(1)\eta_n(1) & \phi_n(2)\eta_n(2) & \cdots & \phi_n(N)\eta_n(N) \end{vmatrix} \quad (2-26)$$

这种行列式是由 J. C. 斯雷特(Slater)首先引入的，故称为 Slater 行列式，式中 $1/\sqrt{N!}$ 为归一化常数， $\phi$ 为单电子的空间波函数（轨道）， $\eta$ 为单电子的自旋波函数，交换任意两个电子的坐标，相当于交换行列式中的任意两列，按行列式的性质， $\Phi$ 应改变符号，因而 Slater 行列式可以作为多电子体系的反对称波函数。Slater 行列式表明，电子是不可区分的，不能指定一个电子占据某个特定的自旋轨道，而只能是所有的电子等全重地占据在这一组自旋轨道上。

以后我们将会看到，多电子原子的自旋轨道也须象氢原子那样用四个量子数( $n, l, m$  和  $m_s$ )表示，如 $\phi_a(1)\eta_a(1)$ 实际上是 $\phi_{n_a l_a m_a}(1)\eta_{a(m_{s1})}$ 。如果 Slater 行列式中有两行完全相同，则行列式为零，这表明两个电子占据完全相同的自旋轨道（即两个电子的四个量子数都相同）的几率为零，或者说两个电子不能处在同一状态，这就是大家熟悉的 Pauli 原理。

#### 2.2.5 氦原子基态的变分处理

在多电子原子中，各电子的一组主量子数 $n$ 和角量子数 $l$ 值所确定的电子状态称为电子组态，氦原子基态的电子组态为 $1s^2$ 。在轨道近似下，应该解单电子方程(2-23)以确定 $\epsilon_{1s}$ 和 $\phi_{1s}$ 。但方程(2-23)中的单电子算符

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \int \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad (2-27)$$

$$\text{含有待确定的轨道 } \phi_{1s}, \text{ 所以方程} \quad \hat{h}_1 \phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s} \phi_{1s}(1) \quad (2-28)$$

只能用自洽场方法（我们以后讨论）求解，下面我们先变分法来处理这一问题。

考虑到 $\phi_{1s}(2)$ 是球对称的，所以电子2对电子1的排斥势能算符 $\int \frac{|\phi(2)|^2}{r_{12}}$ 也仅是 $r_1$ 的函数（因为电子2的坐标积分掉了），这就是说，电子2对电子1的排斥势能也是球对称的。这球对称的排斥作用相当于削弱了原子核对电子1的作用，可看成是电子2对原子核的屏蔽，在这种理解的基础上，可作如下近似

$$\int \frac{|\phi_{2s}(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \approx \frac{\sigma}{r_1} \quad (2-29)$$

$\sigma$ 称为屏蔽常数. (2-27)式变为

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z-\sigma}{r_1} \quad (2-30)$$

电子 2 的分布是弥散在整个空间, 所以电子 2 不足以完全屏蔽掉一个质子的作用, 即  $1>\sigma>0$ . 这样电子 1 就可以近似地看成是在有效核电荷  $\lambda=Z-\sigma$  的势场中运动, 其单电子的 Schrödinger 方程(2-28)为

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1}]\phi_{1s}(1) = \epsilon_{1s}\phi_{1s}(1) \quad (2-31)$$

这一方程与氢原子的 Schrödinger 方程具有相同的形式, 所以其解为 (在原子单位下)

$$\phi_{1s}(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\lambda^{3/2}e^{-\lambda r_1} \quad \epsilon_{1s} = -\frac{1}{2}\lambda^2 \quad (2-32)$$

如果把电子 1 对电子 2 的作用也作同样理解, 则

$$\phi_{1s}(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\lambda^{3/2}e^{-\lambda r_2} \quad (2-33)$$

其中  $\lambda$  是待定的变分参数, 可用变分法来确定.

在基态时, 氢原子的两个电子都在  $F_{1s}$  态, 且自旋相反. 由(2-26)式可写出氢原子的基态电子波函数

$$\Phi_{1s}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2-34)$$

这个波函数是个近似波函数, 因为我们用了单电子近似和(2-29)式的近似, 其近似的基态能量为

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\int \Phi^*(1,2)\hat{H}\Phi(1,2)d\tau}{\int \Phi^*(1,2)\Phi(1,2)d\tau} \quad (2-34')$$

因  $\phi_{1s}$  是归一化的, 所以由(2-34)式得

$$\begin{aligned} \int \Phi^*(1,2)\Phi(1,2)d\tau &= \frac{1}{2} \int \{\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\}^2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \int |\phi_{1s}(1)|^2 dv_1 \int |\phi_{1s}(2)|^2 dv_2 \left[ \int \alpha^2(1) dm_{s1} \int \beta^2(2) dm_{s2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \int \beta^2(1) dm_{s1} \int \alpha^2(2) dm_{s2} - 2 \int \alpha(1)\beta(1) dm_{s1} \int \alpha(2)\beta(2) dm_{s2} \right] \right\} \end{aligned}$$

上式利用了自旋波函数的正交归一性, 其中  $d\tau = dv dm_s$ , 把上式代入到(2-34')式, 得

$$\langle E_0 \rangle = \int \Phi(1,2)\hat{H}\Phi(1,2)d\tau \quad (2-35)$$

其中氢原子的电子 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-36)$$

把(2-34)式和(2-36)式代入到(2-35)式, 利用自旋波函数的正交归一性, 得

$$\begin{aligned} \langle E_0 \rangle &= \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^2 \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) \left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-37)$$

为了计算这个积分, 可把(2-36)式改写为

$$\hat{H} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1} \right] + \left[ -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2} \right] + \frac{\lambda-Z}{r_1} + \frac{\lambda-Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2-38)$$

利用(2-31)式和

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2} \right] \phi_{1s}(2) = \epsilon_{1s} \phi_{1s}(2) \quad (2-39)$$

得

$$\langle E_0 \rangle = 2\epsilon_{1s} \int |\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2 dv_1 dv_2 + (\lambda-Z) \left[ \int |\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dv_1 dv_2 \right] + \int |\phi_{1s}(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{1s}(2)|^2 dv_1 dv_2$$

$$\begin{aligned}
&= 2\epsilon_{1s} + (\lambda - Z) \int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1} dv_1 + (\lambda - Z) \int \frac{|\phi_{1s}(2)|^2}{r_2} dv_2 + \int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 \\
&= 2\epsilon_{1s} + 2(\lambda - Z) \int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1} dv_1 + \int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2
\end{aligned} \quad (2-40)$$

其中积分

$$\int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2}{r_1} dv_1 = \int \frac{\frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_1}}{r_1} r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 = \lambda \quad (2-41)$$

(2-40)式中的最后一个积分，涉及到对两个电子坐标的积分。对电子2坐标的积分可选用 $r_1$ 方向为 $z$ 轴，得

$$\begin{aligned}
&\int \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} dv_1 dv_2 = \int dv_1 \frac{|\phi_{1s}(1)|^2 |\phi_{1s}(2)|^2}{r_{12}} r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \\
&= \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 \int \frac{\frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_2}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta_2}} r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 = \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 2\lambda^3 \frac{1}{r_1} \int e^{-2\lambda r_2} r_2 [r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|] dr_2 \\
&= \int dv_1 |\phi_{1s}(1)|^2 4\lambda^3 \frac{1}{r_1} \left[ \int_1^{r_1} e^{-2\lambda r_2} r_2^2 dr_2 + \left[ \int_{r_1}^{\infty} e^{-2\lambda r_2} r_2^2 dr_2 \right] \right. \\
&= \int \frac{1}{\pi} \lambda^3 e^{-2\lambda r_2} \left[ -\frac{1}{r_1} e^{-2\lambda r_2} - \lambda e^{-2\lambda r_2} + \frac{1}{r_1} \right] r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 = \frac{5}{8} \lambda
\end{aligned} \quad (2-42)$$

把(2-32)、(2-41)和(2-42)式代入(2-40)式，得

$$\langle E_0 \rangle = -\lambda^2 + 2(\lambda - Z)\lambda + \frac{5}{8} \lambda = \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8} \lambda \quad (2-43)$$

按变分法，应该选择变分参数 $\lambda$ 使 $\langle E_0 \rangle$ 取极小值，即满足

$$\frac{\partial E_0'}{\partial \lambda} = 0 \quad (2-44)$$

得

$$\lambda = Z - \frac{5}{16} \quad (2-45)$$

将上式代入(2-43)式，可得氦原子( $Z=2$ )基态近似能量

$$\langle E_0 \rangle = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -2.85 \text{ Hartree} = -74.5 \text{ eV} \quad (2-46)$$

氦原子基态能量的实验值为 $-79.0 \text{ eV}$ ，可见用变分法求得的近似能量 $\langle E_0 \rangle$ 确实高于实验值。

在前面我们曾提到 $\lambda$ 是有效核电荷，即

$$\lambda = Z - \sigma \quad (2-47)$$

其中 $\sigma$ 为屏蔽常数。由(2-45)式可知，氦原子 $1s$ 电子之间的屏蔽常数为 $\frac{5}{16} \approx 0.3$ 。关于其它电子的屏蔽常数我们将在后面讨论。

## 2.3 自洽场方法

哈特利-福克(Hartree-Fock)自洽场力法是目前计算原子轨道和分子轨道的最精确方法。本节从简单的例子开始，逐渐展开对自洽场方法的讨论。

### 2.3.1 氦原子总能量的表达式

上节中我们曾得到了基态氦原子总能量的表达式(2-37)，为简单起见，令

$$\langle E_0 \rangle = E_0 \quad -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{\lambda}{r_1} = \hat{H}_1 \quad -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{\lambda}{r_2} = \hat{H}_2 \quad \phi_{1s} = \phi_1 \quad (2-48)$$

则(2-37)式变为

$$\begin{aligned} \langle E_0 \rangle &= \int \phi_1(1)\phi_1(2) \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] \phi_1(1)\phi_1(2) dv_1 dv_2 \\ &= \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 + \int \phi_1(2) \hat{H}_2 \phi_1(2) dv_2 + \int \phi_1(1)\phi_1(2) + \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\phi_1(2) dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-49)$$

上式最后一个积分

$$J_{\phi_1\phi_2} = \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_1(2)|^2 dv_1 dv_2 \quad (2-50)$$

称为 Coulomb 积分, 表示两个电子间的 Coulomb 作用能。

如果氢原子中的一个电子被激发到  $\phi_{2s}$  轨道且两个电子的自旋平行 (都是  $\alpha$  自旋), 并设  $\phi_{2s} = \phi_2$ , 则氢原子的该激发态的电子波函数为

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (2-51)$$

该激发态的电子总能量为

$$\begin{aligned} E_1 &= \int \Phi(1, 2) \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right]^2 \Phi(1, 2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] \left[ \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] dv_1 dv_2 \int |\alpha(1)|^2 |\alpha(2)|^2 dm_{s1} dm_{s2} \end{aligned} \quad (2-52)$$

由于自旋波函数是归一化的, 所以上式关于自旋部分的积分等于 1. 把上式的积分展开总共有 12 项, 但原子轨道是相互正交的, 即

$$\int \phi_1(1)\phi_2(1) dv_1 = \int \phi_2(2)\phi_1(2) dv_2 = 0$$

(2-53)

共有四项等于零, 而且两个电子是不可区分的, 交换两个电子的坐标仅表明两个电子的状态互换, 对能量没有影响, 所以

$$\begin{aligned} \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 &= \int \phi_1(2) \hat{H}_2 \phi_1(2) dv_2 & \int \phi_2(1) \hat{H}_1 \phi_2(1) dv_1 &= \int \phi_2(2) \hat{H}_2 \phi_2(2) dv_2 \\ \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 &= \int |\phi_1(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(1)|^2 dv_1 dv_2 \end{aligned} \quad (2-54)$$

这样, (2-52)式的积分展开只剩下四项:

$$E_1 = \int \phi_1(1) \hat{H}_1 \phi_1(1) dv_1 + \int \phi_2(1) \hat{H}_1 \phi_2(1) dv_1 + \int |\phi_1(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 - \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dv_1 dv_2 \quad (2-55)$$

其中最后一项

$$K_{\phi_1\phi_2} = \int \phi_1(1)\phi_2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(2)\phi_2(2) dv_1 dv_2 \quad (2-56)$$

称为交换积分. 在氢原子基态时, 电子自旋相反, 其总能量  $E_0$  [见(2-49)式] 不含变换积分项; 在两个电子自旋平行的激发态时, 总能量  $E_1$  中含有交换积分. 可见交换积分只有在同自旋的电子间才能存在, 它表示了同自旋电子间的一种相互作用能——交换能, 由(2-55)式可知, 交换积分项是负的, 即自旋相同电子间的交换作用可使总能量降低, 这样, 在其它条件允许的情况下, 电子将尽量保持自旋平行. 由此可解释 Hund 规则:  $l$  相同的简并轨道上的电子将尽量分占不同的轨道而保持自旋平行.

同自旋电子间的交换作用是一种量子效应, 起源于微观粒子的全同性, 可用电子的反对称波函数加以解释, 对于氢原子的基电子态, 两个电子的自旋相反, 当两个电子坐标相同时, 即  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , 由(2-34)式可知,

$$\Phi_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(2) \end{vmatrix} \neq 0 \quad (2-57)$$

这说明两个自旋相反的电子是可以无限靠近的. 对于氢原子的两个电子自旋相同的激发态, 如果两个电子的坐标相同, 即  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , 由(2-51)式可知

$$\Phi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_1) [\alpha(1)\alpha(2) - \alpha(1)\alpha(2)] = 0 \quad (2-58)$$

即同自旋的电子无限靠近的状态是不存在的, 同自旋的电子倾向于互相回避, 好象电子周围存在一个小空间 (Fermi hole), 其它自旋相同的电子无法进入这空间, 致使同自旋电子间的静电排斥作用减弱, 总能量降

低。

### 2.3.2 哈特里-福克(Hartree-Fock)方程

下面把氢原子激发态总能量的表达式(2-55)推广到含有  $N$  个电子的原子体系的一般情况, 设  $\phi_i$  和  $\phi_j$  为自旋轨道, 则总能量为

$$E = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-59)$$

其中“\*”表示复共轭, 最后一项求和只遍及同自旋的电子, 不同自旋的电子因自旋正交而积分为零, 因子  $1/2$  的出现是由于每对电子的积分重复两次, 原子轨道应满足正交归一化条件

$$\int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad (2-60)$$

$$\text{设原子的总波函数为 } \Phi(1, 2, \dots, N), \text{ 则总能量 } E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (2-61)$$

如果原子轨道有一微小变化  $\delta\phi$ , 则  $\Phi$  将有一微小变化  $\delta\Phi$ , 相应的能量  $E$  也会变化  $\delta E$ , 即

$$E + \delta E = \int (\Phi + \delta\Phi)^* \hat{H} (\Phi + \delta\Phi) d\tau = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau$$

上式的最后一项比起前三项来要小得多, 可以忽略, 利用(2-61)一式, 得

$$\delta E = \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \int \Phi^* \hat{H} \delta\Phi d\tau \equiv \int \delta\Phi^* \hat{H} \Phi d\tau + \text{复共轭} \quad (2-62)$$

按照变分原理, 能量  $E$  的极小值应最接近真实的能量. 在  $E$  取极小值时,  $d\Phi$  所对应的  $dE$  等于零. 但其中的变化应受条件(2-60)式的限制, 所以这是一个条件极值问题, 可用拉格朗日(Lagrange)不定乘子法求  $E$  的极小值, 即

$$\delta[E + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\delta_{ij} - \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1)] = 0 \quad (2-63)$$

其中  $\epsilon_{ij}$  为不定乘子, 将(2-59)式代入上式, 许可利用(2-62)式的展开规则将(2-63)式展开

$$\begin{aligned} \delta E - \delta \left[ \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \right] &= \sum_i \int \delta \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \text{复共轭} + \sum_i \sum_j \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &+ \text{复共轭} - \sum_i \sum_j \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 + \text{复共轭} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 + \text{复共轭} \end{aligned} \quad (2-64)$$

上式对 Coulomb 积分和交换积分的变分各有四项, 因  $i$  和  $j$  是等价的而合并成两项, 同时去掉了原来的因子  $1/2$ . 上式中的  $\delta \phi_i^*(1)$  是独立变化的, 上式等于零则要求  $\delta \phi_i^*(1)$  的系数等于零, 即

$$\left[ \hat{H}_1 + \sum_i \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) - \sum_j \int \delta \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (2-65)$$

这个方程叫做 Hartree-Fock 方程, 简称 HF 方程, 可以证明, 其中的  $\epsilon_{ij}$  所构成的矩阵是 Hermite 矩阵, 总可以找到一个  $U$  变换而将其变成对角矩阵, 即  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$  (2-66)

这种变换是把  $\{\phi_i\}$  线性组合起来形成一组新的轨道  $\{\phi_i'\}$ . 在  $\{\phi_i'\}$  下,  $\epsilon_{ij}$  具有对角形式. 我们假定这种变换已经完成, 并仍用  $\{\phi_i\}$  来表示变换后的轨道  $\{\phi_i'\}$ , 则 HF 方程为

$$\left[ \hat{H}_1 + \sum_j \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) - \sum_j \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2-66)$$

上式称为 Hartree-Fock 方程的正则形式. 以后用到的 HF 方程都是这种正则方程. 其中  $\epsilon_i$  就是处在  $\phi_i$  态的单电子能量本征值, 或称为轨道能量, 由方程(2-66)所解出的  $\{\phi_i\}$  可使总能量  $E$  取极小值, 并满足正交归一化的条件(2-60)。

Coulomb 算符  $\hat{J}_j$  的定义为 
$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1)=[\int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2]\phi_i(1) \quad (2-67)$$

交换算符  $\hat{K}_j$  的定义为 
$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1)=[\int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2]\phi_i(1) \quad (2-67)$$

Fock 算符  $\hat{F}_i(1)$  的定义为 
$$\hat{F}_i(1)=\hat{H}_1+\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)] \quad (2-68)$$

利用这三个算符，可将 HF 方程写成下面两种形式：

$$\hat{F}_i(1)\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-69)$$

$$\hat{H}_1+\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-70)$$

Fock 算符中含有待确定的轨道  $\{\phi_i\}$ ，所以 HF 方程只能用自洽场方法求解：先用一组试探轨道  $\{\phi_i^{(0)}\}$  写出 Fock 算符  $\hat{F}_i^{(0)}$ ，解 HF 方程得出一组新的轨道  $\{\phi_i^{(1)}\}$ ，再用  $\{\phi_i^{(1)}\}$  写出新的  $\hat{F}_i^{(1)}$ ，再解 HF 方程得到一组更新的  $\{\phi_i^{(2)}\}$ …。这种迭代过程反复进行，直到进一步迭代时，轨道的变化已经很小（在给定的阈值范围之内）为止，这时就称这些轨道与它们所产生的势场自洽。

## 2.4 中心力场近似

在上一节我们得到了 HF 方程(2-70)。为了便于讨论多电子原子的 HF 方程求解问题，需要把 HF 方程写成更简单的形式。HF 方程中的

$$\hat{H}_1=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1} \quad (2-71)$$

可令电子 1 的势能算符为  $\hat{V}_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ ，则

$$\hat{V}_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)=V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)=-\frac{Z}{r_1}\sum_j[\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1)] \quad (2-72)$$

HF 方程变为 
$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2+V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-73)$$

### 2.4.1 中心力场近似

对于多电子原子轨道中  $\phi_i(1)$  和  $\epsilon_i$  的计算，直接解这一方程仍然比较困难，需要进一步简化。可以证明，闭壳层组态或半满壳层组态，其电荷分布是球对称的，势场也是球对称的，在这种情况下，HF 方程的求解问题要简单得多，对于一般的开壳层组态，势场不是球对称的，为使 HF 方程求解问题简化，一般都引入中心力场近似，把非球对称势场作球平均

$$V_i(r_1)=\frac{\int_0^{2\pi}\int_0^\pi V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)\sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^{2\pi}\int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1} \quad (2-74)$$

用球对称的  $V_i(r_1)$  代替 HF 方程的  $V_i(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ ，从而得到中心力场近似下的 HF 方程

$$[-\frac{1}{2}\nabla_1^2+V_i(r_1)]\phi_i(1)=\epsilon_i\phi_i(1) \quad (2-75)$$

在球对称势场下， $\phi_i(1)$  具有径向函数  $R_{nl}(r_1)$  和球谐函数  $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$  乘积的形式

$$\phi_i(1)=R_{nl}(r_1)Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) \quad (2-78)$$

把上式代入到 HF 方程(2-75)中，因  $V_i(r_1)$  与角度变量  $(\theta_1, \varphi_1)$  无关，所以可以象解氢原子那样分离变量。其中  $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$  所满足的方程就是氢原子波函数角度部分所满足的方程， $Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1)$  与氢原子波函数角度部分完全相同，径向函数  $R_{nl}(r_1)$  所满足的方程与氢原子的径向方程不同，这是因为  $V_i(r_1)$  与氢原子的不同。在原子

单位下，参照(1-130)式，容易得到多电子原子的径向 HF 方程

$$\frac{1}{r_1^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}(r_1)}{dr} \right) + [2\epsilon_i - 2V_i(r_1) - \frac{l(l+1)}{r_1^2}] R_{nl}(r_1) = 0 \quad (2-77)$$

这个方程的  $V_i(r_1)$  与待确定的  $R_{nl}(r_1)$  有关，所以也须采用自洽场方法求解。

径向 HF 方程的求解既可以采用数值方法也可以采用解析方法。数值方法是对  $R_{nl}(r_1)$  的微分、积分等运算，用径向网格点上的数值计算方法完成。函数  $R_{nl}(r_1)$  是以网格点上的数值表的形式给出，而不具有解析的表达式。

径向 HF 方程的解析解法是用已知的基函数集  $\{\chi_k\}$  来展开原子轨道中  $\phi_i(1)$ ，即

$$\phi_i(1) = \sum_k c_{ik} \chi_k \quad (2-78)$$

常用的基函数是 Slater 型轨道(STO)，其形式是  $\chi = r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (2-79)

其中  $\zeta$  为轨道指数。(2-78)式中的展开系数  $c_{ik}$  由自洽场方法确定，实际上，(2-78)式的展开式不要取很多项，只要基函数组中对应于每个径向函数用两个不同轨道指数的 Slater 型轨道，适当选择  $\zeta$  和  $c_{ik}$ ，即可获得相当精确的解。例如，对于 N ( $1s^2 2s^2 2p_1^1 2p_0^1 2p_{-1}^1$ ) 组态，基函数可取为

$$\begin{aligned} \chi_{1s} &= \exp(-8.49597r) & \chi'_{1s} &= \exp(-5.98644r) \\ \chi_{2s} &= r \exp(-2.26086r) & \chi'_{2s} &= r \exp(-1.42457r) \\ \chi_{2p} &= r \exp(-3.24933r) & \chi'_{2p} &= r \exp(-4.49924r) \end{aligned}$$

N 原子轨道的径向函数和轨道能量的计算结果是

$$\begin{aligned} R_{1s} &= -0.27067\chi_{1s} + 0.73875\chi'_{1s} - 0.00293\chi_{2s} + 0.00253\chi'_{2s} & \epsilon_{1s} &= -15.62541 \text{ a.u.} \\ R_{2s} &= 0.01358\chi_{1s} - 0.28393\chi'_{1s} + 0.72969\chi_{2s} + 0.34546\chi'_{2s} & \epsilon_{2s} &= -0.94316 \text{ a.u.} \\ R_{2p} &= -0.28810\chi_{2p} + 0.72826\chi'_{2p} & \epsilon_{2p} &= -0.56587 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

N 原子总能量为  $-54.397951 \text{ a.u.}$ ，精确的 Hartree-Fock 值为  $-54.400924 \text{ a.u.}$  (解析解) 或  $-54.400934 \text{ a.u.}$  (数值解)。这种基组称为双  $\zeta$  基组，可给出较精确的计算结果。

N 原子的计算结果表明，轨道能量  $\epsilon_{2s}$  和  $\epsilon_{2p}$  并不相等，这在多电子原子中是普遍存在的，即轨道能量不仅与主量子数有关，而且与角量子数有关。主量子数相同者，角量子数越大能量越高。

在中心力场近似下，多电子原子的单电子波函数与氢原子的电子波函数具有相同的形式：都是径向函数与球谐函数的乘积，并都用  $n, l, m$  三个量子数表示。只是多电子原子的径向波函数的精确形式，或者需要几个 Slater 轨道的线性组合，或者要用数值表来表示。这对定性的应用常常感到不便，往往需要不是很精确的、却是很简单的多电子原子的径向波函数，为了得到这样的波函数，需要把中心力场近似下的 HF 方程(2-75)作进一步简化。

## 2.4.2 屏蔽常数和轨道指数

在中心力场近似下，电子 1 受其余电子的排斥作用可看作是对原子核的屏蔽，并把这种屏蔽作用近似地用一个屏蔽常数来表示，于是方程(2-75)中的势能算符可近似地写成

$$V_i(r_1) = -\frac{Z-\sigma}{r_1} = -\frac{Z_e}{r_1} \quad (2-80)$$

其中  $\sigma$  为屏蔽常数， $Z_e$  为有效核电荷。方程(2-75)则演变成类氢原子的方程，即

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_e}{r_1} \right] \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (2-81)$$

$\phi_i(1)$  显然具有类氢原子轨道的形式[见表 1-1]，只须用  $Z_e$  代替表 1-1 中的  $Z$  即可得到  $\phi_i(1)$ 。这样所得到的  $\phi_i(1)$  的径向函数是  $r$  的多项式与指数函数的乘积，在原子单位下， $\phi_i(1)$  的形式是

$$[\sum_{n=1}^n a_n r^{n-1}]e^{-Z_e r/n} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2-82)$$

这样的原子轨道在应用上(特别是应用于分子轨道的计算)不大方便，一般总采用 Slater 型轨道来代替(2-82)式，即用(2-79)式表示原子轨道

$$\phi_i(1)=N_{nl}r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2-83)$$

其中  $N_{nl}$  为归一化常数。比较上面两式可知  $\zeta = \frac{Z_e}{n} = \frac{Z - \sigma_i}{n}$  (2-84)

Slater 轨道没有径向节点，它不能很好地逼近(2-82)式类氢轨道的近核行为，但对于分子问题的应用，原子轨道的远离核的部分是重要的，所以 Slater 轨道是对类氢轨道的很好近似。

轨道指数  $\zeta$  可用变分法计算。类似于对氢原子基态的处理那样，选定电子组态，用占据轨道构成反对称的 Slater 行列式波函数，每个轨道都含有有效核电荷  $Z_e$ 。用 Hartree-Fock 自洽场方法逐次改变  $Z_e$ ，在达到自洽时，相应的  $Z_e$  就是使原子总能量取最小值的最佳  $Z_e$ 。由  $Z_e$  可得到  $\zeta$  [见(2-84)式]。

表 2-1 列出了从 He 原子到 Kr 原子的轨道指数  $\zeta$ 。除了 Cr 和 Cu 的电子组态是  $\text{Cr}([\text{Ar}]4s23d4)$  和  $\text{Cu}([\text{Ar}]4s23d9)$  以外，表中其它原子轨道指数的计算都是在基电子组态下完成的。表 2-1 的数据取自于文献 [E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2886(1963)]。

表 2-1 中性原子基态的轨道指数  $\zeta$

	Z	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
He	2	1.6875							
Li	3	2.6906	0.6394						
Be	4	3.6848	0.9560						
Be	5	4.6795	1.2881	1.2107					
C	6	5.6727	1.6083	1.5679					
N	7	6.6651	1.9237	1.9170					
O	8	7.6579	2.2458	2.2266					
F	9	8.6501	2.5638	2.5500					
Ne	10	9.6421	2.8792	2.8792					
Na	11	10.6259	3.2857	3.4009	0.8358				
Mg	12	11.6089	3.6960	3.9129	1.1025				
Al	13	12.5910	4.1068	4.4817	1.3724	1.3552			
Si	14	13.5745	4.5100	4.9725	1.6344	1.4284			
P	15	14.5578	4.9125	5.4806	1.8806	1.6288			
S	16	15.5409	5.3144	5.9885	2.1223	1.8273			
Cl	17	16.5239	5.7152	6.4966	2.3561	2.0387			
Ar	18	17.5075	6.1152	7.0041	2.5856	2.2547			
K	19	18.4895	6.5031	7.5136	2.8933	2.5752	0.8738		
Ca	20	19.4730	6.8882	8.0207	3.2005	2.8861	1.0995		
Sc	21	20.4566	7.2868	8.5273	3.4466	3.1354	1.1581	2.3733	
Ti	22	21.4409	7.6888	9.0324	3.6777	3.3679	1.2042	2.7138	
V	23	22.4256	8.0907	9.5364	3.9031	3.5950	1.2453	2.9943	
Cr	24	23.4138	8.4919	10.0376	4.1226	3.2880	1.2833	3.2522	
Mn	25	24.3957	8.8969	10.5420	4.3393	4.0364	1.3208	3.5094	
Fe	26	25.3810	9.2995	11.0444	4.5587	4.2593	1.3585	3.7266	
Co	27	26.3668	9.7025	11.5462	4.7741	4.4782	1.3941	3.9518	
Ni	28	27.3526	10.1063	12.0476	4.9870	4.6950	1.4277	4.1765	
Cu	29	28.3386	10.5099	12.5485	5.1981	4.9102	1.4606	4.4002	
Zn	30	29.3245	10.9140	13.0490	5.4064	5.1231	1.4913	4.6261	
Ga	31	30.3094	11.2995	13.5454	5.6654	5.4012	1.7667	5.0311	1.5554
Ge	32	31.2937	11.6824	14.0411	5.9299	5.6712	2.0109	5.4171	1.6951
As	33	32.2783	12.0635	14.5368	6.1985	5.9499	2.2360	5.7928	1.8623
Se	34	33.2622	12.4442	15.0326	6.4678	6.2350	2.4394	6.1590	2.0718
Br	35	34.2471	12.8217	15.5282	6.7395	6.5236	2.6382	6.5197	2.2570
Kr	36	35.2316	13.1990	16.0235	7.0109	6.8114	2.8289	6.8753	2.4423



利用公式(2-84)和表 2-1 的轨道指数 $\zeta$ ，可计算基态中性原子的有效核电荷  $Z_e$  和屏蔽常数 $\sigma_i$ ，即由(2-84)式可得

$$Z_e = n\zeta = Z - \sigma_i \quad (2-85)$$

$$\sigma_i = Z_e - n\zeta \quad (2-86)$$

用  $Z_e$  代替类氢原子轨道能量表达式. (1-146)中的  $Z_e$  可估算多电子原子的轨道能量，在原子单位下的表达式

$$E = -\frac{1}{2}\left(\frac{Z_e}{n}\right)^2 = -\frac{1}{2}\zeta^2 \quad (2-87)$$

屏蔽常数 $\sigma_i$ 还可用一些经验公式计算. 克来曼提(Clementi)和瑞曼第 (Raimondi) 曾给出一套计算屏蔽常数的经验公式:

$$\sigma_{1s} = 0.3 (N_{1s} - 1) + 0.0072 (N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158 (N_{3s} + N_{3p} + N_{4s} + N_{3d} + N_{4p})$$

$$\sigma_{2s} = 1.7208 + 0.3601 (N_{2s} + N_{2p} - 1) + 0.2062 (N_{3s} + N_{3p} + N_{4s} + N_{3d} + N_{4p})$$

$$\sigma_{2p} = 2.5787 + 0.3326 (N_{2p} - 1) - 0.773 N_{3s} - 0.161 (N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048 N_{3d} + 0.0085 N_{4p}$$

$$\sigma_{3s} = 8.4927 + 0.2501 (N_{3s} + N_{3p} - 1) + 0.0778 N_{4s} + 0.3382 N_{3d} + 0.1978 N_{4p}$$

$$\sigma_{3p} = 9.3345 + 0.3803 (N_{3p} - 1) + 0.0526 N_{4s} + 0.3829 N_{3d} + 0.1558 N_{4p}$$

$$\sigma_{4s} = 15.505 + 0.0971 (N_{4s} - 1) + 0.8433 N_{3d} + 0.0867 N_{4p}$$

$$\sigma_{3d} = 13.5894 + 0.2693 (N_{3d} - 1) - 0.1065 N_{4p} \quad \sigma_{4p} = 24.7782 + 0.2905 (N_{4p} - 1)$$

这些公式适用于表 2-1 所列的原子和离子的屏蔽常数，其中  $N_{nl}$  表示 ( $nl$ ) 轨道的电子占据数. 这些公式的精确性可通过用其计算的 $\zeta$ 与表 2-1 数据的比较而被检验.

作为屏蔽常数公式应用的例子，我们来计算锂原子的各级电离能:

$$\text{Li}(1s^2 2s^1)$$

$$\sigma_{1s} = 0.3 (2 - 1) + 0.0072 (1) = 0.3072 \quad Z_{e1s} = 2.6928$$

$$\sigma_{2s} = 1.7208 + 0.3601 (0) = 1.7028 \quad Z_{e2s} = 1.2792$$

$$E_{\text{Li}} = 2\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} = -\frac{1}{2}\left[2\left(\frac{2.6928}{1}\right)^2 + \left(\frac{1.2792}{2}\right)^2\right] (27.2) \text{eV} = -203 \text{eV}$$

$$\text{Li}^+(1s^2)$$

$$\sigma_{1s} = 0.3 (2 - 1) = 0.3 \quad Z_{e1s} = 2.7$$

$$E_{\text{Li}^+} = 2\epsilon_{1s} = 2\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{2.7}{1}\right)^2 (27.2) \text{eV} = -198 \text{eV}$$

$$\text{Li}^{2+}(1s^1)$$

$$\sigma_{1s} = 0.3 (1 - 1) = 0 \quad Z_{e1s} = 3$$

$$E_{\text{Li}^{2+}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{3}{1}\right)^2 (27.2) \text{eV} = -122.4 \text{eV}$$

$$\text{电离能为} \quad I_1 = E_{\text{Li}^+} - E_{\text{Li}} = 5 \text{eV} \quad (\text{实验值: } 5.39 \text{ eV})$$

$$I_2 = E_{\text{Li}^{2+}} - E_{\text{Li}} = 75.6 \text{eV} \quad (\text{实验值: } 75.7 \text{ eV})$$

$$I_3 = -E_{\text{Li}^{2+}} = 122.4 \text{eV} \quad (\text{实验值: } 122.4 \text{ eV})$$

可见用这些公式所确定的屏蔽常数来计算电离能和总能量，可得到满意的结果.

## 2.5 原子内电子的排布

在原子处在基态的情况下，按外电子的排布应遵守三条原则：Pauli 原理、能量最低原理和洪德(Hund)规则.

### 2.5.1 Pauli 原理

根据电子的反对称波函数的要求，原子中不能有两个或两个以上的电子具有相同的四个量子数  $n, l, m$

和  $m_s$ ，即在每个原子轨道中最多只能容纳两个电子，且自旋必须相反，这样主量子数为  $n$  的壳层所能容纳

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (2-88)$$

原子的电子壳层常用大写字母表示，对于  $n$  取不同值的壳层，相应的字母如下：

$n=$	1	2	3	4	5	6
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	K	L	M	N	O	P

由(2-88)式可计算出 K,L,M, … 所容纳的电子数为分别为 2, 8, 18, …。而对应于确定的,  $n, l$  值, 可有  $2(2l+1)$  个  $m$  和  $m_s$  不同的量子态, 所以  $s$  亚壳层可填充两个电子,  $p, d, f$  亚壳层可分别填充 6, 10, 14 个电子。

## 2.5.2 能量最低原理

原子核外电子的排布, 在不违反 Pauli 原理的前提下应尽可能使原子的总能量为最低, 这就是能量最低原理。

原子的总能量与轨道能量密切相关, 下面我们来推导 Hartree-Fock 总能量与轨道能量之间的关系, 用  $\phi_i^*(1)$  左乘 HF 方程(2-66)式, 并对电子 1 的坐标积分, 利用  $\phi_i(1)$  的归一性得

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(1) [\hat{H}_1 + \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2] \phi_i(1) d\tau_1 + \int \phi_i^*(1) \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) d\tau_1 \quad (2-89)$$

所有占据的自旋轨道能量之和

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(1) \hat{H}_1 \phi_i(1) d\tau_1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-90)$$

为其中  $N$  为原子中的电子数目 (即自旋轨道的数目)。把上式与 Hartree-Fock 总能量的表达式(2-59)比较, 得

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int |\phi_i(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2-91)$$

即 Hartree-Fock 总能量等于所有电子轨道能量之和, 减去所有电子间的排斥能, 再加上所有同自旋电子间的交换能。这一结论对所有多电子体系 (包括原子和分子) 都是成立的。

为什么所有电子的总能量不等于各个单电子能量之和? 这是因为在 Hartree-Fock 方法中采用了单电子近似, 在计算电子 1 的能量时, 考虑了电子 2, 3, …,  $N$  对电子 1 的作用; 在计算电子 2 的能量时, 考虑了电子 1, 3, …,  $N$  对电子 2 的作用。把电子 1 和电子 2 的能量加起来时, 电子 1 和电子 2 的相互作用能被计算了两次。同样, 当把各个单电子的能量加起来时, 每对电子间的作用能都重复计算, 这就是(2-91)式中后两项的含义。

(2-91)式表明, 在利用能量最低原理来确定核外电子排布时, 不能简单地把电子填充到能量最低的轨道, 还须考虑电子间的总排斥能和总交换能的影响, 而电子间的相互作用能与电子的相对分布有关。

确定基态原子的电子排布, 即确定基态原子的电子组态, 可用(2-91)式来计算总能量, 在不同的组态下, 总能量的值不同, 其中能量最低者所对应的组态即为基态。显然这种方法也适用于确定离子的电子排布。

为使总能量最低, 基态原子的电子按下列顺序填充到各个能级上:

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

其中  $4s$  和  $3d$ ,  $4f$  和  $5d$ ,  $5s$  和  $4d$  的填充顺序有少数例外, 徐光宪等总结了大量数据, 得出结论, 在绝大多数情况下, 电子是按  $n+0.7l$  的顺序填充到  $nl$  轨道中去的。

相应的计算表明, 电子与核距离的平均值是  $\bar{r}_{3d} < \bar{r}_{4s}$ , 说明  $3d$  电子对  $4s$  电子有较强的屏蔽作用, 致使  $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ , 但电子还是先填充  $4s$  轨道, 后填充  $3d$  道, 这是因为  $3d$  电子的近核分布, 使它(们)与  $1s, 2s, 2p$  等内层电子的排斥能比较大, 而且使这些层电子远离原子核而升高了内层电子的轨道能量, 这两个因素使得电子填充  $3d$  轨道的原子总能量高于电子填充  $4s$  轨道的原子总能量. 按能量最低原理, 应先填充  $4s$  轨道。

关于  $3d$  电子和  $4s$  电子的电离顺序, 实验和理论计算都发现, 是先电离  $4s$  电子, 后电离  $3d$  电子. 究竟先电离哪个电子, 仍然取决于哪种电离方式使离子的总能量最低. 在离子的情况下, 核的电核数多于电子数, 使电子的分布更靠近原子核, 核与电子的吸引势能是离子总能量的主要贡献,  $3d$  电子的近核分布比  $4s$  电子与核的作用能大, 故应先电离  $4s$  电子. 离子的电子排布是按照  $n-0.4l$  的顺序。

### 2.5.3 洪特(Hund)规则

电子在角量子数, 相同的等价轨道上排布时, 应尽可能分占磁量子数  $m$  值不同的轨道, 且自旋平行, 这个规律叫 Hund 规则, 在前面已经提到, Hund 规则的本质在于同自旋电子间有负的交换作用能, 即总能量表达式(2-59)中第三项的贡献。

按 Hund 规则, 半满的开壳层  $p^1, d^5, f^7$  的电子组态能量最低, 最稳定。

## 2.6 原子的状态和原子光谱项

### 2.6.1 电子组态与原子状态

上节我们讨论了基态原子的电子排布, 即基电子组态问题. 按照电子组态的定义, 一组占据轨道的  $nl$  值就构成一种电子组态. 对于闭壳层组态, 如  $2s^2, 2s^2 2p^6$  等, 每个轨道都占据两个电子, 其磁量子数  $m$  和自旋磁量子数  $m_s$ , 是唯一确定了的. 然而, 对于部分充满的壳层组态, 或叫做开壳层组态, 例如碳原子的基电子组态  $1s^2 2s^2 2p^2$ , 电子的  $nl$  值虽然确定了, 但  $m$  和  $m_s$  的值仍然不能完全确定, 和氢原子一样, 多电子原子的状态也是由所有电子的  $n, l, m, m_s$  四个量子数共同确定的, 这就是说, 单由原子的电子组态不足以确定原子的状态, 要确定原子的状态, 尚要指定各个电子的  $m$  和  $m_s$  值。

$m$  和  $m_s$  量子数表示了电子轨道角动量和自旋角动量的方向. 在第一章中, 我们曾讨论了在外磁场中单电子原子的角动量的空间取向. 对于含有几个开壳层电子的孤立原子, 各个电子角动量的相对取向是一个重要问题. 在一种电子组态下, 由于电子间的相互排斥作用, 各电子角动量的不同的相对取向会使原子具有不同的能量, 而且其自旋—轨道耦合也会不同. 自旋—轨道耦合是一种磁矩间的相互作用. 电子的轨道角动量和自旋角动量各自对应一个磁矩, 电子的轨道运动的磁矩在空间产生一个磁场, 这一磁场会与电子的自旋磁矩相互作用, 总之, 各个电子的  $m$  和  $m_s$  是表征原子状态的重要量子数, 而且由于电子间复杂的电、磁相互作用, 所以原子状态又不是所有单个电子状态的简单加和。

实际上, 原子的状态是用电子组态和原子光谱项来描述的, 原子光谱项是在给定的电子组态下标示所有电子各种角动量大小的符号, 这些角动量是: 原子中所有电子的总轨道角动量  $\mathbf{M}$ , 总自旋角动量  $\mathbf{S}$  和总角动量  $\mathbf{J}$ , 这些角动量充分反映了电子的各种相互作用, 用原子光谱项(即各种角动量的大小)来描述原子的状态显然是合理的. 多电子原子的 Hamilton 算符  $\hat{H}$  一般不包括自旋—轨道相互作用, 在这种情况下,  $\hat{H}$  与三个角动量算符  $\hat{M}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2$  对易, 它们可有共同的本征函数, 在其共同的本征函数下,  $E, M^2, S^2, J^2$  可同时取确定值. 这样, 用三种角动量的大小(原子光谱项)来描述原子的状态是可能的。

与单电子的情况相同, 这三种角动量的大小也是量子化的, 且其值可表示为

$$|\mathbf{M}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (2-92) \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2-93) \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (2-94)$$

其中  $L$  为总轨道角量子数,  $S$  为总自旋量子数,  $J$  为总角量子数,

这三种角动量在  $z$  轴上的分量分别为

$$\left. \begin{aligned} M_z &= M_L \hbar, & M_L &= -L, -L+1, -L+2, \dots, L \\ S_z &= M_S \hbar, & M_S &= -S, -S+1, -S+2, \dots, -S \\ J_z &= M_J \hbar, & M_J &= -J, -J+1, -J+2, \dots, J \end{aligned} \right\} \quad (2-95)$$

其中  $M_L$  为总轨道磁量子数,  $M_S$  为总自旋磁量子数,  $M_J$  为总磁量子数.

在多电子原子体系中, 这三种角动量的  $z$  分量应分别等于各电子角动量  $z$  分量的代数和, 即

$$M_z = \sum_i m_{zi} = \sum_i m_i \hbar \quad S_z = \sum_i s_{zi} = \sum_i m_{si} \hbar \quad J_z = \sum_i j_{zi} = \sum_i m_{ji} \hbar \quad (2-96)$$

其中  $m_i$ ,  $m_{si}$ ,  $m_{ji}$  分别为电子  $i$  的磁量子数, 自旋磁量子数、总磁量子数, 比较(2-95)式和(2-96)式, 得

$$M_L = \sum_i m_i \quad M_S = \sum_i m_{si} \quad M_J = \sum_i m_{ji} \quad (2-97)$$

即多电子体系的各种磁量子数分别等于各电子的对应磁量子数的代数和.

## 2.6.2 原子光谱项

原子光谱项用三个量子数  $L$ ,  $S$  和  $J$  来表示, 即用  $^{2S+1}L$  来表示光谱项, 用  $^{2S+1}L_J$  来表示光谱支项. 其中  $L$  取不同值时用规定的英文字母 (大写) 来代表:

$$\begin{array}{ccccccccc} L = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & \dots \\ & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ & S, & P, & D, & F, & G, & H, & \dots \end{array}$$

这种确定光谱项的方法称为  $L$ - $S$  耦合, 适用于  $Z \leq 40$  的较轻原子, 对于这些原子, 其总的轨道角动量与总的自旋角动量之间的相互作用, 要比每个电子的自旋-轨道相互作用要大, 因此应该先分别将各电子的自旋角动量和轨道角动量分别组合起来, 得到原子的总自旋角动量  $S$  和总轨道角动量  $M$ , 然后进一步组合得到原子的总角动量  $J$ . 然而, 对于  $Z \geq 40$  的较重原子, 一般采用  $j$ - $j$  耦合, 即把每个电子的轨道角动量和自旋角动量先分别组合起来, 得到每个电子的总角动量  $j$ , 然后再把各电子的  $j$  组合起来, 以求得原子的总角动量  $J$ . 这是因为, 对于这些重原子, 每个电子的自旋-轨道相互作用比较强, 采用  $j$ - $j$  耦合会得到更好的近似结果. 下面我们只讨论  $L$ - $S$  耦合的光谱项的写法,

用  $L$ - $S$  耦合写光谱项, 只需求出多电子原子的三个角动量量子数  $L$ ,  $S$ ,  $J$ . 在 1.13 节, 我们曾得到了两个量子数为  $j_1$  和  $j_2$  的角动量耦合而生成的总角动量量子数, 为

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| \quad (1-207)$$

应用这一结论, 很容易得到多电子原子的  $L$ ,  $S$ ,  $J$ .

对于两个电子的体系, 两个电子的角量子数分别为  $l_1$  和  $l_2$ , 自旋量子数都是  $\frac{1}{2}$ , 即  $s_1 = \frac{1}{2}$ ,  $s_2 = \frac{1}{2}$ , 利用(1-207)式可得  $L$ ,  $S$ ,  $J$  的一系列可能值:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2| \quad (2-98)$$

$$S = 1, 0 \quad (2-99)$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (2-100)$$

对于含有三个电子的原子, 角量子数分别为  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$ , 自旋量子数为  $s_1 = s_2 = s_3 = \frac{1}{2}$ , 则三个电子的总  $L$  可由(2-98)式的每一个值再与  $l_3$  耦合而成, 即

$$L = l_1 + l_2 + l_3, l_1 + l_2 + l_3 - 1, l_1 + l_2 + l_3 - 2, \dots, ||l_1 - l_2| - l_3| \quad (2-101)$$

$$S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \quad (2-102)$$

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \quad (2-103)$$

这个方法可推广到含有多个电子的原子.

当  $S \leq L$  时, 由(2-103)式得  $J$  有  $2S+1$  个值, 即  $L$ ,  $S$  确定后, 仍可有  $2S+1$  个状态, 故光谱项  $^{2S+1}L$  中的

$2S+1$  称为多重度, 其中  $2S+1=1$  称为单(重)态,  $2S+1=2$  为二重态, 其余可类推. 当  $L < S$  时,  $J$  有  $2L+1$  个值, 但习惯上仍称  $2S+1$  为多重度.

### 2.6.3 举例说明原子光谱项的写法

#### 例 1 基态氢原子的光谱项

氢原子的基电子组态为  $1s^1$ , 所以

$$L=l_1=0, S=s_1=\frac{1}{2}, J=\frac{1}{2}$$

光谱项为  $^2S$ , 光谱支项为  $^2S_{1/2}$

#### 例 2 基态氦原子的光谱项,

氦原子的基电子组态为  $1s^2$ , 即  $l_1=l_2=0, s_1=s_2=\frac{1}{2}$ . 得

$$L=0, S=1, 0$$

氦原子中两个电子的量子数为

$$n_1=n_2=1, l_1=l_2=0, m_1=m_2=0$$

按 Pauli 原理,  $m_{s1} \neq m_{s2}$ , 即两电子自旋必须相反, 若令  $m_{s1}=\frac{1}{2}$ , 则  $m_{s2}=-\frac{1}{2}$ , 所以两电子的总自旋磁量子数

$$M_S = \sum_i m_{si} = 0$$

由(2-95)式得  $S=0$ , 即  $S=1$  违反 Pauli 原理, 这  $S=1$  所对应的谱项(即原子状态)不能存在, 应该去掉, 所以光谱项和光谱支项为

$$\text{He}(1s^2): ^1S, ^1S_0$$

这一例子说明, 对于含有等价电子的原子, 在写光谱项时, 要考虑 Pauli 原理的限制,

#### 例 3 基态锂原子的光谱项

锂原子的基电子组态为  $1s^2 2s^1$ . 这是一个三电子体系, 按角动量耦合原则, 可以两个  $1s$  电子先耦合, 利用上例的结果, 两个  $1s$  电子的

$$L=0, S=0$$

可见闭壳层电子组态对光谱项没有贡献, 这在一般情况下也是对的, 例如  $2p^6$  组态为

$$\begin{array}{ccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ m=1 & m=0 & m=-1 \end{array}$$

由(2-97)式得

$$M_L = \sum_{i=1}^6 m_i = 0, M_S = \sum_{i=1}^6 m_{si} = 0$$

由(2-95)式得

$$L=0, S=0$$

则  $J=0$ , 即  $2p^6$  组态对光谱项也没有贡献. 在写光谱项时, 可完全不必考虑这些闭壳层的电子. 对于锂原子,

只需考虑  $2s$  电子. 显然

$$L=0, S=\frac{1}{2}, J=\frac{1}{2}$$

所以其光谱项和光谱支项为

$$\text{Li}(1s^2 2s^1): ^1S, ^2S_{1/2}$$

#### 例 4 基态碳原子的光谱项.

碳原子的基电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^2$ . 其  $1s$  电子和  $2s^2$  电子为闭壳层电子, 对光谱项无贡献. 在写光谱项时, 只要考虑两个  $2p$  电子即可:

$$l_1=l_2=1, L=2, 1, 0$$

$$s_1=s_2=\frac{1}{2}, S=0, 1$$

可有六个光谱项:

$$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$$

细心的同学可能发现, 在这些光谱项中, 有些是违反 Pauli 原理的. 例如光谱项  $^3D$  的  $S=1, L=2$ , 由(2-95)

式得

$$M_S=1, 0, -1, M_L=2, 1, 0, -1, -2$$

由(2-97)式知

$$M_L=\sum_i m_i, M_S=\sum_i m_{si}$$

当  $M_S=\pm 1$  时, 必有  $m_{s1}=m_{s2}=\pm \frac{1}{2}$ ; 当  $M_L=\pm 2$  时, 必有  $m_1=m_2=\pm 1$ . 而对于碳的  $p^2$  电子组态, 其中

$$n_1=n_2=2, l_1=l_2=1$$

可见  $^3D$  光谱项的两个电子的四个量子数都相同, 这违反 Pauli 原理,  $^3D$  光谱项应去掉.

碳原子基电子组态的其余五个光谱项中可能还有违反 Pauli 原理的, 为此, 把不违反 Pauli 原理的状态列成一个表, 并由此表确定光谱项是明智的, 表 2-2 列出了在不违反 Pauli 原理的条件下  $p^2$  组态所有可能存在的状态. 因  $p$  轨道总共可构成 6 个自旋轨道, 两个电子可占据其中任意两个自旋轨道, 总状态数为  $C_6^2=15$ . 一个自旋轨道占据一个电子是不违反 Pauli 原理的, 所以这 15 种状态都是可能存在的状态, 由这 15 种状态得到光谱项, 其方法是: 先从表中找出  $M_L$  的最大值, 表中的  $M_L$  的最大值为 2, 则必有

$$M_L=2, 1, 0, -1, -2$$

对应于  $L=2$ . 这正是表中正中间的一列, 而且这一列的  $M_S=0$ , 对应于  $S=0$ . 所以这一列构成的光谱项为  $^1D$ , 是一个单重态. 去掉这一列后, 再找其余  $M_L$  的最大值. 表中的第一、第四、第五列的  $M_L$  都有最大值 1, 且都是

$$M_L=1, 0, -1$$

都对应于  $L=1$ . 而且这三列的  $M_S$  分别为  $M_S=1, 0, -1$

这三个  $M_S$  值对应于单一的  $S$  值, 即  $S=1$ , 所以这三列构成一个三重态  $^3P$ , 去掉这三列后再找  $M_L$  的最大值, 这时表中只剩一种状态,  $M_L=0$ , 对应于  $L=0$ ,  $M_S=0$ , 对应于  $S=0$ , 所以这是一个单重态, 光谱项为  $^1S$ . 用这种列表的方法可得到任何复杂原子的光谱项.

至此, 我们得到了基态碳原子的光谱项:  $^3P$ ,  $^1D$  和  $^1S$ . 从这些光谱项很容易写出其光谱支项:  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1D_2$ ,  $^1S_0$ .

表 2-2  $P^2$  组态光谱项的推求

$M_L$		$M_S=\sum m_{si}$			
$m_1^{ms1} m_2^{ms2}$					
$M_S$		$M_S=1$	$M_S=0$		$M_S=-1$
$\sum m_i=M_L$	2		$1^\alpha 1^\beta$		
	1	$1^\alpha 0^\alpha$	$1^\alpha 0^\beta$	$1^\beta 0^\alpha$	$1^\beta 0^\beta$
	0	$1^\alpha - 1^\alpha \quad 0^\beta 0^\alpha$	$1^\alpha - 1^\beta$	$1^\beta - 1^\alpha$	$1^\beta - 1^\beta$
	-1	$-1^\alpha 0^\alpha$	$-1^\alpha 0^\beta$	$-1^\beta 0^\alpha$	$-1^\beta 0^\beta$
	-2		$-1^\alpha - 1^\beta$		
光 谱 项		$^3P$	$^1S$	$^1D$	$^3P$

#### 例 5 基态氧原子的光谱项

氧原子的基电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^6$ . 考虑闭壳层电子的贡献, 需写出  $p^4$  组态的光谱项.  $p$  轨道总共可形成 6 个自旋轨道, 四个电子任意占据其中的四个自旋轨道即形成一种状态. 或者换句话说, 每剩下任意两个自旋轨道就形成一种状态. 这样一来,  $p^4$  组态的光谱项与  $p^2$  组态的光谱项相同, 即基态氧原子的光谱项同于基态碳原子的光谱项, 这在一般的情况下也是对的. 如果自旋轨道数目为  $m$ , 电子数目为  $n$ , 则  $n$  个电子的状态数目  $C_m^n = C_m^{m-n}$ , 即等于  $m-n$  个电子的状态数目. 所以  $n$  个电子和  $m-n$  个电子具有相同的光谱项;  $p^n$  与  $p^{m-n}$  的光谱项相同,  $d^n$  与  $d^{10-n}$  的光谱项相同,  $f^n$  与  $f^{14-n}$  的光谱项相同.

常见电子组态的光谱项列在表 2-3 中.

表 2-3 常见电子组态的光谱项\*

电子组态	光 谱 项
$s^2$	$^1S$
$p^2$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$
$p^4$	$^1S, ^1D, ^3P$
$p^5$	$^2P$
$p^7$	$^1S$
$d^2$	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$
$d^3$	$^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$
$d^4$	$^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2), ^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^3D$
$d^5$	$^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4S$
$ss$	$^1S, ^3S$
$sp$	$^1P, ^3P$
$sd$	$^1D, ^3D$
$pp$	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
$pd$	$^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$
$dd$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
$sss$	$^2S, ^2S, ^4S$
$ssp$	$^2P, ^2P, ^4P$
$ssd$	$^2D, ^2D, ^4D$
$spp$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$
$spd$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$
$ppp$	$^2S(2), ^2P(6), ^2D(4), ^2F(2), ^4S(1), ^4P(3), ^4D(2), ^4F(1)$
$ppd$	$^2S(2), ^2P(4), ^2D(6), ^2F(4), ^2G(2), ^4S(1), ^4P(2), ^4D(3), ^4F(2), ^4G(1)$

\*括号内数字表示该种谱项出现的次数。

## 2.7 原子光谱

### 2.7.1 原子发射光谱和原子吸收光谱

原子中的电子总是处在一定的运动状态，这种电子整体的状态称为原子状态。每一种状态都具有一定的能量，这些能量是量子化的。在正常情况下，原子总处在能量最低的状态——基态。当原子吸收外界的能量时，就会由能量低的状态跃迁到能量高的状态，任何能量高于基态的状态都称为激发态。原子的激发态是不稳定的，寿命约为  $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{s}$ ，即激发态的原子很快把能量以电磁波的形式辐射出来，跃迁回基态或其它能量较低的状态。若原子跃迁的始态和终态的能量分别为  $E_1$  和  $E_2$ ，跃迁过程中所吸收或辐射的能量为  $h\nu$ ，则由能量守恒原理得

$$|E_1 - E_2| = h\nu \quad (2-104)$$

在光谱中，常以波数为单位来表示能量，波数  $\tilde{\nu}$  是波长  $\lambda$  的倒数：

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c/\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (2-105)$$

由(2-104)式得

$$\tilde{\nu} = \frac{|E_1 - E_2|}{hc} \quad (2-106)$$

其中  $h$  为 Planck 常数,  $c$  为光速,  $\tilde{\nu}$  的单位是  $\text{cm}^{-1}$ .

在原子发射光谱中, 通常用电能来激发原子. 把待分析的物质置于两电极之间, 加压使其发生电弧或火花放电, 原子便得到足够的能量而跃迁到各种激发态, 尔后迅速跃迁回基态或能量较低的激发态, 从而辐射出与该原子各种能级差相应波长的光来. 把这些不同波长的光记录下来, 便得到一条条亮线, 这就是原子发射光谱.

如果让一束白光通过一种物质, 则此物质将吸收其中与其原子各种能级差相应波长的光而发生跃迁, 这样白光通过物质后将出现一系列暗的条纹, 由此所得到的光谱称为原子吸收光谱.

每种原子都有其特定的能级分布, 由这些能级跃迁而形成的光谱, 其成分和强度都反映了该种原子的特征. 原子光谱与原子能级间的这种本质联系, 使原子光谱成为研究原子电子结构的重要实验方法.

## 2.7.2 原子光谱项所对应的能级

所谓原子的能量, 一般指的是原子中电子的总能量, 原子能量的大小, 显然主要由电子组态决定的, 即主要由各个电子的  $n, l$  量子数决定的. 在单电子近似下, 每个电子的  $n, l$  量子数描述了单个电子的状态, 各个电子的一组  $n, l$  值所确定的电子组态反映了各个单个电子的状态. 原子的能量主要由电子组态确定的, 意思是说原子的能量主要依赖于各个电子的单电子能量. 除此之外, 原子的能量还与电子间复杂的电、磁相互作用有关, 而电子间的电、磁相互作用是用原子光谱项来表征的. 所以, 原子的能量是由电子组态和原子光谱项共同决定的, 在不同的电子组态下, 无法单独由原子光谱项来判断原子能量的高低, 只有在同一电子组态下, 才能判断由该组态所产生的各种光谱项所对应的原子能级的高低.

不同电子组态所对应的原子能量的高低, 在 2.5 节已作了详细的讨论, 在这里只讨论同一电子组态的各光谱项的能量高低.

原子光谱项反映了电子间的电、磁相互作用, 其中电相互作用总是强于磁相互作用. 电相互作用能是电子间的排斥能, 磁相互作用主要是电子的自旋磁矩与轨道磁矩间的作用能, 前面曾提到同自旋的电子倾向于互相回避, 即同自旋的电子间的静电排斥能较小. 在其它条件允许的情况下, 电子尽量保持同自旋, 即电子的总自旋量子数  $S$  最大者能量最低, 另外, 电子间的排斥能还与各电子的几率分布有关, 即与各原子轨道的形状和相对取向有关. 同一电子组态的  $n, l$  量子数已确定, 则电子间的相互排斥能的大小就只与各电子的磁量子数  $m$  的组合值  $M_L$  有关, 即与总角量子数  $L$  有关 (因  $M_L = -L, -L+1, \dots, L$ ). 总结以上两方面的因素, 可以得出, 电子间的排斥能与光谱项的  $L, S$  值有关.

电子的自旋—轨道磁矩间的相互作用, 与总自旋角动量  $\mathbf{S}$  和总轨道角动量  $\mathbf{M}$  的大小和相对取向有关, 即与总角动量  $\mathbf{J}$  有关. 由(2-94)式可知, 这种自旋—轨道耦合能与总角量子数  $J$  有关.

Hund 总结了电子间电、磁相互作用的规律, 得到了同一电子组态各光谱项能量高低的简单规则——Hund 规则:

(1)  $S$  最大的谱项所对应的能量最低. 随着  $S$  的减小, 其能量相应升高.

(2) 对于给定的  $S$  值,  $L$  最大者能量最低.

(3) 对于给定的  $S$  和  $L$  值, 当电子数少于半满时,  $J$  最小者能量最低; 当电子数多于半满时,  $J$  最大者能量最低.

从以上的讨论可知, Hund 规则的前两条是判断电子间静电排斥能的大小, 第三条是判断自旋轨道磁相互作用能的大小. 其中第三条没有包括半满的情况, 这是因为在半满的情况下, 例如氮原子的基电子组态  $1s^2 2s^2 2p^3$ , 能量最低的谱项显然是三个电子分占三个  $p$  轨道且自旋平行:

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ m=1 & m=0 & m=-1 \\ M_L=1+0+(-1)=0; & L=0; \end{array}$$

则

$$M_S=\frac{3}{2}, \dots, S=\frac{3}{2}$$



光谱支项为  $^4S_{3/2}$

所以在半满的情况下,  $J$  只有单一的数值, 不会出现最大、最小的问题.

图 2.2 画出了基态碳原子 (电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^2$ ) 三个谱项的能级, 其能量数据取自于实验结果. 图 2.2 表明, 象碳原子这样的轻原子, 自旋-轨道耦合所引起的能级分裂远小于静电排斥所引起的能级分裂.

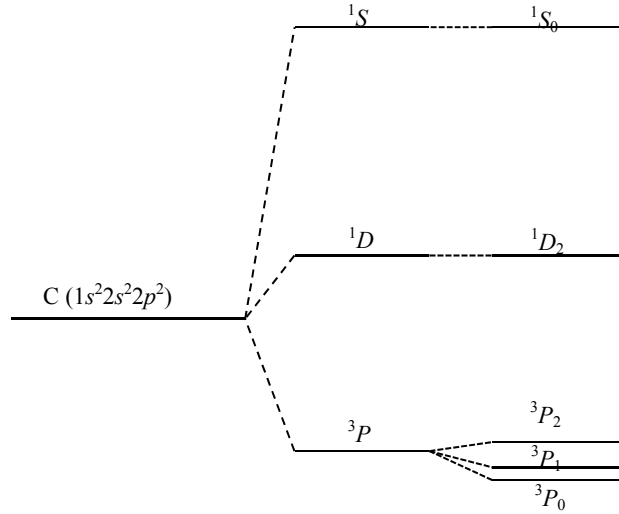


图 2.2 碳原子基电子组态光谱项的能级图

### 2.7.3 原子光谱的选择定则

当原子的状态发生变化时, 将伴随有能量的发射和吸收, 从而形成原子光谱. 但并不是任何两个原子能级之间都会发生辐射跃迁, 能级之间的辐射跃迁必须满足一定的条件, 这种条件称为原子光谱的选择定则. 选择定则的推导涉及含时微扰理论, 在这里我们只给出结果,

$$\Delta S=0, \Delta L=0, \pm 1, \Delta J=0, \pm 1 \quad (2-107)$$

其中  $\Delta J=0$  时,  $J_1=0 \leftrightarrow J_2=0$  的跃迁是禁阻的. 原子的状态用光谱项表示, 即用量子数  $S, L, J$  表示, 当两个状态的三个量子数满足选择定则(2-107)式时, 则两个状态之间的辐射跃迁就是允许的. 否则, 就是禁阻的.

以上讨论的是自由原子辐射跃迁时的选择定则, 当把原子置于外磁场中时, 原子的能级会进一步分裂, 这是由于原子的总角动量所对应的磁矩与外磁场相互作用的结果. 这就是说, 在外磁场中的原子, 其能量不仅与量子数  $S, L, J$  有关, 而且还与量子数  $M_J$  有关. 原子的总角动量  $J$  在空间的取向是量子化的, 它可有  $2J+1$  个不同的取向, 每种取向用总磁量子数  $M_J$  表示, 当  $M_J$  不同时, 不同取向的总角动量所对应的磁矩与外磁场的作用能不同, 因此  $M_J$  不同的简并能级在外磁场中会发生分裂. 这就是说, 多电子原子与氢原子一样, 也会发生 Zeeman 效应.

原子的磁矩与外磁场的相互作用能, 可以仿照对氢原子 Zeeman 效应的处理[见(1-181)式], 从而得到在外磁场  $B_z$  中原子的附加能量

$$E_B = M_J g \beta_e B_z \quad (2-108)$$

$$\text{其中 } \beta_e \text{ 为 Bohr 磁子 [定义式为 (1-177 式)], 而 } g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2-109)$$

(2-108) 式中  $g$  因子的出现是由于电子自旋引起的. 对于总自旋为零的单重态 ( $S=0$ ), 则由 (2-109) 式得  $g=1$ .

$$\text{考虑 Zeeman 效应, 选择定则为 } \Delta M_J = 0, \pm 1 \quad (2-110)$$

当  $\Delta M_J=0$  时,  $M_{J1}=0 \leftrightarrow M_{J2}=0$  的跃迁是禁阻的.

## 2.8 定态微扰理论

对于多电子体系的近似处理, 变分法是常用的近似方法, 我们. 曾作了比较详细的讨论. 在这一节和

下节中，我们将介绍量子力学中的另一个近似方法——微扰理论。

### 2.8.1 非简并情况下的定态微扰理论

假如体系的 Hamilton 算符  $\hat{H}$  不显含时间，而且可以分为两部分：

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (2-111)$$

其中  $\hat{H}'$  很小，可视为加于  $\hat{H}^0$  上的“微扰”，而  $\hat{H}^0$  的本征值  $E_n^{(0)}$  和本征函数  $\Psi_n^{(0)}$  是已知的：

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (2-112)$$

$\hat{H}$  的本征值和本征函数分别以  $E_n$  和  $\Psi_n$  表示，即要求解方程

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2-113)$$

如果没有微扰  $\hat{H}'$ ，则  $\hat{H}$  就是  $\hat{H}^0$ ， $E_n$  就是  $E_n^{(0)}$ ， $\Psi_n$  就是  $\Psi_n^{(0)}$ 。微扰的引入使体系的能量由  $E_n^{(0)}$  变为  $E_n$ ，波函数也由  $\Psi_n^{(0)}$  变为  $\Psi_n$ 。微扰理论可使我们近似地由  $E_n^{(0)}$  求出  $E_n$ ，由  $\Psi_n^{(0)}$  求出  $\Psi_n$ 。为了求出微扰体系的  $E_n$  和  $\Psi_n$  可以设想把微扰逐渐加强，即从零增加到  $\hat{H}'$ ，这相当于在 Hamilton 算符中引进一个参数  $\lambda$ ，于是

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (2-114)$$

当  $\lambda=0$  时，体系未受微扰， $\lambda$  从 0 增加到 1，微扰逐渐增强，当  $\lambda=1$  时，微扰为  $\hat{H}'$ 。

把(2-114)式代入(2-113)式，即得到体系受  $\lambda \hat{H}'$  微扰下的 Schrödinger 方程：

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2-115)$$

显然  $\Psi_n$  和  $E_n$  都是参数  $\lambda$  的函数：

$$\Psi_n = \Psi_n(\mathbf{r}, \lambda) \quad (2-116)$$

$$E_n = E_n(\lambda) \quad (2-117)$$

式中  $\mathbf{r}$  为体系的坐标， $\lambda$  为 0-1 间的小量，可将  $\Psi_n(\mathbf{r}, \lambda)$  和  $E_n(\lambda)$  在  $\lambda=0$  点展开成  $\lambda$  的泰勒(Taylor)级数：

$$\Psi_n = \Psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \Psi_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Psi_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (2-118)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda}|_{\lambda=0} \lambda + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2}|_{\lambda=0} \lambda^2 + \dots \quad (2-119)$$

令

$$\Psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \Psi_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (2-120)$$

$$E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E_n}{\partial \lambda^k}|_{\lambda=0}, \quad k=0, 1, 2, \dots \quad (2-121)$$

(2-118)式和(2-119)式变为

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots + \lambda^k \Psi_n^{(k)} + \dots \quad (2-122)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (2-123)$$

$\Psi_n^{(k)}$  和  $E_n^{(k)}$  分别为波函数和能量的第  $k$  级修正。如果微扰项  $\hat{H}'$  与  $\hat{H}^0$  相比确实很微小，则  $\lambda=1$  时上面两个级数应收敛，且仅取级数的前面几项就可得到较好的近似  $E_n$  和  $\Psi_n$ 。

把(2-122)和(2-123)式代入(2-115)式，比较  $\lambda^0$  项的系数，得

$$\hat{H}^0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

这就是未受微扰时的 Schrödinger 方程(2-112)。比较  $\lambda^1$  项的系数，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \hat{H}') \Psi_n^{(0)} \quad (2-124)$$

比较  $\lambda^2$  项的系数，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + (E_n^{(1)} - \hat{H}') \Psi_n^{(1)} \quad (2-125)$$

下面讨论  $E_n^{(0)}$  非简并的情况。对应于  $E_n^{(0)}$ ， $\Psi_n^{(0)}$  只有一个，并设  $\Psi_n^{(0)}$  是归一化的。

为了求出能量的一级修正  $E_n^{(1)}$ ，以  $\Psi_n^{(0)*}$  左乘(2-124)式的两边，并对整个空间积分，得

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} d\mathbf{v} = E_n^{(1)} - \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\mathbf{v} \quad (2-126)$$

$\hat{H}^0$  是 Hermite 算符， $E_n^{(0)}$  是实数，故上式的左边为

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} d\mathbf{v} = \int [(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(0)}]^* \Psi_n^{(1)} d\mathbf{v} = 0 \quad (2-127)$$

上式的最后一步用到了(2-112)式，由(2-126)式得

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} d\mathbf{v} \quad (2-128)$$

即在微扰理论中，能量的一级修正  $E_n^{(1)}$  等于  $\hat{H}'$  在  $\Psi_n^{(0)}$  态中的平均值。

已知  $E_n^{(1)}$ ，可由(2-124)式求出  $\Psi_n^{(1)}$ 。为此将  $\Psi_n^{(1)}$  按  $\hat{H}^0$  的本征函数系展开：

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} \quad (2-129)$$

由(2-112)式得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(0)} = 0 \quad (2-130)$$

由此式可推知，如果  $\Psi_n^{(1)}$  是方程(2-124)的解，则  $\Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$  也是该方程的解，即  $a_n^{(1)}$  无法由方程(2-124)唯一确定，所以在展开式(2-129)中暂且不包括  $l=n$  的项。

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} \quad (2-131)$$

$$\text{把上式代入到方程(2-124)中，得 } \sum_{l \neq n} E_l^{(0)} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} - E_n^{(0)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \Psi_l^{(0)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - \hat{H}' \Psi_n^{(0)} \quad (2-132)$$

用  $\Psi_m^{(0)*}$  (其中  $m \neq n$ ) 左乘上式两边，对整个空间积分，并利用

$$\int \Psi_m^{(0)*} \Psi_l^{(0)} dv = \delta_{ml} \quad (2-133)$$

得到

$$\sum_{l \neq n} E_l^{(0)} a_l^{(1)} \delta_{ml} - E_n^{(0)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \delta_{ml} = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv$$

并简化为

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) a_m^{(1)} = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H}' \Psi_n^{(0)} dv \equiv H'_{mn} \quad (2-134)$$

即

$$a_m^{(1)} = \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2-135)$$

其中  $H'_{mn}$  称为微扰矩阵元。把上式代入到(2-131)式，得

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \quad (2-136)$$

在(2-122)式中，令  $\lambda=1$ ，且只取到一级修正，得  $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}$

上式中最后一项的出现是由于在(2-131)式中没有包括  $l=n$  的项。 $a_n^{(1)}$  可由  $\Psi_n$  的归一化条件确定。

$$\int |\Psi_n|^2 dv = \int |\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + a_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}|^2 dv = 1$$

因为  $\Psi_n^{(0)}$  是归一化的，由(2-136)式知， $\Psi_n^{(1)}$  与  $\Psi_n^{(0)}$  正交。为了使上式的积分充分接近 1， $|a_n^{(1)}|^2$  越小越好。一般选取  $a_n^{(1)}=0$ 。于是上式的积分与 1 只差一个二级小量  $\int |\Psi_n^{(1)}|^2 dv$ 。

为了求能量的二级修正  $E_n^{(2)}$ ，把(2-131)式代入(2-125)式，并用  $\Psi_n^{(0)*}$  左乘(2-125)式两边，对整个空间积分，得

$$\int \Psi_n^{(0)*} (\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} dv = E_n^{(2)} + E_n^{(1)} \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \delta_{nl} - \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{nl}$$

这里甩了  $\Psi_n^{(0)}$  的正交归一性。与(2-127)式一样，上式的左边等于零；上式右边的第二项也等于零，最后得

$$E_n^{(2)} = \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{nl} = \sum_{l \neq n} \frac{H'_{ln} - H'_{nl}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} = \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \quad (2-137)$$

上式的最后一步是因为  $\hat{H}'$  是 Hermite 算符，由(2-134)式有  $H'_{ln} = H'_{nl}$ 。

由(2-125)式还可以求出  $\Psi_n^{(2)}$ ，用类似的步骤可以求得能量和波函数的更高级修正，这里不做详细推导。

利用得到的  $E_n^{(1)}$ ， $E_n^{(2)}$  和  $\Psi_n^{(1)}$  的表达式，可写出受微扰体系的能量和波函数

$$E_n = E_n + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (2-138)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots \quad (2-139)$$

微扰理论适用的条件是这两个级数收敛，要判断级数是否收敛，必须知道级数的一般项，而所讨论的

这两个级数的高次项尚不知道，在种情况下，只能要求级数的已知项中后面的项远小于前面的项，由此得到微扰理论适用的条件是

$$|\frac{H'_{mn}}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}| \ll 1, (E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}) \quad (2-140)$$

当上式被满足时，计算一级修正一般就可得到比较精确的结果。

### 2.8.2 简并情况下的定态微扰理论

在 $\hat{H}^0$ 的本征值简并的情况下，设 $E_n^{(0)}$ 是 $k$ 度简并的，则 $E_n^{(0)}$ 有 $k$ 个本征函数：

$$\hat{H}^0 \Psi_{ni}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)}, i=1, 2, \dots, k \quad (2-141)$$

$\Psi_{n1}^{(0)}, \Psi_{n2}^{(0)}, \dots, \Psi_{nk}^{(0)}$ 是属于同一能量本征值的一套本征函数。我们知道，这套本征函数的选择方式不是唯一的。可以把它们线性组合起来，从中任意选出 $k$ 个线性独立的函数，来代替原来那套函数，但是，如果要求这些波函数在微扰的作用下改变都很小，那么，这套函数的选择方式就不再是任意的了。

现在把 $\Psi_{n1}^{(0)}, \Psi_{n2}^{(0)}, \dots, \Psi_{nk}^{(0)}$ 理解为任意选定的一套来受微扰的本征函数。在零级近似中。正确的零级近似波函数应该是它们的线性组合，具有下面的形式：

$$\Psi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)} \quad (2-142)$$

所谓正确的零级波函数指的是使方程(2-124)、(2-120)等有解，下面讨论(2-112)式的组合系数和简并能量本征值的一级修正。

把(2-142)式代入到(2-124)式中，得

$$(\hat{H}^0 - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \Psi_{ni}^{(0)} - \sum_{i=1}^k c_i^{(0)} \hat{H}' \Psi_{ni}^{(0)}$$

以 $\Psi_{ni}^{(0)*}$ 左乘上式两边，并对整个空间积分，利用(2-127)式，得

$$\sum_{i=1}^k (H'_{li} - E_n^{(1)} \delta_{li}) c_i^{(0)} = 0, l=1, 2, \dots, k \quad (2-143)$$

式中

$$H'_{li} = \int \Psi_{ni}^{(0)*} \hat{H}' \Psi_{ni}^{(0)} d\mathbf{v} \quad (2-144)$$

(2-143)式是以系数 $c_i^{(0)}$ 为未知量的一次齐次方程组，它有不全为零的解的条件是

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \dots & H'_{1k} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \dots & H'_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H'_{k1} & H'_{k2} & \dots & H'_{kk} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-145)$$

这个行列式方程称为久期方程。解这个方程可以得到能量一级修正 $E_n^{(1)}$ 的 $k$ 个根 $E_{nj}^{(1)} (j=1, 2, \dots, k)$ 。因为 $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ ，若 $E_n^{(1)}$ 的 $k$ 个根都不相等，则一级微扰可以把 $k$ 度简并完全消除；若 $E_n^{(1)}$ 有几个重根，则简并只能部分被消除，如果欲使能级完全分裂开来，必须考虑能量的二级以上的修正。

为了确定能量 $E_{nj} = E_n^{(0)} + E_{nj}^{(1)}$ 所对应的零级近似波函数，可以把 $E_{nj}^{(1)}$ 的值代入(2-143)式中解出一组 $c_i^{(0)}$ ，再代入(2-142)式得到。

## 2.9 定态微扰理论的简单应用

本节讨论定态微扰理论应用的两个例子。

### 2.9.1 氦原子基态的微扰处理

在原子单位下，氦原子的 Schrödinger 方程为(2-18)式：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\Phi = E\Phi$$

电子间的排斥能算符 $\frac{1}{r_{12}}$ 比其它两项势能算符要小，可以把 $\frac{1}{r_{12}}$ 看作是微扰项，即

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 \quad \hat{H}_1^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad \hat{H}_2^0 = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \quad \hat{H}' = \frac{1}{r_{12}} \quad (2-146)$$

氦原子的 Schrödinger 方程变为  $(\hat{H}^0 + \hat{H}')\Phi = E\Phi$  (2-147)

按照微扰理论，欲求出  $E$  和  $F$  应先确定零级近似波函数  $F^{(0)}$  和能量  $E^{(0)}$ ，即先解方程

$$\hat{H}^0 \Phi^{(0)} = E^{(0)} \Phi^{(0)} \quad (2-148)$$

考虑到在未受微扰的情况下（即忽略 $\frac{1}{r_{12}}$ 项），两个电子无相互作用，每个电子相当于类氢原子中的电子，其

基态的单电子波函数可由表 1-1 得到： $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr}$  (2-149)

这里用的是原子单位。若两个单电子的波函数分别用  $\phi(1)$  和  $\phi(2)$  表示，则

$$\phi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_1} \quad \phi(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2} \quad (2-150)$$

$\phi_1$  和  $\phi_2$  分别为两个单电子 Schrödinger 方程  $\hat{H}_1^0 \phi(1) = E_1^{(0)} \phi(1)$   $\hat{H}_2^0 \phi(2) = E_2^{(0)} \phi(2)$  (2-151)

的解。其中类氢原子的能量为  $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} = -54.4\text{eV}$  (2-152)

上式的最后一步是因为  $Z=2$ ，且能量的原子单位等于  $27.2\text{eV}$ 。

基态氦原子的电子组态为  $1s^2$ ，两个电子的自旋相反，其总波函数

$$\Phi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)\alpha(1) & \phi(2)\alpha(2) \\ \phi(1)\beta(1) & \phi(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2-153)$$

零级微扰的 Schrödinger 方程(2-148)为  $(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0)\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)}$  (2-154)

左边可利用(2-153)式和(2-151)式求出：

$$\{[\hat{H}_1^0 \phi(1)]\phi(2) + [\hat{H}_2^0 \phi(2)]\phi(1)\} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = [E_1^{(0)} + E_2^{(0)}] \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

从而得到  $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -108.8\text{eV}$  (2-155)

下面用微扰理论求能量的一级修正  $E^{(1)}$ 。由(2-128)式，有

$$E^{(1)} = \int \Phi^{(0)*} \hat{H}' \Phi^{(0)} d\mathbf{v}$$

把(2-153)式代入上式，得

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \int \phi(1)\phi(2) \frac{1}{r_{12}} \phi(1)\phi(2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \int [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] dm_{s1} dm_{s2} = \int |\phi(1)|^2 |\phi(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2$$

上式用到了自旋波函数的正交归一性。上式的积分与(2-42)式的积分相同，所以

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z = 34.0\text{eV} \quad (2-156)$$

如果只考虑一级修正，则基态氦原子的总能量为

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -74.8\text{eV} \quad (2-157)$$

这个结果与氦原子的变分法的计算结果  $-74.5\text{eV}$  [见(2-46)式] 非常接近。

为了求算波函数的一级修正和能量的二级修正，需要计算来微扰基态和所有激发态（包括连续谱）间

的 $\frac{1}{r_{12}}$ 的矩阵元并需施以适当的求和与积分. 这种计算比较困难. 应用变分法和微扰法相结合的间接方法,

可以得到 $E^{(2)}$ 和高级能量修正值:  $E^{(2)}=-4.3\text{ eV}$ .  $E^{(3)}=0.1\text{ eV}$ . 这样所得到基态氢原子的总能量为

$$E=E^{(0)}+E_1^{(0)}+E_2^{(0)}+E^{(3)}=-79.0\text{ eV}$$

与实验值 $-79.0\text{ eV}$ 相一致.

## 2.9.2 氢原子的一级斯塔克(Stark)效应

简并情况下的微扰理论可以用来解释氢原子在外电场作用下能级分裂的现象, 这种现象称为 Stark 效应. 氢原子在外电场中, 电子的 Hamilton 算符包括两部分:

$$\hat{H}=\hat{H}^0+\hat{H}' \quad (2-158)$$

$\hat{H}^0$ 是电子的 Hamilton 算符 (不包括外电场的作用)

$$\hat{H}^0=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{Z}{r} \quad (2-159)$$

$\hat{H}'$ 是电子在外电场中的势能. 设外电场是均匀的, 场强是 $\mathbf{E}_s$ , 方向沿 $Z$ 轴, 则在球坐标系中

$$\hat{H}'=\mathbf{E}_s \cdot \mathbf{r}=E_s r \cos\theta$$

通常外电场比原子内的电场强度要小得多, 所以可以把外场看作微扰.  $\hat{H}^0$ 的本征值和本征函数在第一章中

已经求出, 当 $n=2$ 时, 本征值是  $E_2^{(0)}=-\frac{1}{2n^2}=-\frac{1}{8}\text{ a.u.}$  (2-160)

属于这个能级有四个简并态, 它们的波函数是

$$\phi_1=\phi_{200}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2} \quad \phi_2=\phi_{210}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}re^{-r/2}\cos\theta \quad \phi_3=\phi_{211}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}re^{-r/2}\sin\theta e^{i\varphi} \quad \phi_4=\phi_{21-1}=\frac{1}{8\sqrt{\pi}}re^{-r/2}\sin\theta e^{-i\varphi} \quad (2-161)$$

由上一节可知, 求一级能量修正值, 须解久期方程(2-145). 为此, 要先求出 $\hat{H}'$ , 在(2-161)式各态间的矩阵元. 由球谐函数的奇偶性可知, 除矩阵元 $H'_{12}=H'_{21}$ 不等于零外, 其它矩阵元都等于零, 所以只要计算 $H'_{12}$ 和 $H'_{21}$ :

$$H'_{12}=H'_{21}=\int \phi_1^* \hat{H}' \phi_2 d\mathbf{v}=\frac{1}{32\pi} \iiint (2-r)e^{-r} \cos\theta E_s r \cos\theta r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi=\frac{1}{24}E_s \int (2-r) r^4 e^{-r} dr=-3E_s$$

将这个结果代入久期方程(2-145)中, 得

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3E_s & 0 & 0 \\ -3E_s & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix}=0$$

这个方程的四个根是  $E_{21}^{(1)}=3E_s$   $E_{22}^{(1)}=-3E_s$   $E_{23}^{(1)}=E_{24}^{(1)}=0$  (2-162)

在外电场中氢原子 $n=2$ 时的能量的一级修正为  $E_2=E_2^{(0)}+E_2^{(1)}$

可见在外电场作用下, 原来的四度简并能级, 经一级微扰修正后, 分裂为三个能级, 简并部分地被消除.

## 习题

1. 1971 年曾发表过一篇论文, 该论文对氢原子应用了归一化的变分函数 $Ne^{-br^2-cr}$ , 并说将近似能量对参数 $b$ 和 $c$ 求极小值时, 得到高于真实基态能量 (核质量为无穷大) 0.7%的能量. 不做任何计算, 说明为什么这个结果一定是错误的.

2. 如果在一维无限势阱中的粒子用归一化的尝试变分函数

$$\phi = \left(\frac{3}{l^3}\right)^{1/2} x, \quad 0 \leq x \leq l$$

则发现其近似能量为零，这比真实的基态能量低。试指出错在哪里。

3. 一维谐振子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 m \nu^2 x^2$$

若选用  $\phi = e^{-bax^2}$  作为一维谐振子的尝试波函数，试用变分法计算其近似的基态能量。其中  $b$  为参数， $a = \nu m / \hbar$ ， $m$  为谐振子的质量。

4. 用变分法求锂原子的第二电离能。

5. 写出锂原子基态的行列式波函数。

6. 证明波函数

$$\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

是氦原子忽略电子间相互作用的 Schrödinger 方程的解，并求其本征值。

7. 用 Clementi 和 Raimondi 给出的计算屏蔽常数的经验公式计算 He 原子的基态能量。

8. 基态钇 (Y) 原子的可能价电子组态为

$$4d^1 5s^2 \text{ 或 } 4d^2 5s^1$$

由光谱实验可确定其光谱基项为  $^2D_{3/2}$ ，试判断它的基态是哪种电子组态。

9. 试写出 Cl 原子和 As 原子的光谱基项。

10. 如果一个电子的状态不用量子数  $n, l, m, m_s$  来描述，而用  $n, l, j, m_j$  四个量子数来描述，试证明一定  $n$  值的状态数目仍为  $2n^2$  个。

11. 求  $pd$  电子组态的光谱项。

12. 如果考虑自旋-轨道耦合，下列谱项各能级分裂成几个能级： $^1D, ^3G, ^6S$ 。

13. 组态  $p^2$  和  $pd$  的谱项之间允许的电子跃迁有哪些？

14. 谱项  $^2P$  的轨道角动量与自旋角动量之间的可能夹角有哪些？

15.  $pd$  组态两个电子的自旋角动量之间可能的夹角有哪些？总自旋角动量与  $z$  轴可能的夹角有哪些？

16. 对于给定的  $l$  值，求和

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2$$

与角度  $\theta$  和  $\varphi$  无关。当  $l=1$  时，试验证这一结论的正确性。

17. 一个含有  $N$  个电子的原子，则电荷密度为

$$\rho(1) = Ne \int |\Psi(1, 2, \dots, N)|^2 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_N$$

若以  $\phi_i$  表示电子的自旋-轨道，则电子密度也可以写为

$$\rho(1) = e \sum_{i=1}^N |\phi_i(1)|^2$$

试验证：对于  $N=2$  的闭壳层体系，以上这两个电荷密度的表达式等价。

18. 利用以上两题的结果，说明闭壳层体系或半满壳层的原子体系的电荷密度是球对称的。

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系



第三章 双原子分子 .....	67
3.1 氢分子离子 .....	67
3.1.1 分子轨道表示为原子轨道的线性组合 .....	67
3.1.2 $H_2^+$ 的线性变分处理 .....	68
3.1.3 积分 $\alpha$ , $\beta$ 和 $S$ 的计算 .....	69
3.1.4 $H_2^+$ 的共价键 .....	70
3.2 分子轨道理论 .....	72
3.2.1 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似 .....	72
3.2.2 单电子近似 (轨道近似) .....	72
3.2.3 LCAO 近似 .....	73
3.2.4 电子的填充规则 .....	73
3.3 形成共价键的条件 .....	74
3.3.1 能量相近原则 .....	74
3.3.2 最大重叠原则 .....	75
3.3.3 对称性匹配原则 .....	76
3.4 同核双原子分子 .....	77
3.4.1 双原子分子的分子轨道的类型和符号 .....	77
3.4.2 从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态 .....	78
3.4.3 第一周期的同核双原子分子和离子 .....	78
3.4.4 第二周期的同核双原子分子 .....	79
3.5 异核双原子分子 .....	81
3.5.1 异核分子轨道的形成和键矩 .....	81
3.5.2 异核双原子分子的成键情况举例 .....	81
3.6 双原子分子的光谱项 .....	82
3.6.1 双原子分子的分子轨道分类 .....	82
3.6.2 双原子分子的光谱项 .....	83
3.6.3 常见电子组态的光谱项 .....	83
3.6.4 分子状态的对称性 .....	84
3.6.5 双原子分子的光谱项举例 .....	85
3.7 价键理论及其对 $H_2$ 分子的处理 .....	86
3.7.1 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 $H_2$ 的处理 .....	86
3.7.2 价键理论的要点 .....	88
习题 .....	88

## 第三章 双原子分子

两个原子可以结合在一起而形成稳定的分子，分子中原子间有一种相互吸引的作用，这种作用称为化学键。化学键主要有三种类型：共价键、离子键、金属键。本章仅讨论双原子分子的共价键，双原子分子的共价键理论主要有分子轨道理论和价键理论，本章将从简单的例子开始，逐渐引出这两种理论。

### 3.1 氢分子离子

氢分子离子是最简单的分子：两个原子核和一个电子，对氢分子离子的研究其有基本的意义，从中可以了解共价键的本质。

#### 3.1.1 分子轨道表示为原子轨道的线性组合

氢分子离子中单电子波函数和能量的确定，归结为解其 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right]\psi = \epsilon\psi \quad (3-1)$$

其中  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $R$  如图 3.1 所示。方程(3-1)采用了原子单位，这个方程在椭圆坐标系下可以精确求解，但是多电子分子的 Schrödinger 方程都不能严格求解，所以方程(3-1)的精确求解没有普遍性，在这里不予介绍，下面用线性变分法解方程(3-1)。

对于在基态下的  $\text{H}_2^+$ ，如果电子在氢核  $a$  附近运动，即  $r_a \ll r_b$ ,  $r_a \ll R$ ，则方程(3-1)可近似地写为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right]\psi = \epsilon\psi$$

这显然是氢原子  $a$  的 Schrödinger 方程。其基态就是氢原子的  $1s$  态，记为

$$1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \quad (3-2)$$

同理，当  $\text{H}_2^+$  的电子在氢核  $b$  附近运动时，其基态也是氢原子的  $1s$  态，记为

$$1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \quad (3-3)$$

当  $\text{H}_2^+$  的电子在其它区间运动时，其基态应不同于  $1s_a$  或  $1s_b$ ；但  $\psi$  又应与  $1s_a$  或  $1s_b$  有关，因为至少在电子分别靠近两个核时的特殊情况下， $\psi$  就分别近似为  $1s_a$  或  $1s_b$  作为粗糙的近似，可以把  $\psi$  表示为  $1s_a$  和  $1s_b$  线性组合

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b \quad (3-4)$$

这种近似称为分子轨道表示为原子轨道的线性组合，简称 LCAO 近似(linear combination of atomic orbitals)。

在原子结合成分子的过程中，原子轨道一般较大的形变。如果像(3-4)式那样仅用两个原子轨道的线性组合来表示分子轨道  $\psi$ ，显然是很粗糙的。为了提高精确度，应该用大量的原子轨道的线性组合来表示分子轨道  $\psi$ ：

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_a + c_6 2p_b + \cdots \quad (3-5)$$

其中组合系数  $c_1, c_2, \cdots$  可由变分法得到。因这种变分法的参数是线性组合系数，故称为线性变分法，如果每一个原子轨道都是其对应的 Schrödinger 方程的精确解，则通常假定所有这些精确解构成一个完备系。在这个假定下，(3-5)式的展开式中应包括无限多个原子轨道，由此展开式所表示的分子轨道  $\psi$  才能达到数学上严格精确的程度。在实际应用中，一般只取有限个原子轨道的线性组合表示分子轨道  $\psi$ ，在这种情况下，(3-5)

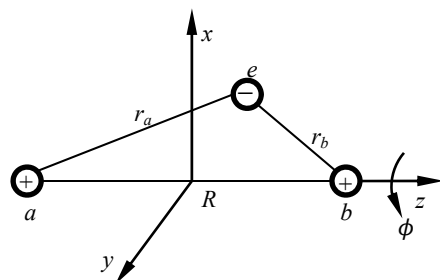


图 3.1 氢分子离子  $\text{H}_2^+$

式显然是一种近似——LCAO 近似。

对于一个特定的分子轨道 $\psi$ ，展开式(3-5)中只有少数几个原子轨道的贡献是主要的。例如 CO 分子的一个占据电子的成键分子轨道，主要应由碳和氧原子的  $2s$  和  $2p$  轨道组合而成，其它原子轨道，如  $1s$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ,  $4s$  等轨道，对 CO 的成键贡献应很小。为了定性地讨论问题，仅用碳和氧的  $2s$  和  $2p$  轨道组合起来，将能反映出 CO 成键的主要特征，同样，对氢分子离子 $H_2^+$ ，对其共价键起主要作用的是氢原子的  $1s$  轨道，可以用两个氢原子的  $1s$  轨道线性组合(3-4)式来定性地讨论 $H_2^+$ 的成键问题。

### 3.1.2 $H_2^+$ 的线性变分处理

令(3-1)式的 Hamilton 算符为  $\hat{H}$ ，即 
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (3-6)$$

则(3-1)式变为 
$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \quad (3-7)$$

上式左乘 $\psi^*$ 并对整个空间积分，得 
$$\epsilon = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3-8)$$

将(3-4)式代入上式（考虑到  $1s_a$  和  $1s_b$  均为实函数，且  $c_1$  和  $c_2$  一般也为实数，从而 $\psi^*=\psi$ ），得

$$\epsilon = \frac{\int (c_1 1s_a + c_2 1s_b) \hat{H} (c_1 1s_a + c_2 1s_b) d\tau}{\int (c_1 1s_a + c_2 1s_b)^2 d\tau} \quad (3-9)$$

令 
$$H_{aa} = \int 1s_a \hat{H} 1s_a d\tau = \int 1s_b \hat{H} 1s_b d\tau = H_{bb} = \alpha \quad (3-10)$$

$$H_{ab} = \int 1s_a \hat{H} 1s_b d\tau = \int 1s_b \hat{H} 1s_a d\tau = H_{ba} = \beta \quad (3-11)$$

$$S_{ab} = \int 1s_a 1s_b d\tau = \int 1s_b 1s_a d\tau = S_{ba} = S \quad (3-12)$$

$$S_{aa} = \int (1s_a)^2 d\tau = \int (1s_b)^2 d\tau = S_{bb} = 1 \quad (3-13)$$

在上面四个等式中， $H_{aa}=H_{bb}$  是因为  $a$  和  $b$  是等价的， $H_{ab}=H_{ba}$  是因为 $\hat{H}$ 是 Hermite 算符， $S_{aa}=S_{bb}=1$  是因为  $1s_a$  和  $1s_b$  都是归一化的。把这四个等式代入到(3-9)式中，得

$$\epsilon = \frac{c_1^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S} \quad (3-14)$$

按照变分原理，有

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c_2} = 0$$

把(3-14)式代入上式，得  $(\alpha - \epsilon)c_1 + (\beta - S\epsilon)c_2 = 0 \quad (\beta - S\epsilon)c_1 + (\alpha - \epsilon)c_2 = 0 \quad (3-15)$

这个方程组是线性齐次方程组， $c_1$  和  $c_2$  有非零解的条件是其系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - S\epsilon \\ \beta - S\epsilon & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3-16)$$

这个方程称为久期方程，因其与描述行星的久期运动的方程相似而得名。

解久期方程(3-16)式，得 
$$\epsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \epsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (3-17)$$

把 $\epsilon_1$ 代回到方程组(3-15)式，得

$$c_1 = c_2$$

对应于 $\epsilon_1$ 的分子轨道记为 $\psi_1$ ，则由(3-4)式得  $\psi_1 = c_1(1s_a + 1s_b)$

可由 $\psi_1$ 的归一化条件确定： $1 = \int \psi_1^2 d\tau = c_1^2(2 + 2S)$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

最后得 
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(1s_a + 1s_b) \quad (3-18)$$

把 $\epsilon_2$ 代入到方程组(3-15)式，用相同的方法可得

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(1s_a - 1s_b) \quad (3-19)$$

### 3.1.3 积分 $\alpha$ , $\beta$ 和 $S$ 的计算

在  $H_2^+$  的能量和波函数中含有积分  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $S$ , 这些积分可采用椭球坐标系计算. 在椭球坐标系中, 变量为  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\phi$ , 它们的定义是

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad 1 \leq \mu < \infty \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad -1 \leq \nu < 1 \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (3-20)$$

$r_a$ ,  $r_b$ ,  $R$ ,  $\phi$  示于图 3.1 中, 椭球坐标与直角坐标的关系为

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \phi \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \phi \quad z = \frac{R}{2} \mu \nu \quad (3-21)$$

椭球坐标系中的体积元为 
$$dv = \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (3-22)$$

关于椭球坐标系的详细讨论可参阅 “H.Eyring, *et al.*, *Quantum Chemistry*, John Wiley, 1957”. 由(3-20)式可解出

$$r_a = \frac{1}{2} R(\mu + \nu) \quad r_b = \frac{1}{2} R(\mu - \nu) \quad (3-23)$$

下面利用椭球坐标系计算积分  $S$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ .

$$S = \int 1s_a 1s_b dv = \int e^{-r_a} \cdot e^{-r_b} dv = \frac{R^3}{8\pi} \int e^{-R\mu} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = (1 + R + \frac{1}{3} R^2) e^{-R} \quad (3-24)$$

当核间距  $R=0$  时,  $S=1$ ; 当  $R=\infty$  时,  $S=0$ ; 当  $0 < R < \infty$  时,  $1 > S > 0$ . 实验发现在  $H_2^+$  的平衡构型下,  $R_e = 2a.u.$ , 由上式可得平衡构型下的

$$S_e = 0.586 \quad (3-25)$$

可见  $S$  表示两个轨道  $1s_a$  和  $1s_b$  的重迭程度, 故  $S$  称为重迭积分. 图 3.2 表示了两个轨道  $1s_a$  和  $1s_b$  的重迭情况和重迭积分的大小.

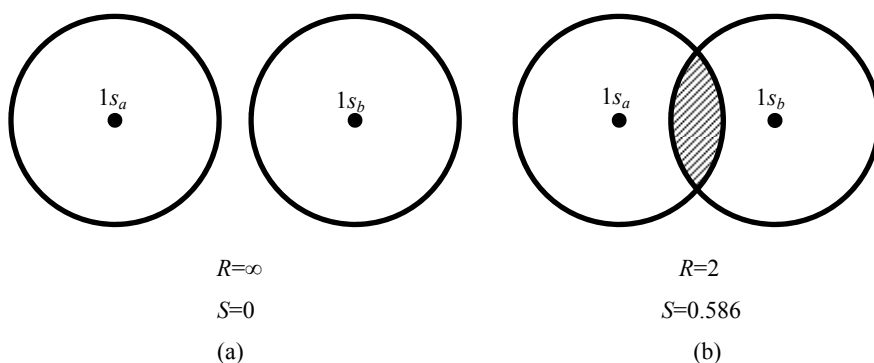


图 3.2 原子轨道  $1s_a$  和  $1s_b$  的重迭情况

同学们常常以为原子轨道都是相互正交的, 故  $S$  应恒为零, 这种理解是错误的, 在这里应强调: 只有属于同一个原子的原子轨道才是正交的; 属于不同原子的原子轨道, 因其不是同一个 Hamilton 算符 (是 Hermite 算符) 的本征函数, 故它们并不相互正交, 以后我们会看到, 正是不同原子的原子轨道间的重迭积分  $S$ , 才导致了共价键的形成.

下面计算积分  $\alpha$ . 由(3-10)式得

$$\alpha = \int 1s_a \hat{H} 1s_a dv = \int 1s_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] 1s_a dv = \int 1s_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] 1s_a dv + \frac{1}{R} \int 1s_a^2 dv - \int \frac{1s_a^2}{r_b} dv = \epsilon_a + \frac{1}{R} - \int \frac{1s_a^2}{r_b} dv \quad (3-26)$$

其中  $\epsilon_a$  为孤立的氢原子的基态能量  $\epsilon_a = 0.5 a.u.$ ,  $\frac{1}{R}$  为核间排斥能, 在平衡构型下,  $R = 2 a.u.$ ,  $\frac{1}{R} = 0.5 a.u.$ ,  $-\int \frac{1s_a^2}{r_b} dv$  为

$1s_a$  态的电子与核  $b$  的吸引能, 可见  $\alpha$  主要与粒子间的 Coulomb 作用有关, 故称  $\alpha$  为 Coulomb 积分, 可用椭

球坐标系计算  $\int \frac{1s_a^2}{r_b} dv$ , 即

$$\int \frac{1s_a^2}{r_b} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2ra}}{r_b} dv = \frac{2}{\pi R} \int \frac{e^{-R(\mu+\nu)}}{\mu-\nu} \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = \frac{1}{R} - (1 + \frac{1}{R}) e^{-2R} \quad (3-27)$$

把上式代入到(3-26)式中, 得

$$\alpha = \epsilon_a + (1 + \frac{1}{R}) e^{-2R} \quad (3-28)$$

在平衡构型下,  $R_e = 2a.u.$ , 得

$$\alpha_0 = -0.486 \approx \epsilon_0 \quad (3-29)$$

即 Coulomb 积分  $\alpha$  与原子轨道能量  $\epsilon_a$  近似相等.

下面计算积分  $\beta$ . 由(3-11)式得  $\beta = \int 1s_a \hat{H} 1s_b dv = \int 1s_a [-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}] 1s_b dv$

$$= \int 1s_a [-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b}] 1s_b dv + \frac{1}{R} \int 1s_a 1s_b dv - \int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv = \epsilon_b S + \frac{1}{R} S - \int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv \quad (3-30)$$

这个积分也称为交换积分  $\beta$ , 但与第二章中出现的交换积分  $K$  完全不同. 上式的第三项可用椭球坐标系计算:

$$\int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-ra} \cdot e^{-rb}}{r_a} dv = \frac{2}{\pi R} \int \frac{e^{-R\mu}}{\mu+\nu} \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = (1+R) e^{-R} \quad (3-31)$$

$$\text{把上式和(3-24)式代入到(3-30)式中, 得 } \beta = [\epsilon_b + \frac{1}{R} + (\epsilon_b - \frac{2}{3})R + \frac{1}{3}R^2 \epsilon_b] e^{-R} \quad (3-32)$$

因为  $\epsilon_b$  是基态氢原子  $b$  的能量, 所以  $\epsilon_b = -0.5a.u.$ ; 在平衡构型下,  $R_e = 2a.u.$ , 得

$$\beta_e = -0.406 \quad (3-33)$$

用  $S_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\beta_e$  的值分别代替  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  中的  $S$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  就得到了在平衡构型下的  $H_2^+$  的能量:

$$\epsilon_{1e} = \frac{\alpha_e + \beta_e}{1 + S_e} = -0.562a.u. \quad \epsilon_{2e} = \frac{\alpha_e - \beta_e}{1 - S_e} = -0.193a.u. \quad (3-34)$$

### 3.1.4 $H_2^+$ 的共价键

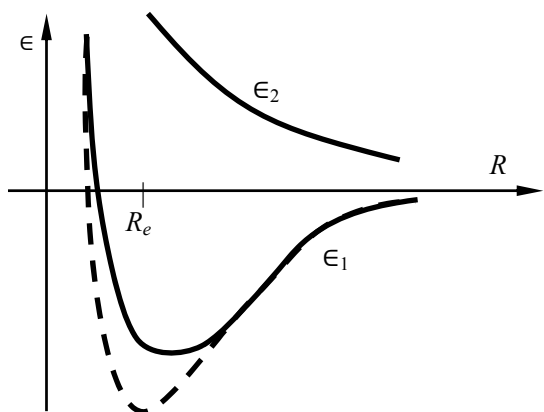


图 3.3  $H_2^+$  的势能曲线( $H+H^+$ 的能量为零)

由以上的讨论可知,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  都是  $R$  的函数, 即可把  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别写为  $\epsilon_1(R)$  和  $\epsilon_2(R)$ . 当  $H_2^+$  离解时,  $R = \infty$ , 其能量为一个氢原子的能量  $-0.5a.u.$ , 若选取  $R = \infty$  的能量为能量零点, 则能量曲线  $\epsilon_1(R)$  和  $\epsilon_2(R)$  如图 3.3 所示, 这种总能量与核间距关系的曲线称为势能曲线, 图 3.3 中的虚线为  $\epsilon_1(R)$  的实验值.

$H_2^+$  只有一个电子, 当  $H_2^+$  处于基态时, 该电子应占据  $\epsilon_1$  轨道, 从图 3.3 可以看出, 在平衡构型下  $R_e = 2a.u.$ , 按照计算结果,  $H_2^+$  的能量为  $-0.562a.u.$ , 低于  $H_2^+$  离解时的能量  $-0.5a.u.$ ,  $H_2^+$  能稳定地存在, 这种原子 (或离子) 间的结合作用称为化学键. 下面我们来考察  $H_2^+$  共价键的本质.

按照波函数的统计解释,  $|\psi|^2$  表示电子的几率密度. 显然,  $e|\psi|^2$  表示电子的电荷密度 (其中  $e$  为电子电荷的绝对值). 在原子单位下,  $e=1$ , 所以在原子单位下的  $|\psi|^2$  即为电荷密度, 由(3-18)和(3-19)式, 可以写出  $\psi_1$  和  $\psi_2$  两种状态的电荷密度表达式:

$$|\psi_1|^2 = \frac{1}{2+2S} [1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a)(1s_b)] \quad |\psi_2|^2 = \frac{1}{2-2S} [1s_a^2 + 1s_b^2 - 2(1s_a)(1s_b)] \quad (3-35)$$

在椭球坐标系中, 令  $\phi=0$ , 则  $|\psi_1|^2$  和  $|\psi_2|^2$  都是  $\mu$  和  $\nu$  的函数, 若指定  $|\psi_1(\mu, \nu)|^2 = c_1$ ,  $|\psi_2(\mu, \nu)|^2 = c_2$ , 当  $c_1$  和  $c_2$  取不同值时, 便会得到一系列曲线, 这种曲线称为等 (电子) 密度线.  $|\psi_1|^2$  和  $|\psi_2|^2$  的等密度线分别为图 3.4 的(a)和(b). 在核间区域, 处于  $\psi_1$  态的电子密度大于  $\psi_2$  态的电子密度.  $|\psi_2|^2$  在键轴的中垂面上  $r_a = r_b$  的值为零, 这称为节面.

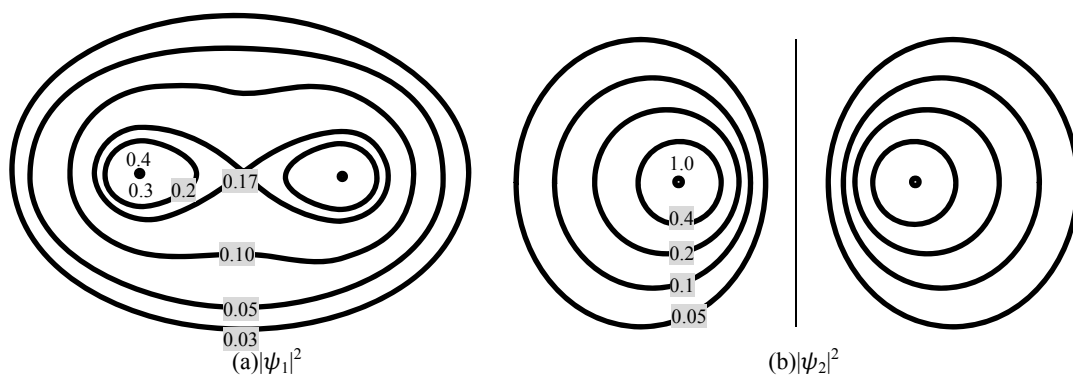


图 3.4  $H_2^+$  的等（电子）密度线

假设  $H_2^+$  没有成键效应，那么， $H_2^+$  的电子或者处在  $1s_a$  态，或者处在  $1s_b$  态，且处在这两个原子轨道的几率相等，设其电荷密度为  $|\psi|^2$ ，则

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2}(1s_a)^2 + \frac{1}{2}(1s_b)^2 \quad (3-36)$$

由(3-35)式和(3-36)式可以比较，在形成共价键的过程中，键轴中垂面上 ( $r_a=r_b$ ) 电子密度的变化情况：

$$|\psi_1|^2 - |\psi|^2 = \frac{2(1s_a)(1s_b) - S(1s_a^2 + 1s_b^2)}{2(1+S)} \Big|_{r_a=r_b} = \frac{1-S}{1+S}(1s_a)^2$$

因为  $0 < S < 1$ ，所以在  $r_a=r_b$  的键轴中垂面上  $|\psi_1|^2 > |\psi|^2$  (3-37)

这说明，在形成共价键的过程中，由于原子轨道的有效重叠，致使核间区的电子电荷密度增加。其作用相当于“电子桥”，把两个  $H^+$  拉在一起形成共价键，这就是共价键的本质，这种对共价键的理解是以静电力为基础的。

实际上，以能量为基础来理解共价键应更为合理。在形成共价键的过程中，因电子的分布更集中于两个核之间，所以电子与核的引力势能的增加大于两核排斥势能的增加，以致总势能降低，而且总能量也降低，这正如图 3.3 的  $\epsilon_1$  曲线所示：在平衡位置  $R_e$ ，总能量有最低点，从而形成稳定的共价结合。对应于  $\epsilon_1$  的轨道  $\psi_1$ ，称为成键轨道。图 3.3 的曲线  $\epsilon_1$  称为吸引态曲线。

如果  $H_2^+$  的电子处在  $\psi_2$  态，则电子的能量  $\epsilon_2$  高于基态  $\epsilon_1$  的能量， $\psi_2$  为第一激发态。容易验证，处于第一激发态  $\psi_2$  的电子，其在核间区域的电荷密度  $|\psi_2|^2$  小于  $|\psi|^2$ 。这时两个氢核  $H^+$  的静电排斥作用会大于电子对两个氢核的吸引作用， $H_2^+$  倾向于离解，从能量的角度，由图 3.3 的  $\epsilon_2$  能量曲线可知，两个氢核相距越远能量  $\epsilon_2$  越低。这是一个不稳定的状态，处在这一状态的  $H_2^+$  会迅速离解为  $H+H^+$ ，对应于  $\epsilon_2$  的轨道  $\psi_2$  称为反键轨道。图 3.3 曲线  $\epsilon_2$  称为排斥态曲线。

总结氢分子离子  $H_2^+$  的讨论，我们可以得到一些定性的结论：两个原子轨道  $1s_a$  和  $1s_b$  的线性组合，可以得到两个分子轨道  $\psi_1$  和  $\psi_2$ ，其中一个分子轨道的能量  $\epsilon_1$  低于其原子轨道的能量，这个分子轨道称为成键轨道，另一个分子轨道的能量  $\epsilon_2$  高于其原子轨道的能量，这个分子轨道称为反键分子轨道。在基态时，电子会占据能量低的成键轨道。

可以把这个结论用能级图直观地表示出来。由(3-29)式可知，在平衡构型下，Coulomb 积分  $\alpha$ 。近似地等于氢原子轨道能量  $\epsilon_a$ （或  $\epsilon_b$ ），所以可用  $\alpha$  表示原子轨道的能量，作为定性的直观图形表示，可忽略(3-17)式的重叠积分  $S$ ，所以成键轨道能量和反键轨道能量分别为

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta \quad (3-38)$$

由(3-33)式可知，交换积分  $\beta$  小于零。其能级图为图 3.5 图中的两边为原子轨道的能级  $\alpha$ ，中间为分子轨道的能级  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ 。

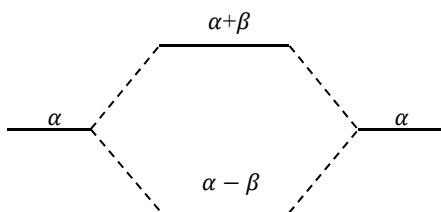


图 3.5  $H_2^+$  能级图

最后还须强调，这种对  $H_2^+$  的处理方法，因为只用两个原子轨道的线性组合来表示分子轨道，因而是非常粗糙的，只具有定性的意义。

## 3.2 分子轨道理论

上一节讨论的是只含有一个电子的分子（离子）体系 $H_2^+$ ，这一节我们讨论含有多个电子的双原子分子的常用处理方法——分子轨道法。分子轨道法采用的基本近似是：Born-Oppenheimer 近似，非相对论近似，单电子近似，LCAO 近似。

### 3.2.1 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似

象对多电子原子的处理一样，分子轨道法处理含有多个电子的双原子分子和多原子分子时一般都采用 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似。

分子中的原子核处在永不休止的振动状态中，由于原子核的质量比电子的质量大得多，因而核运动的速度比电子的速度小得多。核位移所引起的势场的微小变化，迅速运动的电子总能跟得上这种变化而建立起新的运动状态。对于研究分子的化学键问题，可以不考虑核的运动，只处理在核固定情况下电子的运动，从而把核和电子的运动分产处理。这就是 Born-Oppenheimer 近似，在这种近似下，核的坐标是常数，即在某一确定的分子构型下处理电子的运动。Born-Oppenheimer 近似对于一般的应用说来是足够精确的；但对于化学反应机理的研究，用为核的振动状态对化学反应起若重要作用，所以不宜采用 Born-Oppenheimer 近似。

原子的价电子对分子化学键的形成起主要作用，除了非常重的原子之外，一般原子的价电子的相对论效应并不显著，所以在分子轨道法中常忽略相对论效应，即采用非相对论近似。

考虑含有  $N$  个电子的双原子分子，在 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似下，采用原子单位，其 Hamilton 算符和 Schrödinger 方程分别为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, (i \neq j)}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (3-39)$$

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3-40)$$

式中  $Z_a$  和  $Z_b$  分别为两个原子的原子序数， $r_{ai}$  和  $r_{bi}$  分别为电子  $i$  与两个核的距离， $r_{ij}$  为电子  $i$  和电子  $j$  间的距离， $R_{ab}$  为两个核间的距离， $\Psi$  为分子的总的电子波函数， $E$  为分子的总能量。

除了  $N=1$  这种单电子双原子分子之外，其余双原子分子的 Schrödinger 方程(3-40)均不能精确求解，需要再进一步采用单电子近似（或称为轨道近似）。

### 3.2.2 单电子近似（轨道近似）

与在多电子原子中的处理方法一样，对于双原子分子，也采用单电子近似，即忽略电子间的瞬时相互作用，在单电子近似下，任一电子  $i$  的状态用一个单电子波函数(分子轨道) $\psi_i$ 来描述，且有确定的轨道能量（即单电子能量） $\epsilon_i$ ，这样，电子  $i$  就在其余  $N-1$  个电子的平均势场和两个原子核的势场中运动，若用  $V_{ei}$  表示其余电子对电子  $i$  作用的平均势能算符，则电子  $i$  所满足的单电子 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} + V_{ei} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3-41)$$

其中  $V_{ei}$  的函数形式取决于所采用的处理方法。当  $V_{ei}$  确定之后，就可以求解方程(3-41)以得到  $\psi_i$  和  $\epsilon_i$ ，由  $\psi_i$  和  $\epsilon_i$  可确定分子体系的电子的总波函数  $\Psi$  和分子体系的总能量  $E$ ：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_1(1) & \psi_1(2)\eta_1(2) & \cdots & \psi_1(N)\eta_1(N) \\ \psi_2(1)\eta_2(1) & \psi_2(2)\eta_2(2) & \cdots & \psi_2(N)\eta_2(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(1)\eta_N(1) & \psi_N(2)\eta_N(2) & \cdots & \psi_N(N)\eta_N(N) \end{vmatrix} \quad (3-42)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (3-43)$$

式中 $\eta_i$ 为电子自旋波函数， $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 为归一化因子。对于开壳层的电子组态，与多电子原子的波函数一样，有时需要由几个 Slater 行列式(3-42)线性组合起来以表示电子的总波函数。分子总能量的表达式(3-43)表明，分子的总能量除了各个单电子能量之和以及核间排斥能之外，还需减去电子间的总排斥能，这是因为在单电子近似下，当解电子 $i$ 的 Schrödinger 方程得到 $\epsilon_i$ 时，其中考虑了电子 $j$ 对电子 $i$ 的作用；当解电子 $j$ 的 Schrödinger 方程得到 $\epsilon_j$ 时，其中考虑了电子 $i$ 对电子 $j$ 的作用，求和项 $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$ 中每对电子间的排斥能被计算两次，这就是

(3-43)式最后一项的由来。显然，对于多电子原子总能量的计算，只要采用了单电子近似，其总能量也须表示成各电子轨道能量之和并减去电子间总排斥能，但有时对于多电子原子的近似处理，常用电离能的负值来代替轨道能量，只有在这种情况下，总能量才能表示为轨道能量（即电离能的负值）之和。

### 3.2.3 LCAO 近似

分子轨道法的最后一个近似是 LCAO 近似，即分子轨道 $\psi_i$ 表示为原子轨道或基函数 $\{\phi_i\}$ 的线性组合：

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (3-44)$$

其中基函数 $\phi_i$ 常选为归一化的函数，但一般基函数间并不正交。

对于线型分子或双原子分子的精确计算， $\phi_j$ 常选为 Slater 型轨道[(2-79)式]；对于分子轨道的定性讨论，例如上一节对于 $H_2^+$ 那样的讨论， $\phi_j$ 也可选为真实的原子轨道。

### 3.2.4 电子的填充规则

用分子轨道法可解出分子的一系列单电子波函数（分子轨道）和单电子能量（轨道能量）。这些轨道能量的高低不等，可按照轨道能量的高低排成能级顺序，分子中的所有电子都要遵循某种规则来占据这些分子轨道。对于分子的基态，电子填充分子轨道的规则，与基态原子的电子填充规则相同，即遵循能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则。

在这三条规则中，只有 Pauli 原理是不能违反的，因为这是由电子的固有性质所决定的，一如果电子没有遵循能量最低原理或 Hund 规则，例如能量较低的轨道未占据电子，而能量较高的轨道反而占有电子，这时分子所处的状态就是某种激发态。

由分子轨道法所解出来的分子轨道数目可以大于分子中电子的数目，这样就可以利用各种可能的占据轨道以构成分子的基态和各种激发态的电子组态，以及电子的总波函数 $\Psi$ 。 $\Psi$ 一经确定，就可由 $\Psi$ 计算分子体系各种力学量的平均值，即可计算出分子基态和不同激发态的各种性质。所以，分子轨道法是研究分子和固体电子结构的有力理论工具。特别是对于某些体系激发态的研究，因激发态存在的寿命有时很短，实验研究常常比较困难，在这种情况下，理论计算就显得格外重要。分子轨道理论之所以能蓬勃发展，除了计算机的发展的推动作用之外，实际科学研究的需要是一个重要因素。目前，分子轨道理论所给出的计算结果，常能纠正由于实验误差所引起的错误结论。随着计算机的发展和普及，分子轨道理论对于研究分



于和固体的重要作用会日益显露出来，并被化学家和实验物理学家所应用和推广。

### 3.3 形成共价键的条件

按照分子轨道理论，分子轨道是由原子轨道的线性组合而形成的(常略作 LCAO-MO)，基态分子中的电子会占据其中能量较低的分子轨道 MO，从而形成共价键。但并不是任意的原子轨道 AO 间都能相互组合而形成有效的分子轨道、形成共价键。原子轨道必须满足一定的条件才能有效地形成分子轨道和共价键。这些条件称为成键的基本原则，共有三条：(1)能量相近原则；(2)最大重叠原则；(3)对称性匹配原则。下面我们举例说明这三条原则的含义并加以说明。

#### 3.3.1 能量相近原则

能量相近原则的含义是：只有能量相近的两个原子轨道才能有效地组成分子轨道。

例如 LiH 分子，Li 原子的 2s 轨道能量约为 -5.4eV，1s 轨道能量约为 -64.9eV，H 原子的 1s 轨道能量为 -13.6 eV。按照成键的能量相近原则，H 原子的 1s 轨道能量与 Li 原子的 2s 轨道能量相近，故可形成有效的分子轨道；Li 原子的 1s 轨道与 H 原子的 1s 轨道的能量差较大，故不能形成有效的分子轨道。下面我们来说明这一原则。

为了不失一般性，设  $\phi_a$  和  $\phi_b$  为不同原子的原子轨道，分子轨道母为  $\phi_a$  和  $\phi_b$  的线性组合：

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3-45)$$

仿照  $H_2^+$  的作法，利用线性变分法可得到  $c_a$  和  $c_b$  所应满足的方程组：

$$(\alpha_a - \epsilon)c_a + (\beta - \epsilon S)c_b = 0 \quad (\beta - \epsilon S)c_a + (\alpha_b - \epsilon)c_b = 0 \quad (3-46)$$

其中  $\beta$  和  $S$  的定义式为(3-11)和(3-12)， $\alpha_a$  和  $\alpha_b$  的定义式分别为

$$\alpha_a = \int \phi_a \hat{H} \phi_a dv \quad \alpha_b = \int \phi_b \hat{H} \phi_b dv \quad (3-47)$$

为简化讨论，设  $S=0$ ， $\alpha_a$  和  $\alpha_b$  分别为轨道  $\phi_a$  和  $\phi_b$  的能量，且令

$$\alpha_a > \alpha_b \quad (3-48)$$

由此得久期方程为

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3-49)$$

解此久期方程，得

$$\epsilon_1 = \alpha_b - \frac{1}{2}[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)] \equiv \alpha_b - h \quad \epsilon_2 = \alpha_a + \frac{1}{2}[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)] \equiv \alpha_a + h \quad (3-50)$$

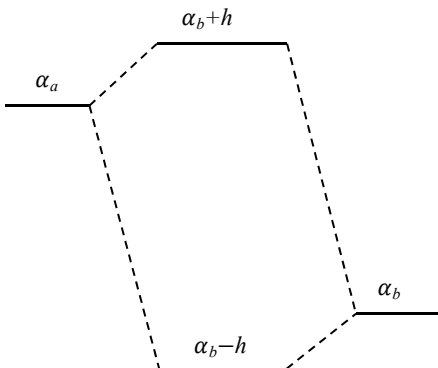


图 3.6  $\phi_a$  和  $\phi_b$  所形成的分子轨道的能级图

因为  $\alpha_a > \alpha_b$ ，所以  $h > 0$ ， $\phi_a$  和  $\phi_b$  所组合成的分子轨道的能级图为图 3.6。

图 3.6 表明，两个能量不同的原子轨道可以形成两个分子轨道，其中成键轨道的能量低于能量较低的原子轨道能量，反键轨道的能量高于能量较高的原子轨道的能量。

把  $\epsilon_1$  代回到(3-46)式，得

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{-2\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} < 1, \quad (\beta < 0) \quad (3-51)$$

$$c_{b1} > c_{a1} \quad (3-52)$$

成键轨道  $\psi_1$  的组合系数为  $c_{a1}$  和  $c_{b1}$ ，即

$$\psi_1 = c_{a1} \phi_a + c_{b1} \phi_b \quad (3-53)$$

$\psi_1$  主要是  $\phi_b$  的成分。如果  $\alpha_a - \alpha_b \gg -2\beta$ ，则由  $h$  的定义式(3-50)得  $h \approx 0$ ，且  $\frac{c_{a1}}{c_{b1}} \ll 1$ ，这时

$$\psi_1 \approx c_{b1} \phi_b \quad (3-54)$$

$$\epsilon_1 = \alpha_b - h \approx \alpha_b \quad (3-55)$$

同理，把 $\epsilon_2$ 代回到方程组(3-46)得

$$\frac{c_{b2}}{c_{a2}} < 1 \quad (3-56)$$

反键轨道

$$\psi_2 = c_{a2} \phi_a + c_{b2} \phi_b \quad (3-57)$$

主要是 $\phi_a$ 的成分，如果 $\alpha_a - \alpha_b \gg -2\beta$ ，则 $h \approx 0$ ， $\frac{c_{b2}}{c_{a2}} \ll 1$ ，这时

$$\psi_2 \approx c_{a2} \phi_a \quad (3-58)$$

$$\epsilon_2 = \alpha_a + h \approx \alpha_a \quad (3-59)$$

由这些讨论可知，如果两个原子轨道能量相差很大，这两个原子轨道就不能形成有效的分子轨道：其成键轨道实际上是原来能量较低的原子轨道，其反键轨道实际上是原来能量较高的原子轨道。只有能量相近的原子轨道才能组合而形成有效的分子轨道，其成键效应才显著，而且能量越接近越好，这就是成键的能量相近原则。

让我们再回到 LiH 分子这个例子，按能量相近原则，成键轨道主要是由 H 原子的 1s 轨道和 Li 原子的 2s 轨道组合而成，为了清楚地说明成键的能量相近原则，我们给出 LiH 分子的 SCF-LCAO-MO 计算结果[参见 B.J.Ransil, Rev. Mod. Phys., 32, 245 (1960)]LiH 分子的两个占据电子的分子轨道为

$$\begin{aligned} 1\sigma &= 0.99658(1s)_{\text{Li}} + 0.01605(2s)_{\text{Li}} - 0.00514(2p_z)_{\text{Li}} + 0.00600(1s)_{\text{H}} \\ 2\sigma &= 0.13097(1s)_{\text{Li}} - 0.32335(2s)_{\text{Li}} - 0.23106(2p_z)_{\text{Li}} - 0.68526(1s)_{\text{H}} \end{aligned} \quad (3-60)$$

可见 1 $\sigma$  轨道基本上是 Li 原子的 1s 轨道；2 $\sigma$  轨道则是 LiH 的成键分子轨道，其主要成分为 $(2s)_{\text{Li}}$  和 $(1s)_{\text{H}}$ ，Li 原子的另外两个原子轨道 $(1s)_{\text{Li}}$  和 $(2p_z)_{\text{Li}}$  的贡献较小（其中  $2p_z$  轨道的  $z$  方向与键轴相同。最后还应指出，一个分子轨道是由多个原子轨道组合而形成的，能量相近原则只说明能量相近的两个原子轨道是一个分子轨道的主要贡献而已。仅仅在非常定性的讨论时，才能粗糙地认为只是两个能量相近的原子轨道组合成分子轨道。

### 3.3.2 最大重迭原则

在条件允许的情况下，原子轨道 $\phi_a$ 和 $\phi_b$ 应尽可能最大限度地重迭以形成有效的分子轨道。这就是最大重迭原则。

(3-50)式表明， $\phi_a$ 和 $\phi_b$ 所形成的成键轨道能量 $\epsilon_1$ 与 $-\beta$ 有关， $-\beta$ 越大， $\epsilon_1$ 越低，成键效应越显著。在对 $\text{H}_2^+$ 的讨论中我们发现， $-\beta$ 与重迭积分 $S$ 有关。把(3-24)式代入(3-32)式得

$$-\beta = -\epsilon_b S - \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right)e^{-R} \quad (3-61)$$

其中第二项约为 0.1,可略去，得

$$-\beta \approx -\epsilon_b S = 0.5S \quad (3-62)$$

即 $-\beta$ 与 $S$ 成正比。当两个原子轨道重迭最大时， $-\beta$ 最大，成键效应也最强。由此可以说明成键的最大重迭原则。

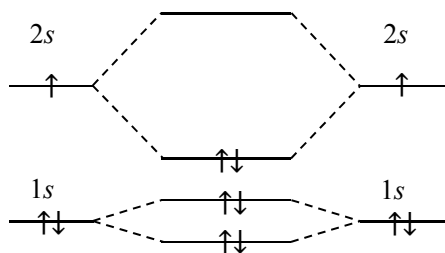


图 3.7  $\text{Li}_2$  分子的能级图和电子填充情况

当含有内层轨道和价轨道的原子形成分子时，例如  $\text{Li}_2$  分子，其 $(1s)_{\text{Li}}$  轨道的电子云分布比较靠近原子核，两个 $(1s)_{\text{Li}}$  轨道的重迭量会很小，基本上不参与成键，只有 $(2s)_{\text{Li}}$  轨道的弥散分布才能有效重迭并对成键起主要作用。图 3.7 为  $\text{Li}_2$  分子的能级图，图中绘出了电子的填充情况，

图中两个 $(1s)_{\text{Li}}$  所形成的两个分子轨道的间距是过于夸张了，实际上其间距很小，基本上是两个 $(1s)_{\text{Li}}$  原子轨道。这种基本上是原来原子轨道的分子轨道称为非键轨道。显然前面讨论的 LiH 的 1s 轨道也是非键轨道。

在这里可以得出一个一般性的结论：因为内层轨道不能有效重叠而对成键的贡献很小，所以在处理原子的成键问题时，只考虑原子的价（电子）轨道就能得到分子轨道的主要特征。

原子轨道具有方向性，例如  $2p_z$  轨道在  $z$  轴方向有最大值。当这些具有方向性的原子轨道与其它原子的原子轨道成键时，为保持在核间距固定情况下的最大重叠，两原子轨道的成键必须发生在某些特定的方向上，由此可以解释共价键的方向性。或者说，最大重叠原则构成了共价键方向性的基础。

图 3.8 给出了  $2p_z$  轨道和  $s$  轨道的成键情况，在核间距固定的情况下， $s$  轨道只能在  $z$  方向才能与  $2p_z$  最大重叠。

### 3.3.3 对称性匹配原则

关于对称性问题我们将在第四章作详细讨论，在这里仅说明原子轨道具有某种对称性。例如， $s$  轨道是球对称的，而且对通过球心的任一平面作反映操作， $s$  轨道都不变，称  $s$  轨道对该平面反映操作是对称的，另外，对通过球心的任一轴作旋转操作， $s$  轨道也不变，称  $s$  轨道对该轴的旋转操作是对称的。但对于  $2p_z$  轨道，情形将会不同： $2p_z$  轨道对绕  $z$  轴的旋转操作是对称的；对  $xy$  平面的反映操作， $2p_z$  轨道则改变符号，这时称  $2p_z$  轨道对  $xy$  平面反映是反对称的。对称轴和对称面等统称为对称元素。

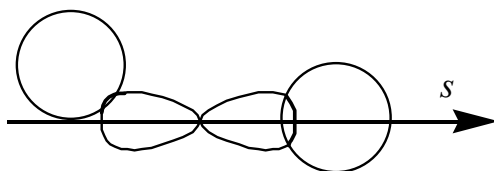


图 3.8 共价键的方向性

原子轨道成键的对称性匹配原则的含义是：对于通过键轴的对称元素，在相应的对称操作下，两个原子轨道的对称性一致者能形成分子轨道。

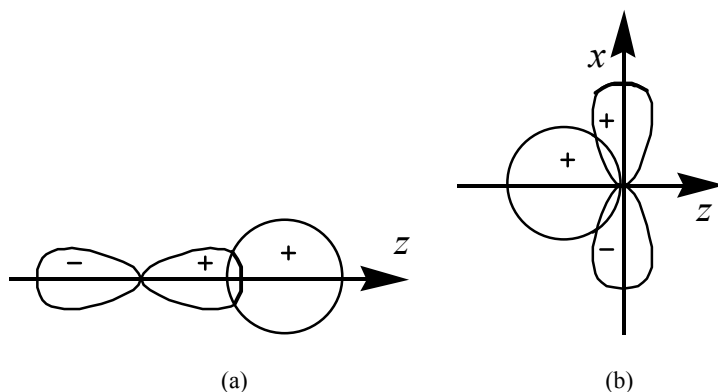


图 3.9 原子轨道的对称性

例如，图 3.9(a)所示的  $s$  轨道和  $2p_z$  轨道，对通过键轴( $z$  轴)的旋转操作都是对称的，对  $xy$  平面( $xy$  面通过  $z$  轴)的反映也都是对称的，所以  $s$  轨道与  $2p_z$  轨道在图 3.9(a)的方位上对称性一致，可以成键，图 3.9(b)所示的  $s$  轨道和  $2p_z$  轨道的对称性则不匹配，因为通过  $yz$  平面的反映， $s$  轨道是对称的， $2p_z$  轨道是反对称的。这种对称性不匹配的原子轨道不能组合成分子轨道，对成键毫无贡献。

我们曾说明  $-\beta$  的大小决定成键的程度， $-\beta$  大者成键效应强， $-\beta$  小者成键效应弱，当两个原子轨道的对称性不匹配时，例如图 3.9(b)的情况，有

$$\beta = \int \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv = \int_{v_1} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv + \int_{v_2} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv = 0$$

其中  $v_1$  和  $v_2$  分别为图 3.9 (b)中两个重叠区域的体积。因为被积函数只有在重叠区域才都不为零，所以积分只须遍及  $v_1$  和  $v_2$ ，而且，两个轨道的对称性不匹配： $\phi_s$  在  $v_1$  和  $v_2$  的大小和符号都相同，而  $\phi_{2p_z}$  在  $v_1$  和  $v_2$

的大小相等符号相反，所以上式的积分恒为零。

对称性不匹配的原子轨道决不能组合成分子轨道，这一条原则是严格的，细心的读者可能已经发现，LiH 分子的  $1\sigma$  和  $2\sigma$  轨道(3-60)式中没有一点  $(2p_x)_{\text{Li}}$  和  $(2p_y)_{\text{Li}}$  的成分，其原因就是这两个原子轨道与  $(1s)_{\text{H}}$  的对称性不匹配，对称性匹配原则为在 LCAO 方法中选取原子轨道 AO 提供了方便，任一分子轨道 MO 中，所有的原子轨道的对称性必须一致。

### 3.4 同核双原子分子

#### 3.4.1 双原子分子的分子轨道的类型和符号

双原子分子的分子轨道具有某种对称性，可按对称性将分子轨道分类。为便于定性讨论问题，设分子轨道仅由两个原子轨道线性组合而成，其中成键轨道为  $\phi_a + \phi_b$ ，反键轨道为  $\phi_a - \phi_b$ 。图 3.10 是各种原子轨道组合成分子轨道的示意图，图中原子轨道画的是其角度分布图，分子轨道画的是其等值面图，正负号即各轨道在不同区间的函数值符号。

将双原子分子的分子轨道按对称性分类，可分为  $\sigma$  轨道、 $\pi$  轨道和  $\delta$  轨道：

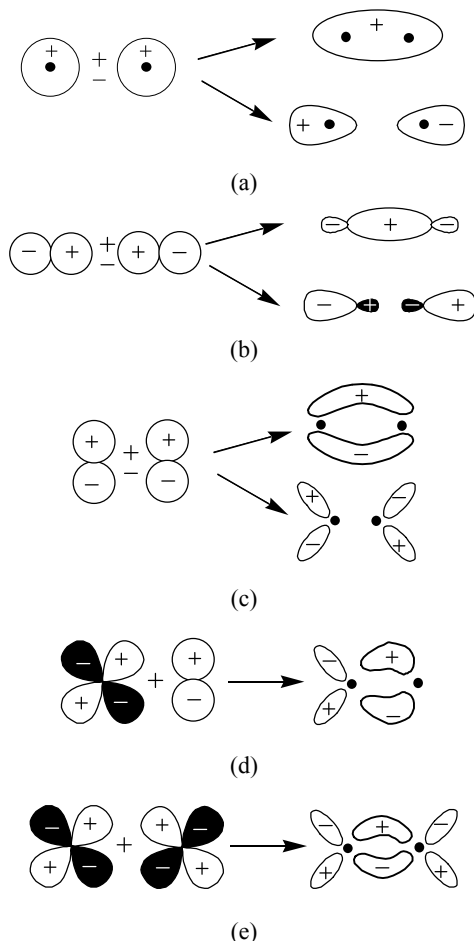


图 3.10 分子轨道的图形（图中的键轴方向取为 z 轴）

#### 1) $\sigma$ 轨道

图 3.10 (a)和(b)类型的分子轨道是以键轴为圆柱型对称的，这类分子轨道称为 s 轨道，若把键轴取为 z 轴，则能形成  $\sigma$  轨道的原子轨道对为  $s-s$ ， $s-p_x$ ， $s-d_{z^2}$ ， $p_x-p_x$ ， $p_x-d_{z^2}$ ， $d_{z^2}-d_{z^2}$  等。

#### 2) $\pi$ 轨道

图 3.10 (c)、(d)、(f)类型的分子轨道有一个共同的特点，即都有一个包含键轴的节面，这种只有一个包含键轴的节面的分子轨道称为  $\pi$  轨道。若把键轴取为  $z$  轴，则形成  $\pi$  轨道的原子轨道对可以是  $p_x-p_x$ ,  $p_x-d_{zx}$ ,  $p_y-p_y$ ,  $p_y-d_{yz}$ ,  $d_{yz}-d_{yz}$ ,  $d_{zx}-d_{zx}$  等。

### 3) $\delta$ 轨道

有两个包含键轴的节面的分子轨道为  $\delta$  轨道。图 3.10 没有画出  $\delta$  轨道。若把键轴取为  $z$  轴，则形成  $\delta$  轨道的原子轨道对可以是  $d_{xy}-d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$  等。

若以同核双原子分子的键轴中点为对称中心，有的分子轨道对这个中心的反演是对称的，例如， $\sigma$  成键轨道以及  $\pi$  反键轨道，对这些通过中心反演是对称的轨道，常标以下标  $g$ ，例如  $\sigma_g$ ,  $\pi_g$ ；有些分子轨道对对称中心反演是反对称的，例如， $\sigma$  反键轨道以及  $\pi$  成键轨道，则标以下标  $u$ ，如  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$ ，有的分子轨道缺少这种对称性，例如图 3.10 (d)所示的  $\pi$  轨道，则不标以任何下标。有的分子轨道含有多个  $\sigma$  轨道、多个  $\pi$  轨道等，在这种情况下，常以能量最低的轨道开始，将同类分子轨道编号，如  $1\sigma_g$ ,  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$ ,  $\dots$ ，对于定性的讨论分子轨道，特别是在教科书中，常用  $\sigma_{1s}$  表示由两个  $1s$  轨道形成的成键  $\sigma$  轨道，用  $\sigma_{2s}^*$  表示由两个  $2s$  轨道形成的反键  $\sigma$  轨道。

双原子分子的分子轨道，除  $\sigma$  轨道是非简并的以外， $\pi$  轨道和  $\delta$  轨道都是二度简并的。例如， $\pi_p$  和  $\pi_p$  的轨道分别是由两个  $p_x$  轨道和两个  $p_y$  轨道形成的：

$$\pi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{xa} + p_{xb}) \quad \pi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{ya} + p_{yb}) \quad (3-63)$$

显然这两个轨道具有相同的能量，因而是简并轨道。

## 3.4.2 从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态

为了便于用成键的三原则来确定双原子分子轨道的主要成分，表 3-1 列出了从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态。

表 3-1 表明，所有原子的  $1s$  轨道能量和  $2s$  轨道能量都相差 60eV 以上， $1s$  和  $2p$  的轨道能量相差更大。按照能量相近原则，只有具有相同主量子数的原子轨道才能组合成分子轨道，

表 3-1 从 H 到 F 的原子轨道能量 (eV) 和基电子组态

原 子	1s	2s	2p	基电子组态
H	-13.6			$1s^1$
He	-24.6			$1s^2$
Li	-64.9	-5.4		$1s^2 2s^1$
Be	-121.0	-9.4		$1s^2 2s^2$
B	-197.2	-14.0	-5.7	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	-293.8	-19.5	-10.7	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	-408.0	-25.6	-12.9	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	-542.6	-32.4	-15.9	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	-696.3	-10.1	-18.6	$1s^2 2s^2 2p^5$

## 3.4.3 第一周期的同核双原子分子和离子

第一周期原子的价轨道是  $1s$  轨道，第一周期的同核双原子分子或离子的轨道主要是由  $1s$  轨道组合而成的。其能级图示于图 3.11。

成键轨道上的电子称为成键电子，成键电子使体系的能量降低，对成键有正的贡献；反键轨道上的电

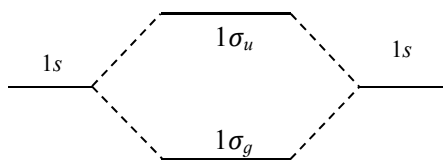


图 3.11 第一周期双原子分子轨道能级图.

子称为反键电子，反键电子使体系的能量升高，对成键有负的贡献，为了标度化学键的强度，可定义键级  $P$ ：

$$P=(\sum n-\sum n^*)/2 \quad (3-64)$$

其中  $\sum n$  为成键电子的总数， $\sum n^*$  为反键电子的总数。键级越大，净成键电子数越多，化学键越强，键长也就越短。

按照分子中电子的填充原则：能量最低原理，Pauli 原理，Hund 规则，第一周期所能形成的同核双原子分子或离子的基电子组态和键级列于表 3-2 中。

表 3-2 表明，在这四个体系中， $H_2$  的键级最大，化学键最强，是最稳定的分子， $He_2$  键级为零，没有净成键电子，不能形成化学键，是不稳定的分子，通常氢的气体是以单原子状态存在的。

表 3-2 第一周期双原子分子和离子

分子或离子	基电子组态	键级 $P$
$H_2^+$	$1\sigma_g^1$	$\frac{1}{2}$
$H_2$	$1\sigma_g^2$	1
$He_2^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$\frac{1}{2}$
$He_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0

#### 3.4.4 第二周期的同核双原子分子

第二周期原子的  $1s$  轨道是内层轨道，基本上不参与成键，可看作为组合成两个非键轨道；两个原子的  $2s$  轨道可以组合成一个成键轨道和一个反键轨道；两个原子的  $2p_z$  轨道 ( $z$  轴为键轴) 也可组合成两个轨道：成键和反键轨道；两个原子的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道可分别组合成两个成键的简并  $\pi$  轨道和两个反键的简并  $\pi$  轨道，第二周期同核双原子分子可形成 10 个分子轨道，其中 5 个是成键的，5 个是反键的。

第二周期原子的  $2s$  和  $2p_z$  轨道能量相近，对称性相匹配，它们可以互相组合，致使能级顺序和  $s$  型轨道变得复杂了。关于  $N_2$  分子的极小基 SCF-LCAO-MO 的计算结果[B.J.Ransil, Rev. Mod. Phys. , 32, 245 (1960)] 如下：

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{1\sigma_g} &= -15.722 \text{ a.u.} & 1\sigma_g &= 0.704(1s_a + 1s_b) + 0.008(2s_a + 2s_b) + 0.002(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\
 \epsilon_{1\sigma_u} &= -15.720 \text{ a.u.} & 1\sigma_u &= 0.705(1s_a - 1s_b) + 0.020(2s_a - 2s_b) + 0.009(2p_{xa} - 2p_{xb}) \\
 \epsilon_{2\sigma_g} &= -1.452 \text{ a.u.} & 2\sigma_g &= -0.169(1s_a + 1s_b) + 0.488(2s_a + 2s_b) + 0.240(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\
 \epsilon_{2\sigma_u} &= -0.731 \text{ a.u.} & 2\sigma_u &= -0.161(1s_a - 1s_b) + 0.741(2s_a - 2s_b) - 0.766(2p_{xa} - 2p_{xb}) \\
 \epsilon_{3\sigma_g} &= -0.545 \text{ a.u.} & 3\sigma_g &= -0.062(1s_a + 1s_b) + 0.406(2s_a + 2s_b) - 0.603(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\
 \epsilon_{1\pi_u} &= -0.580 \text{ a.u.} & 1\pi_u &= -0.625(2p_{xa} + 2p_{xb}) & 1\pi_u &= -0.625(2p_{ya} + 2p_{yb})
 \end{aligned}$$

这个计算结果表明， $1\sigma_g$  和  $1\sigma_u$  基本上是  $1s$  轨道所形成的非键轨道； $2\sigma_g$  和  $2\sigma_u$  轨道主要是  $2s$  轨道所形成的成、反键轨道，但混进较多  $2p_z$  轨道成分。 $3\sigma_g$  轨道主要是  $2p_z$  成键轨道，但混进较多  $2s$  轨道成分。 $1\pi_u$  轨道分别是  $2p_x$  和  $2p_y$  的成键轨道。图 3.12 画出了这些轨道的能级，其中虚线表明分子轨道的主要成分。为了完整起见，图中补上了一些空轨道（没有占据电子的轨道）的能级。

按照电子的填充原则，由能级图 3.12 可以得到  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  及其离子的基电子组态。这些分子及其部分离子的基电子组态列于表 3-3 中。其中  $Be_2$  的成键电子数等于反键电子数，键级为零，是不稳定分子。

$O_2^+$ ,  $O_2$  和  $F_2$  的能级顺序略不同于图 3.12 的能级顺序，其中  $3\sigma_g$  的能量略低于  $1\pi_u$  的能量。这些体系电

子的填充顺序是先占据  $3\sigma_g$  轨道，然后再占据  $1\pi_u$  轨道。表 3-3 列出了这三个体系的基电子组态。

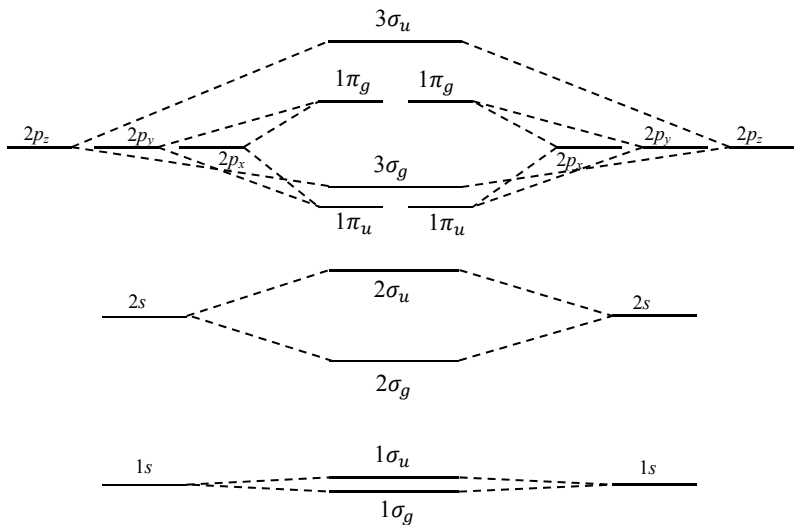


图 3.12 从  $\text{Li}_2$  到的  $\text{N}_2$  能级图

表 3-3 第二周期同核双原子分子和离子

分子或离子	基电子组态	键级 $P$
$\text{Li}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$	1
$\text{Be}_2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0
$\text{B}_2$	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^1 1\pi_u^1$	1
$\text{C}_2$	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2$	2
$\text{N}_2^+$	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^1$	2.5
$\text{N}_2$	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^2$	3
$\text{O}_2^+$	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^1$	2.5
$\text{O}_2$	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^1 1\pi_g^1$	2
$\text{F}_2$	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2 1\pi_g^2$	1

按照这种分子轨道法的处理结果， $\text{O}_2$  的最高占据轨道上各有一个未配对的电子 ( $1\pi_g^1 1\pi_g^1$ )， $\text{O}_2$  应具有顺磁性，这早已为实验所证实。 $1\pi_g$  为反键轨道，其上的电子具有较高的能量，这种电子应该比较容易参与化学反应，由此可以解释  $\text{O}_2$  较活泼的化学性质。 $\text{O}_2$  的  $3\sigma_g$  轨道上的两个电子形成  $\sigma$  键， $1\pi_u^2 1\pi_g^1$  和  $1\pi_u^2 1\pi_g^1$  可看成是两个三电子  $\pi$  键，可以用成键示意图 3.13 来表示双原子分子的成键情况，其中(a)为  $\text{O}_2$  分子的成键情况，(b) 为  $\text{N}_2$  分子的成键情况。图中圆点表示价电子，水平线上的电子表示  $\sigma$  键电子，竖线和斜线上的电子分别表示  $\pi_x$  和  $\pi_y$  键电子，其余电子为孤对电子。

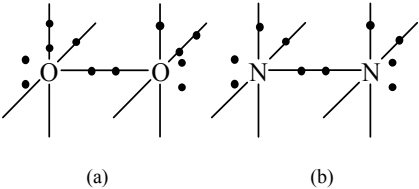


图 3.13  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  的成键示意图

## 3.5 异核双原子分子

### 3.5.1 异核分子轨道的形成和键矩

异核双原子分子的分子轨道可近似地看成是仅由两个能量相近、对称性匹配的两个原子轨道线性组合而成：

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3-65)$$

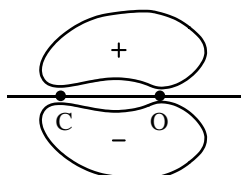


图 3.14 CO 1 $\pi$  轨道的界面图

如果两原子轨道的能量满足  $\epsilon_a > \epsilon_b$ ，则由(3-52)式可知，成键轨道的组合系数为  $c_{b1} > c_{a1}$ ；由(3-57)式可知，反键轨道的系数为  $c_{b2} < c_{a2}$ ，即成键轨道主要成分是能量较低的原子轨道，反键轨道主要成分是能量较高的原子轨道，例如，CO 的成键  $\pi$  轨道(1 $\pi$ )的界面图为图 3.14 所示，因为  $\epsilon_{c_{2p}} > \epsilon_{o_{2p}}$ ，所以该轨道主要成分是  $(2p)_O$ 。这说明异核双原子分子轨道，对于中心反演不再具有对称性，分子轨道的符号  $s, p$  等不再需要下标  $g$  和  $u$  了。由此可知，电荷密度也不再具有中心对称性，从而形成了键的极性，称为极性键。键的极性用键的偶极矩（简称键矩）来量度。

假定异核双原子分子只有一个成键轨道  $\psi$ ，且  $\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$ ， $\psi$  上占有两个电子，电量为  $2e$ ，设  $\psi$  和  $\phi_a, \phi_b$  都是归一化的，即

$$\int |\psi|^2 dv = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \quad (3-66)$$

为简化讨论，令重叠积分  $S=0$ ，得

$$c_a^2 + c_b^2 = 1 \quad (3-67)$$

以上两式表明， $c_a^2$  近似表示  $\psi$  上的电子处在  $\phi_a$  上的几率， $c_b^2$  为  $\psi$  上的电子处在  $\phi_b$  的几率，这就把分布在整个分子上的电子分为两部分，一部分以几率  $c_a^2$  分布在原子  $A$  上，另一部分以几率  $c_b^2$  分布在原子  $B$  上。 $\psi$  轨道上的两个电子属于原子  $A$  的是  $2ec_a^2$ ，属于原子  $B$  的是  $2ec_b^2$ 。

设异核双原子分子的键长为  $R$ ，坐标原点取在键的中点，而且设  $\psi$  上的两个电子是分别由两个原子提供的，由这些数据就可计算键矩  $\mu = \sum_i z_i q_i = \frac{R}{2}(e - 2ec_a^2) - \frac{R}{2}(e - 2ec_b^2) = [c_b^2 - c_a^2]eR$  (3-68)

其中  $z_i$  为带电粒子的坐标，核  $A$  的坐标为  $\frac{R}{2}$ ，带正电荷为  $e$ ，其上的电子数为  $2ec_a^2$ ；核  $B$  的坐标为  $-\frac{R}{2}$ ，其上的电子数为  $2ec_b^2$ ，核  $B$  所带正电荷也是  $e$ 。

### 3.5.2 异核双原子分子的成键情况举例

对于异核双原子分子  $AB$ ，如果原子  $A$  和  $B$  的原子序数相差不大，例如 CO，NO，CN 等分子，这时由于其相应的原子轨道的能量相差也不大，按能量相近原则，其相应的原子轨道仍能组成分子轨道，所以其分子轨道与同核双原子分子的分子轨道相类似。图 3.15 是这类异核双原子分子的分子轨道能级图。

有了图 3.15 就可以讨论这类分子的电子填充情况。CO 有 14 个电子，其基电子组态为

$$\text{CO}: 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 \quad \text{或写为} \quad \text{CO}: \text{KK} 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$$

NO 有 15 个电子，CN 有 13 个电子，其基电子组态为

$$\text{NO}: \text{KK} 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$$

$$\text{CN}: \text{KK} 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$$

由图 3.15 和 CO 的基电子组态可知，CO 有一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键。其成键示意图如图 3.16。其中一个  $\pi$  键的两个电子都是由 O 原子提供的，这样的共价键称为共价配键。

另有一类异核双原子分子，如 HF，这类分子中两原子的原子序数相差很大，其相应的原子轨道能量也相差很大，这时两原子的相应原子轨道就不能组合成分子轨道。究竟哪些原子轨道间可有效成键，则须由能量相近原则和对称性匹配原则确定，例如 HF 分子，H 的  $1s$  轨道与 F 的  $2p_z$  轨道能量相近，对称性相匹配，这两个原子轨道可以组合成  $\sigma$  分子轨道。F 的其余原子轨道基本上保留其原来原子轨道的特征，这些轨道都



是非键轨道。HF 的能级图为图 3.17。基电子组态为

$$\text{HF: } 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$$

其中  $1\sigma$ ,  $2\sigma$  和  $1\pi$  均为非键轨道，只有  $3\sigma$  是成键轨道，故 HF 分子中仅为  $\sigma$  单键，记为 H—F。

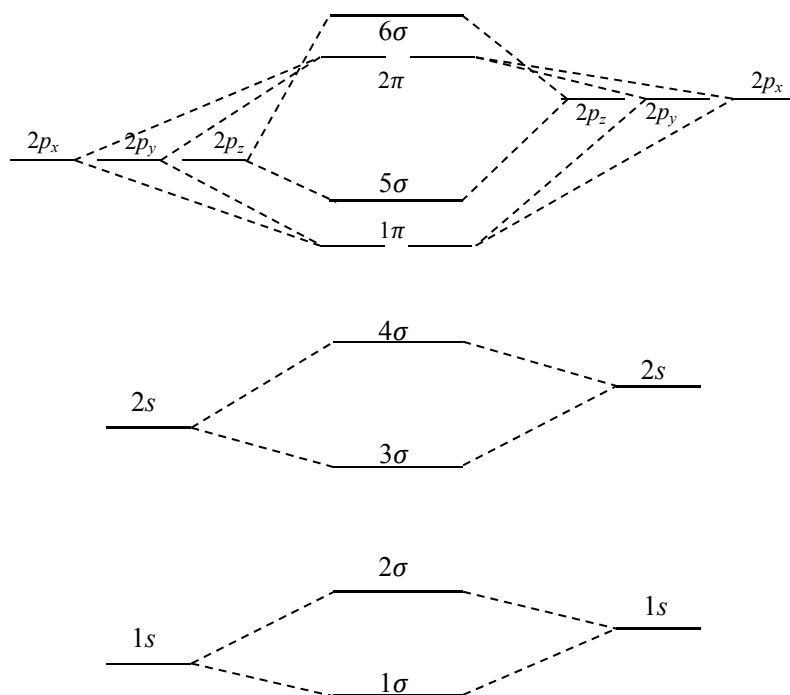


图 3.15 CN, NO, CO 等分子的能级图

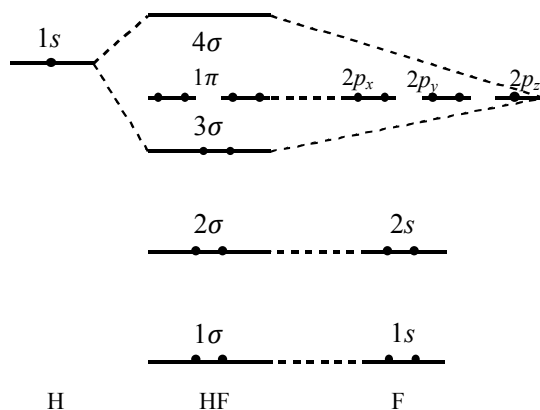


图 3.17 HF 分子能级图

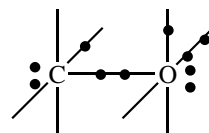


图 3.16 CO 的成键示意图

## 3.6 双原子分子的光谱项

### 3.6.1 双原子分子的分子轨道分类

对于原子问题的讨论，在中心力场的近似下，我们曾指出，原子的单电子 Hamilton 算符  $\hat{h}$  与单电子的角动量平方算符  $\hat{M}^2$ ，角动量  $z$  分量算符  $\hat{M}_z$  对易，所以原子的单电子能量、角动量的大小，角动量的  $z$  分量，在其共同的本征函数（原子轨道）下可同时取确定值。我们曾按表示角动量大小的量子数  $l$  和角动量  $z$  分量的量子数  $m$  把原子轨道分类，例如， $s$  轨道、 $p_z$  轨道等。

对于分子轨道，也需要找到一些与单电子 Hamilton 算符  $\hat{h}$  对易的力学量算符，并按这些力学量的各种确定值将分子轨道分类。

对于双原子分子和线性分子，单电子所经受的势场已不再是中心力场，而只具有轴对称性。在这种情况下，量子力学可以证明， $\hat{h}$ 不与角动量平方算符 $\hat{M}^2$ 对易，而只与角动量 $z$ 分量算符 $\hat{M}_z$ 对易

$$[\hat{M}^2, \hat{h}] \neq 0 \quad [\hat{M}_z, \hat{h}] = 0 \quad (3-59)$$

所以可按描述角动量 $z$ 分量的磁量子数 $m$ 将双原子分子的分子轨道分类，因为按算符对易的定理，在其共同的本征函数（分子轨道）下，角动量 $z$ 分量也有确定值，在这里不须证明(3-69)式，我们仅说明任一分子轨道的角动量。分量的大小确实为确定值，就按这些确定值把分子轨道分类。

我们曾按分子轨道的对称性把分子轨道分为 $\sigma$ ， $\pi$ ， $\delta$ ， $\dots$ 等类型。按照对称性匹配原则，可组成 $\sigma$ 分子轨道的原子轨道为 $s$ ， $p_z$ ， $d_{z^2}$ 等。表 1-1 表明，所有这些原子轨道的 $m$ 都等于零，可见，所谓 $\sigma$ 轨道，实际上是 $m=0$ 的分子轨道。

按照对称性匹配原则，可组成 $\pi$ 分子轨道的原子轨道为 $p_x$ ， $d_{xz}$ ， $p_y$ ， $d_{yz}$ 等，表 1-1 表明，所有这些原子轨道都是 $m=\pm 1$ 的原子轨道，可见 $\pi$ 轨道是 $|m|=1$ 的分子轨道，同理， $\delta$ 轨道是 $|m|=2$ 的分子轨道。

这些例子说明，对于双原子分子，单电子的角动量。分量的大小确实取确定值 $|m|\hbar$ ，可按 $|m|$ 值把分子轨道分类，令

$$\lambda = |m| \quad (3-70)$$

表 3-4 分子轨道的分类

$\lambda$	0	1	2	3	4
符号	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$	$\gamma$

按 $m$ 的数值将分子轨道分类。 $\Lambda$ 的数值与分子轨道的符号如表 3-4 所示。当 $m \neq 0$ 时， $m$ 表征的分子轨道与 $-m$ 表征的分子轨道具有相同的能量，类似于 $\pi_x$ 和 $\pi_y$ 轨道，所以当 $m \neq 0$ 时，所有分子轨道都是二重简并的。只有 $m=0$ 的 $\sigma$ 轨道是非简并的，具有同一 $\lambda$ 值的轨道称为一个壳层。

### 3.6.2 双原子分子的光谱项

如果双原子分子有很多电子，且每个电子在确定的轨道上，因而有确定的 $m$ 值，则每个电子的角动量的 $z$ 分量

$$M_z = m\hbar$$

也是确定的。双原子分子的所有电子的总轨道角动量的 $z$ 分量为各电子 $M_z$ 的代数和：

$$\sum M_z = \sum (m\hbar) = \pm \Lambda \hbar \quad (3-71)$$

其中

$$\Lambda = |\sum m| \quad (3-72)$$

表 3-5 分子状态的分类

$\Lambda$	0	1	2	3	4
符号	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$

显然， $\Lambda$ 的值表示了所有电子的总轨道角动量的大小，所有电子的总状态可按 $\Lambda$ 值分类，当 $\Lambda$ 取不同值时，用不同的字母表示，如表 3-5 所示。

分子中所有电子的总状态称为分子状态，以上这种分类方式是把分子状态按总轨道角动量分类。当不考虑电子自旋时， $\pm \Lambda$ 所对应的两种状态，其总轨道角动量 $z$ 分量的大小相等，方向相反，这两种状态的能量相同，故 $\Pi$ ， $\Delta$ 等都是二重简并态。

电子除了轨道角动量外还有自旋角动量。在双原子分子中，各电子的自旋角动量之间可有不同的相互作用，从而产生各种可能的总自旋状态。分子状态除了用轨道角动量分类之外，还应按总自旋角动量分类，原子中的电子在形成分子的过程中，其自旋的本性并未改变，其自旋量子数仍为 $1/2$ ，所以分子中电子的自旋耦合规则同于原子中的规则。例如，含有两个电子的分子，因为 $s_1=1/2, s_2=1/2$ ，所以总自旋量子数 $S=0, 1$ 。分子中电子的总自旋状态就用 $S$ 表示，实际上是用 $2S+1$ 来表示分子的自旋多重度。总之，双原子分子的状态用总轨道角动量和总自旋角动量分类，即用光谱项符号

$$^{2S+1}\Lambda$$

来表示双原子分子的状态。其中 $\Lambda$ 取不同值时用表 3-5 的对应符号表示。

### 3.6.3 常见电子组态的光谱项

#### (1) $\sigma^1$ 组态

只有一个 $\sigma$ 电子，所以 $\Lambda=\lambda=0, S=s=1/2$ 。光谱项为 $^2\Sigma$ 。

#### (2) $\pi^1$ 组态

$L=1, S=1/2$ , 光谱项为  $^2\Pi$ .

(3)  $\sigma^1\pi^1$  组态

$m_1=0, m_2=\pm 1, L=1, S=0, 1$ , 谱项为  $^1\Pi, ^3\Pi$ .

(4)  $\sigma^2$  组态

$m_1=m_2=0, M=0, L=0$ , 两电子在同一轨道, 自旋必须相反, 故  $S=0$ . 谱项为  $^1\Sigma$ .

(5)  $\pi^4$  组态

$m_1=m_2=-1, m_3=m_4=1$ , 故  $M=0, L=0$ , 这四个电子自旋必须配对, 故  $S=0$ . 谱项为  $^1\Sigma$ .

这两个例子说明, 闭壳层组态的  $M=0, S=0$ , 对谱项无贡献, 对于复杂分子, 只须考虑开壳层就可以写出正确的谱项.

(6)  $\pi^3$  组态

与多电子原子光谱项的写法相似,  $\pi^3$  与  $\pi^1$  的谱项相同, 都是  $^2\Pi$ .

(7)  $\pi^2$  组态

$\pi^2$  光谱项的推求相对比较复杂, 因为要考虑 Pauli 原理的限制. 可以仿照  $p^2$  组态原子光谱项的推求(表 2-2), 把  $\pi^2$  组态的六种可能的状态列于表 3-6. 对于  $\pi^2$  组态,  $m_1=\pm 1, m_2=\pm 1$ , 故  $M=m_1+m_2=2, 0, -2$ ;  $m_{s1}=\pm 1/2$ , 且  $m_{s2}=\pm 1/2$ , 故  $M_s=m_{s1}+m_{s2}=1, 0, -1$ , 在不违反 Pauli 原理的情况下, 只能得到三个谱项  $^3\Sigma, ^1\Sigma, ^1\Delta$ .

### 3.6.4 分子状态的对称性

分子的状态用分子的电子总波函数来描述. 与多电子原子相类似, 分子的电子总波函数也须是反对称的, 在轨道的近似下, 总波函数是 Slater 行列式或其线性组合. 这种总波函数对于过键轴的平面(侧如  $\sigma_{xz}$  平面)的反映具有某种对称性.

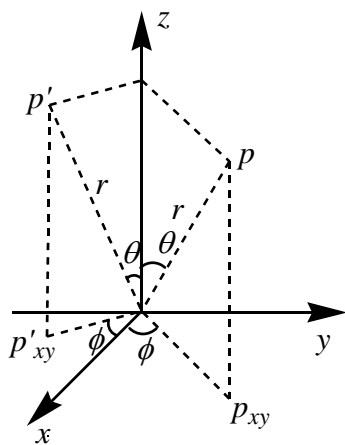


图 3.18  $P$  点经  $\sigma_{xz}$  平面的反映

表 3-6  $\pi^2$  组态光谱项的推求

$M_s$		$M_s=m_{s1}+m_{s2}$				
$m_1 m_{s1} m_2 m_{s2}$						
$M$		$M_s=1$	$M_s=0$		$M_s=-1$	
$m_1+m_2=M$	2			$1^\alpha 1^\beta$		
	0	$1^\alpha - 1^\alpha$	$-1^\alpha 1^\beta$		$1^\alpha - 1^\beta$	$1^\beta - 1^\beta$
	-2			$-1^\alpha - 1^\beta$		
光 谱 项		$^3\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Delta$	$^1\Sigma$	$^3\Sigma$

图 3.18 表明, 空间一点  $P(r, \theta, \phi)$  经  $\sigma_{xz}$  平面反映后变为  $P'(r, \theta, -\phi)$ . 即经  $\sigma_{xz}$  反映后,  $r, \theta$  不变, 只是  $\phi$  改变了符号.

考虑表 3-6 中  $\pi^2$  组态的  $^3\Sigma$  态的波函数的一个组分(1-10), 即两电子分别占据  $1\pi^+$  和  $1\pi^-$  两个简并轨道(其中上标+、-分别表示  $m=\pm 1$ ), 且自旋都向上.  $^3\Sigma$  态的  $(1^\alpha - 1^\alpha)$  组分的波函数  $^3\Psi(1,2)$  为

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (3-73)$$

其中令

$$1\pi^+ = A(r, \theta)e^{i\phi} \quad 1\pi^- = A(r, \theta)e^{-i\phi} \quad (3-74)$$

得

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2)A(r_1, \theta_1)A(r_2, \theta_2)[e^{i\phi_1+i\phi_2} - e^{i\phi_2-i\phi_1}]$$

经  $\sigma_{xz}$  平面的反映, 可用反映操作算符  $\hat{\sigma}_{xz}$  作用于  $^3\Psi(1,2)$  表示. 于是

$$\hat{\sigma}_{xz} ^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2)A(r_1, \theta_1)A(r_2, \theta_2)[e^{-i\phi_1+i\phi_2} - e^{-i\phi_2+i\phi_1}] = -^3\Psi(1,2) \quad (3-75)$$

即  $^3\Psi(1,2)$  对平面反映是反对称的. 同样可以检验  $^3\Sigma$  其它两个波函数组分对平面  $\sigma_{xz}$  反映也是反对称的, 所

以把这种状态记为  $^3\Sigma^-$ .

$^1\Sigma$  态的波函数  $^1\Psi(1,2)$  为两个 Slater 行列式的线性组合

$$\begin{aligned} ^1\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\beta(1) & 1\pi^-(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\beta(1) & 1\pi^+(2)\beta(2) \\ 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) [e^{i(\phi_1 - \phi_2)} + e^{i(\phi_2 - \phi_1)}] \end{aligned} \quad (3-76)$$

显然

$$\hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi(1,2) = ^1\Psi(1,2) \quad (3-77)$$

即  $^1\Sigma$  态是对称的, 记为  $^1\Sigma^+$ .

$^1\Delta$  态是简并的, 接表 3-6 可以写出其两个波函数  $^1\Psi_1(1,2)$  和  $^1\Psi_2(1,2)$ :

$$^1\Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^+(1)\beta(1) & 1\pi^+(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) e^{i(\phi_1 + \phi_2)} \quad (3-78)$$

$$^1\Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\beta(1) & 1\pi^-(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} \quad (3-79)$$

显然

$$\hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi_1(1,2) = ^1\Psi_2(1,2) \quad \hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi_2(1,2) = ^1\Psi_1(1,2) \quad (3-80)$$

即  $^1\Delta$  的两个简并态, 经过键轴的平面反映后互换, 其它简并态  $\Pi$ ,  $\Phi$  等也是这样, 所以除了  $\Sigma$  态以外, 其它状态  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  等, 都不具有平面反映的对称性.

对于同核双原子分子, 因其分子轨道对中心反演, 或者是对称的( $g$ ), 或者是反对称的( $u$ ), 所以由这些轨道所构成的分子的电子总波函数, 对于中心反演也具有某种对称性, 例如, 电子组态  $1\pi_g^1 1\pi_u^1$ , 且两个电子的自旋都是  $\alpha$ , 则其总波函数为

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi_g(1)\alpha(1) & 1\pi_g(2)\alpha(2) \\ 1\pi_u(1)\alpha(1) & 1\pi_u(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [1\pi_g(1)1\pi_u(2) - 1\pi_u(1)1\pi_g(2)] \quad (3-81)$$

令中心反演操作算符为  $\hat{i}$ , 则

$$\hat{i} 1\pi_g = 1\pi_g \quad \hat{i} 1\pi_u = -1\pi_u \quad (3-82)$$

显然

$$\hat{i}^3 \Psi(1,2) = -^3\Psi(1,2) \quad (3-83)$$

即  $^3\Psi(1,2)$  对中心反演是反对称的. 其相应的谱项  $^3\Sigma$  和  $^3\Delta$  则标以下标  $u$ :  $^3\Sigma_u$ ,  $^3\Delta_u$ .

(3-81)式表明, 电子的总波函数中的各项都是各单电子波面数的乘积, 所以可由各占据轨道乘积的对称性来判断总波函数的对称性, 如果分子中含有奇数个  $u$  对称性的占据轨道, 则分子的总波函数具有  $u$  对称性, 如果含有偶数个  $u$  对称性的占据轨道, 则总波函数具有  $g$  对称性, 或者记为

$$g \cdot g = g, \quad u \cdot u = g, \quad g \cdot u = u \quad (3-84)$$

### 3.6.5 双原子分子的光谱项举例

常见双原子分子的基电子组态和光谱项列于表 3-7 中.

如果某一电子组态所对应的谱项不只一个, 一般最高多重度的谱项的能量最低; 若最高多重度的谱项又不只一个, 则通常  $\Lambda$  最大者能量最低. 为要把基态谱项与激发态谱项区分开来, 常在谱项前加  $X$  表示基态谱项. 在谱项前加  $A, B, C, \dots$  依次表示多重度与基态谱项相同的能量递增的诸激发态谱项, 有时也按谱项发现的先后次序来排列. 在谱项前加  $a, b, c, \dots$  依次表示多重度与基态谱项不相同的诸激发态谱项.

表 3-7 双原子分子的光谱项

分 子	光谱项	基 电 子 组 态
$H_2^+$	$^3\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^1$
$H_2$	$^1\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^2$
$He_2^+$	$^3\Sigma_u^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$
$Li_2$	$^1\Sigma_g^+$	$KK 2\sigma_g^2$
$B_2$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$

C <sub>2</sub>	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$
N <sub>2</sub>	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2\Pi_g$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$
O <sub>2</sub>	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_g^-, 1\Delta_g$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$
F <sub>2</sub>	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$
LiH	$1\Sigma^+$	K2 $\sigma^1$
BeH	$2\Sigma^+$	K2 $\sigma^2 3\sigma$
CH	$2\Pi$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1$
NH	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Delta$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$
OH	$2\Pi$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$
HF	$1\Sigma^+$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$
BeO, BN	$1\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$
CN, BeF	$3\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$
CO	$1\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$
NO	$2\Pi$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1$

### 3.7 价键理论及其对 H<sub>2</sub> 分子的处理

本节我们讨论化学键的另一种理论：价键理论(valence-bond theory, 略作 VB). 1927 年 Heitler-London 发表了对 H<sub>2</sub> 的价键处理方法，这种方法构成现代价键理论的基础。价键理论的基本特点是假定原子的电子结构大部分保持在分子中，而共价键的能量与原子间的电子交换有关。

#### 3.7.1 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 H<sub>2</sub> 的处理

$$\text{H}_2 \text{ 分子的 Hamilton 算符为 } \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (3-85)$$

式中 1 和 2 表示两个电子， $a$  和  $b$  表示两个原子核(见图 3.19)

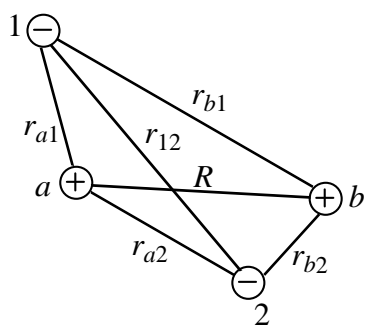


图 3.19 氢分子

$$\text{令 } \hat{h}_a(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \quad (3-86)$$

$$\hat{h}_b(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \quad (3-87)$$

$$V(1, 2) = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (3-88)$$

$$\text{得 } \hat{H} = \hat{h}_a(1) + \hat{h}_b(2) + V(1, 2) \quad (3-89)$$

$\hat{h}_a(1)$  是原子  $a$  的电子 1 的 Hamilton 算符， $\hat{h}_b(2)$  是原子  $b$  的电子 2 的 Hamilton 算符， $V(1, 2)$  是两个原子间的相互作用能算符。H<sub>2</sub> 的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2) \quad (3-90)$$

设两个氢原子的电子都处于基态，则两个电子的波函数分别为  $1s_a(1)$  和  $1s_b(2)$ ，因为电子是不可区分的，所以基态的两个电子波函数也可以分别是  $1s_a(2)$  和  $1s_b(1)$ 。H<sub>2</sub> 的两个电子的波函数可写成如下形式：

$$\Psi(1, 2) = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1) \quad (3-91)$$

即采用一对电子的波函数的线性组合来表示两个电子的总波函数。把上式代入到(3-90)式，利用线性变分法可解出  $c_1$ ， $c_2$  和  $E$ ：

$$E_S = 2\epsilon + \frac{Q+A}{1+S^2} \quad (3-92)$$

$$\Psi_S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)] \quad (3-93)$$

$$E_A = 2\epsilon + \frac{Q-A}{1-S^2} \quad (3-94)$$

$$\Psi_A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} [1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)] \quad (3-95)$$

式中 $\epsilon$ 为氢原子的轨道能量 $\epsilon_{1s}$ ,  $S$ 为重迭积分  $S = \int 1s_a 1s_b dv$  (3-96)

$Q$ 为两原子间的静电作用能, 称为 Coulomb 积分

$$Q = \int 1s_a(1)1s_b(2)V(1,2)1s_a(1)1s_b(2)dv_1dv_2 \quad (3-97)$$

$A$ 也称为交换积分, 但不同于分子轨道法中的交换积分,  $A$ 的定义为

$$A = \int 1s_a(1)1s_b(2)V(1,2)1s_a(2)1s_b(1)dv_1dv_2 \quad (3-98)$$

下标 $S$ 和 $A$ 分别表示交换两电子的坐标 $\Psi(1,2)$ 是对称的和反对称的.

显然,  $E_S$ 和 $E_A$ 都是 $H_2$ 键长 $R$ 的函数, 图 3.20 画出了能量曲线 $E_S(R)$ 和 $E_A(R)$ . 两个氢原子相距无穷远时为能量零点, 即令 $2\epsilon=0$ .  $E_S(R)$ 曲线在 $R_0=0.87\text{\AA}$ 处有一个最低点,  $E_S(0.87\text{\AA})=3.16\text{eV}$ , 这就是按 Heitler-London 法所得到的  $H_2$  的结合能, 即  $H_2$  的键能. 实验上测得 $H_2$ 的键长为 $R_0=0.742\text{\AA}$ , 键能为 $4.75\text{eV}$ . 当 $H_2$ 处于 $\Psi_S(1,2)$ 态时,  $H_2$ 的能量 $E_S$ 有一极小点,  $H_2$ 可以稳定存在. 在分子的平衡构型( $R_0$ )下,  $E_S$ 低于 $E_A$ ,  $\Psi_S(1,2)$ 为基态,  $\Psi_A(1,2)$ 为第一激发态.  $E_A(R)$ 的曲线表明,  $\Psi_A(1,2)$ 是一个不稳定状态, 在 $\Psi_A(1,2)$ 态下, 两个氢原子倾向于离解.

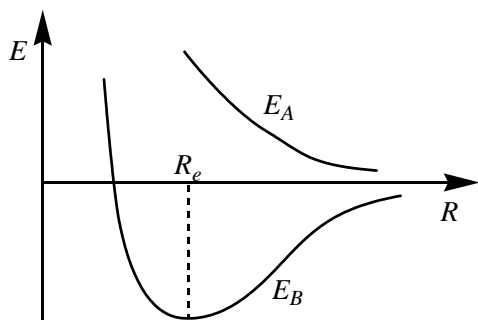


图 3.20 用价键法得到的  $H_2$  的能量曲线

电子的完全波函数包括电子的自旋波函数, 且总的波函数对交换电子的坐标应该是反对称的.  $H_2$  的两个电子的自旋状态有下面四种可能:  $\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2)$

其中前两个函数是自旋算符 ( $\hat{S}$ ,  $\hat{M}_S$ ) 的本征函数 (可参考一般量子化学教科书), 且对交换两个电子的坐标是对称的; 后两个函数不是自旋算符的本征函数, 可将它们线性组合起来以构成自旋算符的本征函数:

$$[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

这样, 两个电子的自旋状态可用下面四个自旋本征函数来描述:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (S=1, M_S=1) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (S=1, M_S=0) \quad \beta(1)\beta(2) \quad (S=1, M_S=-1) \quad (3-99)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (S=0, M_S=0) \quad (3-100)$$

其中 $S$ 和 $M_S$ 分别是两个电子的总自旋量子数和总自旋磁量子数. 图 3.21 是两个电子自旋的矢量图, 由这些矢量和容易理解上式中 $S$ 和 $M_S$ 的数值.

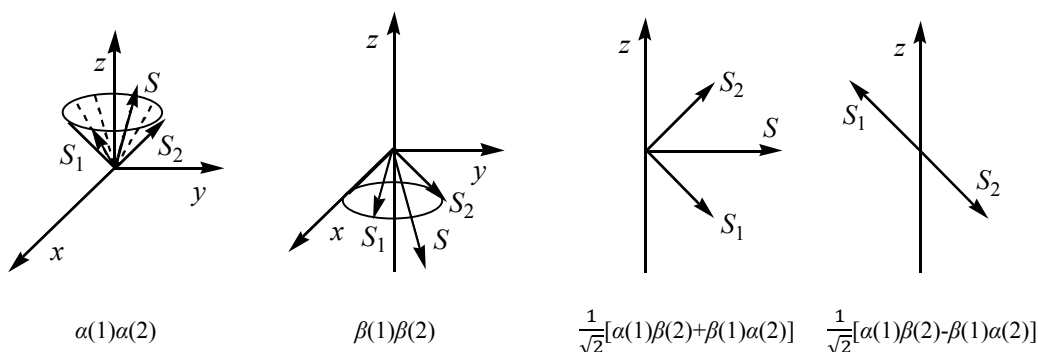


图 3.21 两个电子自旋的矢量和

显然, (3-99)式表示的自旋状态是三重态, 且对交换电子的坐标是对称的; (3-100)式表示的自旋状态是单态, 且对交换电子的坐标是反对称的. 为使 $H_2$ 的总的波函数包括自旋而且是反对称的, 应该作如下的组合:

$${}^1\Psi(1,2)=\Psi_S(1,2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \quad (3-101)$$

$${}^3\Psi(1,2)=\Psi_A(1,2)\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (3-102)$$

其中  ${}^1\Psi(1,2)$  是基态,  ${}^3\Psi(1,2)$  是激发态.

### 3.7.2 价键理论的要害

Heitler 和 London 的这种对  $H_2$  的处理, 可以定性地说明两个氢原子形成氢分子的原因, 这种对  $H_2$  共价键的处理方法经 Slater 和泡令(Pauling)发展并推广到对更复杂分子的共价键处理, 以致形成了化学键的价键理论, 从上面对  $H_2$  的处理不难发现价键理论的要害: 若原子  $A$  有一个未配对的价电子, 其原子轨道为  $\phi_a$ ; 另一原子  $B$  也有一个来配对的价电子, 其原子轨道为  $\phi_b$ , 当两个原子靠近时, 两个电子就自旋配对而形成

$$\text{共价键, 成键的波函数为 } {}^1\Psi(1,2)=\frac{1}{2\sqrt{1+S^2}}[\phi_a(1)\phi_b(2)+\phi_a(2)\phi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \quad (3-103)$$

即成键的波函数是一个单重态.

根据价键理论, 原子具有来成对的电子是形成共价键的先决条件. 具有一个未配对电子的原子  $A$  和  $B$  可形成一个单键分子  $A-B$ ; 含有两个未配对电子的原子  $C$  和  $D$ , 可形成双键或两个单键分子  $C-D$ ,  $A-C-B$ , 含有更多未配对电子的原子的成键情况可以此类推.

价键理论也可以解释共价键的饱和性和方向性. 因为原子未配对的电子数是一定的, 所以原子形成共价键的数目也是一定的, 即共价键具有饱和性; 把(3-98)式展开就会发现, 重迭积分  $S$  越大,  $A$  越负,  $H_2$  的能量  $E_S$  越低. 为了有效地形成共价键, 两个原子轨道须在角度分布最大的方向相互重迭, 由此可解释共价键的方向性. 按照价键理论, 原子中未配对的电子数即为原子价, 这样就很容易得到简单分子的成键情况. 例如:  $H-Cl$ ,  $O=O$ ,  $N\equiv N$  等.

## 习题

1. 试写出  $H_2$  的 Schrödinger 方程。
2. 按分子轨道法写出  $Li_2$  的基电子组态和电子的总波函数。
3. 用分子轨道能级图解释:  $N_2$  的键能比  $N_2^+$  大, 而  $O_2$  的键能比  $O_2^+$  小。
4. 如果分子轨道  $AB$  的成键轨道中的一个电子由 90% 的时间在  $A$  的原子轨道  $\phi_a$  上, 10% 的时间在  $B$  的原子轨道  $\phi_b$  上, 若忽略重迭积分, 试求出该分子轨道。
5. 用分子轨道理论解释  $N_2$ ,  $O_2$  和  $F_2$  分子键长的相对顺序。
6.  $B_2$  分子的基电子组态为  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$ , 假定  $1\pi_u$  简并轨道上各有一个电子, 且自旋相反. 试写出这个单重态的光谱项。
7.  $O_2$  分子的一种激发态电子组态为

$$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3,$$

试写出该电子组态的所有光谱项。

8. 按价键法的基态波函数验证:  $H_2$  分子的核间区的电荷密度大于未成键的两个氢原子的电荷密度之和。
9.  $N$  原子的各级电离能  $IP$  分别是

$i$	$IP(eV)$	$i$	$IP(eV)$
1	14.549	5	97.887

2	29.612	6	552.063
3	47.438	7	667.000
4	77.470		

$\text{N}_2$  分子离解能的实验值是  $9.902\text{eV}$ , 试计算  $\text{N}_2$  分子的总能量。

10. 试证明: 只要带电粒子的总电荷等于零, 则体系的偶极矩与坐标原点的选择无关。

11. 设  $\text{LiH}$  分子的最高占据轨道为  $2\sigma=c_1(1s)_{\text{H}}+c_2(2s)_{\text{Li}}$

实验上测定  $\text{Li-H}$  键长为  $R_e=1.5853\text{\AA}$ , 偶极矩为

$$\mu=1.9607\times 10^{-29}\text{C}\cdot\text{m},$$

电子电荷为  $e=1.6\times 10^{-19}\text{C}$ , 试确定  $c_1, c_2$ 。



# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第四章 分子的对称性与群论基础 .....	90
4.1 对称元素和对称操作 .....	90
4.1.1 对称元素和对称操作的定义 .....	90
4.1.2 对称元素和对称操作的类型 .....	90
4.2 对称操作的乘积、乘法表 .....	92
4.2.1 对称操作的乘积 .....	92
4.2.2 对称元素和对称操作之间的一般关系 .....	93
4.2.3 分子全部对称操作集合的性质 乘法表 .....	94
4.3 群的基本概念 .....	95
4.3.1 群的定义 .....	95
4.3.2 群的几个例子 .....	95
4.3.3 子群, 类和群的同构 .....	96
4.4 对称点群 .....	97
4.4.1 对称点群 .....	97
4.4.2 分子对称性的系统分类法 .....	99
4.4.3 实例 .....	100
4.5 群的表示 .....	102
4.5.1 对称操作的矩阵形式 .....	102
4.5.2 群的表示 .....	105
4.6 群的不可约表示的性质 .....	107
4.6.1 “广义正交定理”及其推论 .....	107
4.6.2 群的特征标表 .....	109
4.6.3 可约表示的分解 .....	111
4.7 基函数 .....	112
4.7.1 基函数 .....	112
4.7.2 对称性匹配的线性组合(SALC)投影算子法 .....	113
4.8 群论和量子力学 .....	115
4.8.1 本征函数是不可约表示的基 .....	115
4.8.2 能级的简并度等于不可约表示的维数 .....	115
4.9 群论在化学键和分子力学中的应用 .....	116
4.9.1 亲化轨道( $D_{3h}$ 对称性) .....	116
4.9.2 休克尔(Huckel)分子轨道(HMO)理论 苯分子 .....	117
4.9.3 分子振动 $H_2O$ 分子 .....	118
4.10 直乘积表示、分支规则 .....	119
4.10.1 直积表示 .....	119
4.10.2 对称直积和反称直积 .....	120
4.10.3 选择定则 .....	121
4.10.4 分支规则 .....	121
习题 .....	123

## 第四章 分子的对称性与群论基础

分子的量子力学处理是困难的；我们常常可以从分子的对称性得到有关分子的能级、波函数和分子性质的定性知识。如象我们在第六章中要看到的一样，分子的对称性或原子周围环境的对称性严格而精确地决定了一个原子或分子可能具有的能级数目和类型。因此，只要单独从对称性考虑，我们总可以说出问题的定性特征是什么。不需要任何定量的计算我们就知道有多少能态，在它们之间可能发生哪种相互作用和跃迁。用另一种方式来说，**仅从对称性考虑**就可以使我们对“什么是可能的和什么是完全不可能的？”这个问题给出一个完全而严格的回答。然而，只由对称性考虑**不能**告诉我们这种可能的事情在实际上发生的可能性有多大，**原则上**，对称性可以告诉我们体系的两个状态的能量**必然**不同，但是，只有经过计算或测量我们才能决定能量的差别有多大，还有，对称性只能告诉我们在分子的电子光谱或振动光谱中某些吸收谱带可以发生，但是要知道它们在什么部位发生，强度有多大则需要作计算。

所谓分子的对称性，我们将指核保持固定于其平衡位置所形成的骨架对称性。（对于分子量子力学，我们的起点将是 Born-Oppenheimer 近似，它认为当求解分子的电子波函数时，核是看作固定的，见第七章）。应当注意，一个分子的对称性在不同的电子状态时可能不同，例如 HCN 在其电子基态时是直线形的，但在某些激发态时是非直线形的，除非另外指明，我们将只考虑电子基态的对称性，本章由三部分内容组成，第一部分，4.1-4.4 节，是分子的几何对称性和点群，第二部分，4.5-4.7 节，介绍了群的表示理论；第三部分，4.8-4.10 节，简述了群论在化学键，分子力学，光谱理论方面的应用。

### 4.1 对称元素和对称操作

为了建立尽可能有用的分子对称性概念，必须制定一些关于对称性的严格数学标准，为此，首先研究分子可以具有的对**称元素**的种类，和由这些对称元素所生成的**对称操作**，下一节将证明，一个分子的全部对称操作的集合组成一个数学群。

#### 4.1.1 对称元素和对称操作的定义

对于**对称操作**，我们意指一个物体这样的变换，其最后位置与最初位置是物理上不可分辨的，同时物体中各对点的距离保持不变。例如，考虑平面三角形分子  $\text{BF}_3$  图 4.1(a)，为了方便，我们把其中的氟核标上

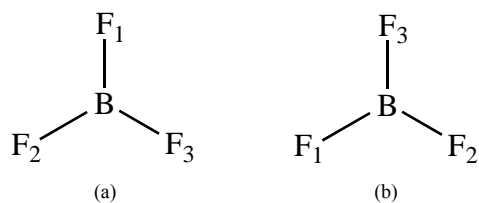


图 4.1 (a)  $\text{BF}_3$  分子 (b) 转动  $120^\circ$  后的  $\text{BF}_3$

号。若我们将分子绕通过硼核并垂直于分子平面的轴逆时针方向转动  $120^\circ$ ，新的位置将如图 4.1(b) 所示。由于事实上氟核彼此在物理上是不可分辨的，因此我们进行了一个对称操作，转动所绕之轴是**对称元素**之一例。对称元素和对称操作是相关的但不相同的概念，它们常被混淆，一个**对称元素**是一个几何上存在物（点，线或面），相对于它的变换是进行一个对称操作。

#### 4.1.2 对称元素和对称操作的类型

##### 1) 真轴和真转动

我们说一物体有一个  $n$  重对称轴 (也叫做  $n$  重真轴或  $n$  重转轴), 如果绕此轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度 (其中  $n$  是整数) 给出与原来位置在物理上不可分辨的构型,  $n$  叫做这个轴的阶, 例如,  $\text{BF}_3$  有一个垂直于分子平面的三重对称轴.  $n$  重转轴的符号是  $C_n$ .  $\text{BF}_3$  中的三重轴是  $C_3$  轴. 我们用符号  $\hat{C}_n$  表示逆时针方向转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度的操作. “帽号^” 用来将对称操作与对称元素区别开.  $\text{BF}_3$  还有三个转轴: 每个 B-F 键是一个二重对称轴 (图 4.2).

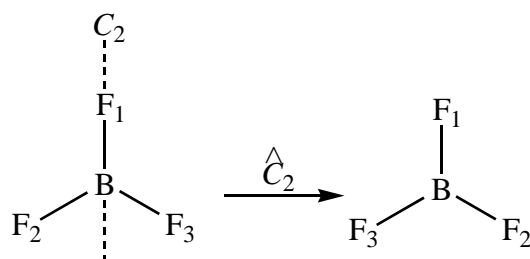


图 4.2  $\text{BF}_3$  中的一个  $C_2$  轴

## 2) 对称面和反映

第二种对称元素是对称面. 一个分子有一对称面, 如果所有的核通过此平面的反映给出与原来分子在物理上不可分辨的构型, 对称面的符号是  $\sigma$  (镜面在德文单词中是 Spiegel). 反映操作的符号是  $\hat{\sigma}$ .  $\text{BF}_3$  有四个对称面. 分子平面是一个对称面, 因为位于反映面的核在反映进行时没有位置的变化, 通过 B 和  $F_1$  核并垂直于分子平面的平面是一个对称面, 对这个面的反映只使  $F_2$  与  $F_3$  交换, 也许会想, 这个反映面是如同绕通过 B 和  $F_1$  的  $C_2$  轴转动  $180^\circ$  一

样的对称操作, 后者也使  $F_2$  与  $F_3$  互换, 不是这样的, 反映把位于分子平面上面的点移到仍然是位于分子平面上面的点, 而  $C_2$  转动把位于分子平面上面的点移到是分子平面下面的点. 两个对称操作只当他们在三维空间中表示同样的变换时才相等.  $\text{BF}_3$  中其余两个对称面分别通过 B- $F_2$  和 B- $F_3$  并垂直于分子平面.

## 3) 对称中心

第三种对称元素是**对称中心**, 符号为  $i$  (与  $\sqrt{-1}$  无关). 一个分子有一对称中心, 如果所有的核通过中心的反演操作给出与原来分子不可分辨的构型. 如果我们建立一个笛卡尔坐标系, 通过原点的反演操作 (符号为  $i$ ) 把一原来在  $(x, y, z)$  的核移到  $(-x, -y, -z)$ .  $\text{BF}_3$  有对称中心吗? 若原点在硼核处, 反演给出的结果示于图 4.3. 由于得到一个与原来分子是物理上可分辨的构型, 所以  $\text{BF}_3$  不具有对称中心. 对于  $\text{SF}_6$  通过硫核的反演示于图 4.4, 很清楚  $\text{SF}_6$  有一个对称中心. (一个操作诸如  $i$ ,  $\hat{C}_n$  等等, 可以是或不是, 一个对称操作,  $i$  在  $\text{SF}_6$  中是一个对称操作, 而在  $\text{BF}_3$  中则不是.)

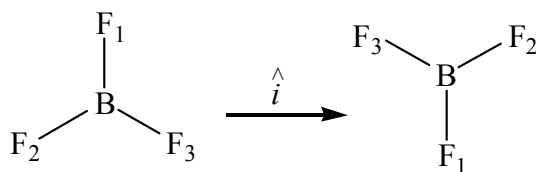


图 4.3 在  $\text{BF}_3$  中反演的结果

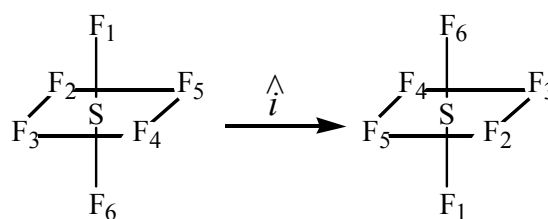


图 4.4 在  $\text{SF}_6$  中反演的效果

## 4) 非真轴和非真转动

第四种也是最后一种对称元素是  **$n$  重象转轴** (也叫做**非真轴**或**转动—反映轴**), 符号为  $S_n$ . 物体有一个  $S_n$  轴, 如果绕此轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度 ( $n$  为整数), 随之对垂直于此轴的一个平面进行反映, 把物体移到与原来在物理上不可分辨的位置, 很清楚, 如果一物体有一  $C_n$  轴, 并且有一对称面垂直于此轴, 则此  $C_n$  轴也是一个  $S_n$  轴. 所以在  $\text{BF}_3$  中的  $C_3$  轴也是一个  $S_3$  轴, 可能的  $S_n$  轴不是  $C_n$  轴. 一个例子是  $\text{CH}_4$ . 在图 4.5 中, 我们先绕断定是一个  $S_4$  轴的轴进行  $90^\circ$  的真转动 ( $\hat{C}_4$ ). 如所看到的, 此操作不产生一等价构型. 当我们随  $\hat{C}_4$  操作后在垂直于此轴并通过碳原子的平面进行反映时, 我们确实得到一个构型等价于在我们实行转动与反映之前存在的那个构型, 于是有一  $S_4$  轴.  $S_4$  轴不是  $C_4$  轴; 虽然它是个  $C_2$  轴, 甲烷中还有另外两个  $S_4$  轴, 每个垂直于内接着四面体分子的立方体的一对相对着的面.

绕一轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度, 继而对垂直于此轴的平面进行反映的操作以  $\hat{S}_n$  表示之.  $\hat{S}_1$  操作是绕一轴转  $360^\circ$ , 继而对垂直于此轴的平面反映. 由于转  $360^\circ$  物体恢复到其原处, 所以  $\hat{S}_1$  操作与平面的反映是一样的,  $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ ; 任何对称面都有一个垂直于它的  $S_1$  轴.

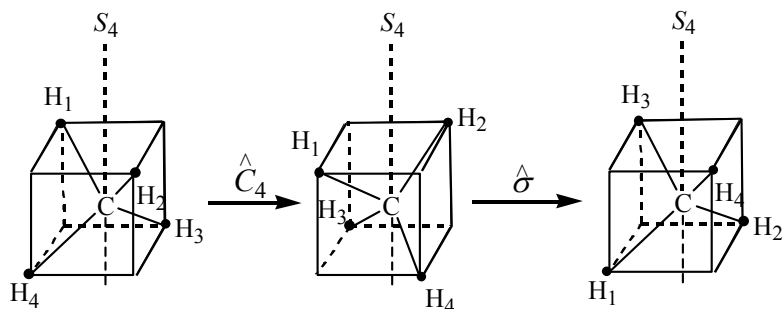


图 4.5  $\text{CH}_4$  中的一个  $S_4$  轴

现在考虑  $\hat{S}_2$  操作. 选取坐标系使  $S_2$  轴为  $z$  轴 (图 4.6). 绕一  $S_2$  轴转  $180^\circ$  将一点的  $x$  和  $y$  坐标分别变到  $-x$  和  $-y$ , 而对  $z$  坐标无影响. 接着在  $xy$  平面的反映将  $z$  坐标变为  $-z$  坐标.  $\hat{S}_2$  操作的净效果是将原来在  $(x, y, z)$  的一点移到  $(-x, -y, -z)$ , 它等于通过原点的反演;  $\hat{S}_2 = \hat{i}$ . 任何通过对称中心的轴是一个  $S_2$  轴. 平面的反映与反演是  $\hat{S}_n$  操作的特殊情况.

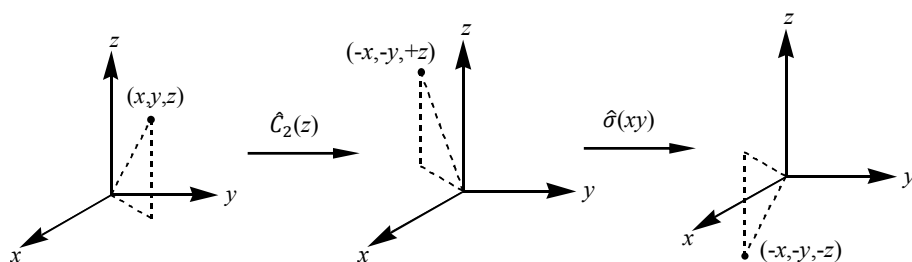


图 4.6  $\hat{S}_2$  操作

$\hat{S}_n$  操作好像是一种任意的操作, 但它必须作为对称操作的一种面包括进来, 在图 4.5 中.  $\text{CH}_4$  的第一个构型变换到第三个构型肯定是满足某一定义的对称操作, 但它既不是真转动, 也不是反映, 也不是反演.

在分子上实行对称操作, 给出核的构型与原来分子在物理上不可分辨, 则质量中心必须在对称操作进行前和后在空间中有同样的位置, 对于  $\hat{C}_n$  操作, 不动点只是那些在  $C_n$  轴上的点, 所以  $C_n$  对称轴必须通过分子的质量中心, 类似, 对称中心必须与质量中心重合; 对称面 and 对称象转轴必须通过质量中心. 质量中心是所有对称元素的公共交点.

在讨论分子的对称性时, 我们常把它放在笛卡尔坐标系中, 分子的质量中心位于原点上, 我们取最高阶的转轴为  $z$  轴. 包含此轴的对称面以符号  $\sigma_v$  表示 ( $v$  指 vertical, 竖直的); 垂直于此轴的对称面以符号  $\sigma_h$  表示 ( $h$  指 horizontal, 水平的).

## 4.2 对称操作的乘积、乘法表

### 4.2.1 对称操作的乘积

对称操作是引起三维空间变换的算符, 如同对任何算符一样, 我们定义两个这样的算符的乘积是逐次运用这些算符, 乘积右边的算符先用. 很明显, 一个分子的两个对称操作的乘积必定也是一个对称操作.

作为一例, 考虑  $\text{BF}_3$ .  $\hat{C}_3$  算符与其自身的乘积,  $\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$ , 是使分子逆时针转动  $240^\circ$ . 如果取  $\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^3$ , 则有  $360^\circ$  转动, 分子恢复到它原来的位置: 我们定义恒定操作  $\hat{E}$  为一个不对物体作什么的操作. 我们有

$\hat{C}_3^3 = \hat{E}$ . (符号来自德文单词 Einheit, 意为 1. 有些书用符号  $\hat{I}$ , 代替  $\hat{E}$ ).

现在考虑一个有六重对称轴的分子, 例如,  $C_6H_6$ .  $\hat{C}_6$  操作是转动  $60^\circ$ ,  $\hat{C}_6^2$  是转动  $120^\circ$ , 于是  $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3^1$ . 并且  $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2^1$ . 我们断定  $C_6$  对称轴也是  $C_2$  轴和  $C_3$  轴, 一般地说, 一个  $C_n$  轴也是一个  $C_m$  轴, 如果  $n/m$  是整数的话.

由于对一个平面的两个相继的反映将所有的核移回原位, 所以有  $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$ . 并且  $\hat{i}^2 = \hat{E}$ . 更一般地说, 对于偶数  $n$ ,  $\hat{\sigma}^n = \hat{E}$ ,  $\hat{i}^n = \hat{E}$ , 而对于奇数  $n$ ,  $\hat{\sigma}^n = \hat{\sigma}$ ,  $\hat{i}^n = \hat{i}$ .

对称操作算符总是可以对易的吗? 考虑  $SF_6$ . 我们来检验绕  $z$  轴的  $\hat{C}_4$  转动和绕  $x$  轴的  $\hat{C}_2$  转动的乘积, 图 4.7 指出,  $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$ . 所以对称操作不总是可以对易的. [注意: 我们对于一个固定的坐标系来描述对称操作; 我们的规定是, 当我们实行一对称操作时, 对称元素不随分子而动, 而是在空间保持固定. 例如, 当我们实行  $\hat{C}_4(z)$  操作时,  $\hat{C}_2(x)$  轴不动.]

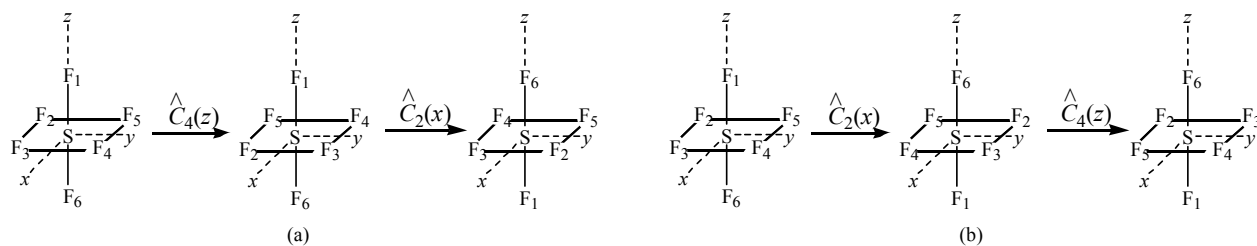


图 4.7 (a)  $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$  (b)  $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$

## 4.2.2 对称元素和对称操作之间的一般关系

这里我们介绍关于不同种类的对称元素和操作如何相互关联的一些有用的规则, 处理方法是, 某两个对称元素的存在要求其它元素存在, 以及对称操作间的交换关系. 这些叙述不给证明; 做出努力去证明它们对读者是有裨益的.

### 乘积关系

(1) 两个真转动的乘积必定是一个真转动. 因此, 虽然转动可由一些平面的联合反映所产生 (见规则 2), 但是, 反过来却是不可能的.

(2) 在相交成  $\phi_{AB}$  角的平面  $A$  和  $B$  内的两个反映, 其乘积是绕交线所定义的轴的  $2\phi_{AB}$  转动. 最简单的证明是几何方法, 如图 4.8 所示, 显然, 这一规则具有某种深刻的推论, 若两个平面分开成  $\phi_{AB}$  角, 则要求存在一个  $C_n$  轴,  $n=2\pi/2\phi_{AB}$ . 这里  $n$  必须是一个整数, 而且  $C_n$  轴将保证总共存在  $n$  个这样的平面. 因此两个平面意味着构成  $C_{nv}$  群 (参看下文) 的操作的完整集合存在.

(3) 若存在一个转动轴  $C_n$  和一个包含它的平面, 则必存在  $n$  个被分开成  $2\pi/2n$  角的平面. 这是从规则 2 得出的推论.

(4) 绕相交成  $\theta$  角的轴的两个  $C_2$  转动的乘积, 是一个绕垂直于  $C_2$  轴平面的另一轴的  $2\theta$  转动. 这可以用类似于图 4.8 的图解方式从几何上予以证明, 它还意味着一个  $C_n$  轴和一个垂直的  $C_2$  轴, 要求存在一组  $n$  个  $C_2$  轴, 并由此生成我们即将见到的  $D_n$  群.

(5) 一个偶数阶的真转动轴和一个垂直的反映面生成一个反演中心, 即  $\hat{C}_{2n}^n \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \hat{C}_{2n}^n = \hat{C}_2 \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \hat{C}_2 = \hat{i}$ . 类似地,  $\hat{C}_{2n}^n \hat{i} = \hat{i} \hat{C}_{2n}^n = \hat{C}_2 \hat{i} = \hat{i} \hat{C}_2 = \hat{\sigma}$ .

### 交换关系

下列对称操作永远是可交换的:

- ① 两个绕同一个轴的转动.
- ③ 通过相互垂直的平面的反映,
- ③ 反演和任一反映或转动.

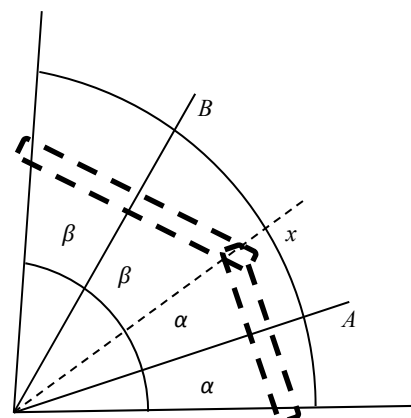


图 4.8 几何证明两个反映面  $A$  和  $B$  要求沿它们的交线存在一个  $C_n$  轴,

$$n=2\pi/2\phi_{AB}, \quad \phi_{AB}=\alpha+\beta, \quad x=2(\alpha+\beta), \\ \therefore x=2\phi_{AB}$$

- ④绕相互垂直的轴的两个 $\hat{C}_2$ 转动.  
⑤转动和垂直于转动轴的平面反映.

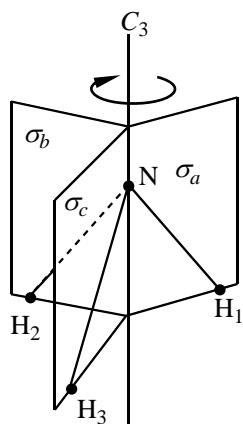


图 4.9  $\text{NH}_3$  的对称操作

#### 4.2.3 分子全部对称操作集合的性质 乘法表

一个分子所具有的全部不重复的对称操作，可构成一个集合，在这个集合中的所有对称操作之间，有着非常密切的关系，试考虑由等三角锥四个顶点所形成的对称图形（如  $\text{NH}_3$ ）图 4.9，此图形具有的对称操作如下；它有一个  $C_3$  真轴和三个对称面  $\sigma_a$ 、 $\sigma_b$  和  $\sigma_c$ ，这四个对称元素所生成的全部不重复的对称操作有  $\hat{E}$ 、 $\hat{C}_3$ 、 $\hat{C}_3^2$ 、 $\hat{\sigma}_a$ 、 $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_c$  共计六个。这六个对称操作的集合中，任意两个对称操作的乘积，仍是这六个对称操作中的一个，例如， $\hat{\sigma}_a \hat{C}_3 = \hat{\sigma}_b$ 。（如图 4.10 所示）。任意两个对称操作的乘积，可列表 4-1，这种类型的表叫做群（定义见下文）的乘法表，群的全部重要性质都包含在它的乘法表中。注意，在形成每一个乘积时，习惯上把乘法表侧面的元素写在左边，把顶端的元素写在右边。

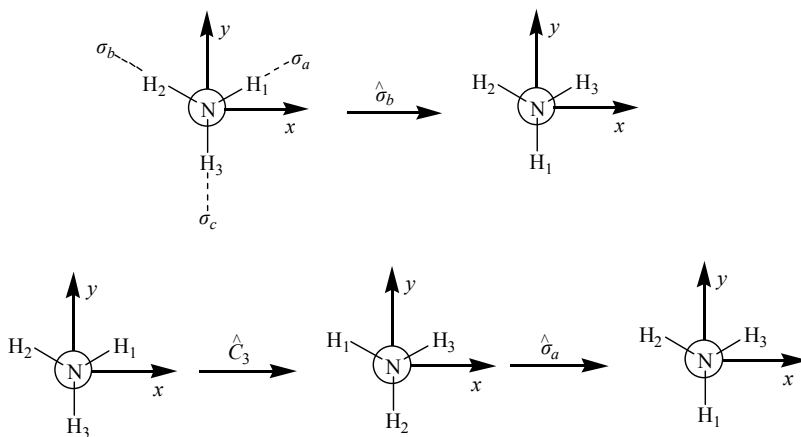


图 4.10  $\text{NH}_3$  的对称操作  $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_a \hat{C}_3$ ，N 原子在  $xy$  平面上

从表 4-1 可以看出，分子全部对称操作集合有如下性质：

表 4-1  $C_{3v}$  群的乘法表

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$
$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$
$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$

##### 1) 封闭性

在分子全部对称操作的集合中，任意两个对称操作的“乘积”仍然是属于这个集合中的一个对称操作，这种性质叫做封闭性。

##### 2) 结合性

乘法的结合律成立，即  $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ 。例如，由表 4-1 可以得到，

$$(\hat{C}_3 \hat{\sigma}_a) \hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_c \hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_b \quad \hat{C}_3 (\hat{\sigma}_a \hat{C}_3^2) = \hat{C}_3 \hat{\sigma}_c = \hat{\sigma}_b$$

$$\therefore (\hat{C}_3 \hat{\sigma}_a) \hat{C}_3^2 = \hat{C}_3 (\hat{\sigma}_a \hat{C}_3^2)$$

### 3)恒等元

集合中含有一个恒等操作 $\hat{E}$ ,它同集合中的任一对称操作 $\hat{A}$ 的乘积都有 $\hat{A}\hat{E}=\hat{E}\hat{A}=\hat{A}$ ,即任一对称操作乘以恒等元保持不变。

### 4)逆元

集合中每一个对称操作 $\hat{A}$ 一定有一个逆元 $\hat{A}^{-1}$ ,也是集合中的一个对称操作,使得 $\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{E}$ ,例如 $\hat{C}_3\hat{C}_3^2=\hat{E}$ ,则 $\hat{C}_3^{-1}=\hat{C}_3^2$ 。

由于分子全部对称操作的集合满足如上四条性质,构成一个对称群。

## 4.3 群的基本概念

我们要用对称性讨论分子的电子结构以及分子的振动和转动,就要用到称为群论的数学分支,群论是在18世纪的后期开始发展起来的,数学家伽略华(Evariste Galois)(1832年,死于决斗,年仅二十一岁)和阿贝尔(Niels Abel)(1829年,死于肺结核,年方二十六岁)对群论的发展作了重大的贡献,凯雷(Arthur Cayley)对群给了完整的定义。

### 4.3.1 群的定义

群的概念是抽象的,考虑元素 $A, B, C, \dots$ 的一个集合,其中任何两个元素都不相同。这些元素可以是数,但并不需要它们一定是数,假设我们定义一个结合规则(称为“乘法”)用符号 $*$ 表示,则任意两个元素 $A$ 和 $B$ 按给定次序的“乘积”唯一地被确定。例如用 $P$ 表示此乘积, $A*B=P$ (按相反顺序的“乘积” $B*A$ 不一定等于 $A*B$ )。在此讲的“结合规则”不一定是算术中的乘法,它可以是任何经适当定义的规则。 $A, B, C, \dots$ 等元素的集合,满足以下四个条件时就称这个集合在指定的结合规则下形成一个群:

#### 1)封闭性

如 $A$ 和 $B$ 是群的任意两个元素,则它们的积 $A*B$ 也一定是该群的元素。

#### 2)结合性

结合规则(“乘法”)一定要满足结合律:如果 $A, B$ 和 $C$ 是群的任意三个元素,则 $(A*B)*C=A*(B*C)$ 。

#### 3)恒等元

群必须含有一个单独的元素 $E$ ,对于群中的任何元素 $A$ ,都有 $A*E=E*A=A$ 。我们称 $E$ 为恒等元。群的元素乘以恒等元保持不变。

#### 4)逆元

群的每一个元素 $A$ 一定有一个逆元素 $A^{-1}$ ,它也是该群的一个元素。术语逆元意味着 $A*A^{-1}=A^{-1}*A=E$ , $E$ 是恒等元。

只要提到元素 $A, B, C, \dots$ 的集合形成一个群,总是假定所有的群元素都不相同,群中元素的数目叫做群的阶。因封闭性的要求,当我们考虑 $A$ 和 $B$ 相乘时,不能排除 $A$ 和 $B$ 是相同元素的可能性,即要求 $A*A$ 仍为群的一个元素。注意群的元素不按特定的次序排列。

### 4.3.2 群的几个例子

让我们看几个例子,考虑从1到10的整数集合,并设结合规则是加法,我们能否得到一个群呢?回答是不能。因为它不满足封闭性。例如 $8+7=15$ ,而15不是元素1,2, ..., 10集合的成员。

再考虑所有正整数1, 2, 3, ...的集合,结合规则是普通的乘法。封闭性是满足的,因为任意两个正整数的乘积仍为一个正整数。一般乘法是可以结合的,所以满足结合性条件。(不要认为结合性是理所当然的,它并不是在任何情况下都是正确的。指数就不能结合运算,如 $(2^3)^2=64$ ,而 $2^{(3^2)}=512$ )恒等元是1,因而满足条



件(3). 可是集合中只有 1 有逆元素 (1 的逆元素还是 1), 所以不满足条件(4), 不能够构成一个群.

下面考虑零以外的全部实数集合, 结合规则是普通乘法, 两个非零实数的乘积仍是一个实数, 因此满足封闭性. 满足结合性. 恒等元是 1. 最后, 每个元素都有一个逆元, 即该数的倒数, 所以全部非零实数的集合在一般乘法的结合规则下形成一个群, 该群的阶是无穷大. (如果零包括在集合中, 就不能够成一个群, 因为零没有逆元.)

全部正、负整数及零的集合是一个群. 在这里结合规则不是算术乘法, 而是一般加法. 封闭性是满足的, 加法是可以结合的, 恒等元是零:  $A+0=A=0+A$ . 每个元素的逆元是它的负数:  $A+(-A)=A+(-A)=0$

从上节的讨论可知, 分子的全部对称操作的集合, 满足群定义四个条件, 构成一个群.

#### 4.3.3 子群, 类和群的同构

群论的威力来自它的抽象性, 无须对群元素的性质或结合规则作具体规定, 只需群定义四个条件, 群的数学定理都可以证明. 群的本质不在于构成群的元素是什么, 而在于它们必须服从上述的四项运算规则. 这些运算规则反映了群中各元素之间的内在联系.

若一个群的子集合按照与原来群相同的结合规则 (乘法) 构成一个群, 则称元素的子集合形成原来群的子群, 例如,  $\text{NH}_3$  分子全部对称操作构成的对称群是一个 6 阶群, 它的乘法表由表 4-1 给出, 在这个 6 阶群中, 可以验证, 由  $(\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2)$  三个对称操作所构成的集合, 也是一个群, 这个群的阶数是 3, 因此, 它是上述 6 阶群的一个子群. 除此之外, 在这个 6 阶群中, 还包含有三个二阶子群, 它们分别由二个对称操作  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_a)$ ,  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_b)$ ,  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_c)$  所构成.

如果同一个群中的元素  $P$  和  $Q$  满足关系  $P=X^{-1}QX$ , 其中  $X$  也是此群的元素 ( $X$  不必与  $P$  或  $Q$  不同), 则我们称  $P$  和  $Q$  共轭. 注意若  $P=X^{-1}QX$ , 则左乘以  $X$ , 接着右乘以  $X^{-1}$ , 就得到:  $Q=XPX^{-1}$ ;  $X^{-1}$  也是该群的某个元素, 把它叫做  $Y$ , 即  $Q=Y^{-1}PY$ . 因此, 若  $P$  与  $Q$  共轭, 则  $Q$  亦跟  $P$  共轭, 而且, 容易证明: 若  $P$  跟  $Q$  共轭,  $R$  也跟  $Q$  共轭, 则  $P$  和  $R$  互为共轭. 从而我们可以把一个群的元素分为若干个由彼此共轭的元素组成的子集合, 称每一个这样的子集合为类.

作为一个例子, 我们寻找  $C_{3v}$  群 ( $\text{NH}_3$  分子全部对称操作的集合) 的类. 为了找出与  $\hat{E}$  属于同一类的元素, 我们要写出所有可能的形如  $X^{-1}\hat{E}X$  的乘积, 因为  $X^{-1}\hat{E}X=\hat{E}X^{-1}X=\hat{E}$ , 所以元素  $\hat{E}$  自成一类, 再看  $\hat{\sigma}_a$ , 利用群的乘法表 4-1, 可以求出

$$\hat{E}^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{E}=\hat{\sigma}_a; \hat{C}_3^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3=\hat{\sigma}_c; (\hat{C}_3^2)^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3^2=\hat{\sigma}_b; \hat{\sigma}_a^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_a=\hat{\sigma}_a; \hat{\sigma}_b^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_b=\hat{\sigma}_c; \hat{\sigma}_c^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_c=\hat{\sigma}_b$$

因此  $\hat{\sigma}_a$ ,  $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_c$  形成  $C_{3v}$  群的一个类. (为了进行检验, 我们可以写出如  $\hat{X}^{-1}\hat{\sigma}_b\hat{X}$ , 或  $\hat{X}^{-1}\hat{\sigma}_c\hat{X}$  的所有乘积.) 最后,

$$\hat{E}^{-1}\hat{C}_3\hat{E}=\hat{C}_3; \hat{C}_3^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3=\hat{C}_3; (\hat{C}_3^2)^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3^2=\hat{C}_3; \hat{\sigma}_a^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_a=\hat{C}_3^2; \hat{\sigma}_b^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_b=\hat{C}_3^2; \hat{\sigma}_c^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_c=\hat{C}_3^2$$

所以,  $\hat{C}_3$  和  $\hat{C}_3^2$  形成一类.  $C_{3v}$  有三个类. ①  $\hat{E}$ ; ②  $\hat{\sigma}_a, \hat{\sigma}_b, \hat{\sigma}_c$ ; ③  $\hat{C}_3, \hat{C}_3^2$

注意, 每一类的成员是密切相关的对称操作.

如果所有的群元素全都对易 (即  $AB=BA$ ), 这样的群叫做阿贝尔群 (Abelian) 或交换群. 交换群的一个特例是循环群. 例如  $C_3$  群 ( $\hat{E}=\hat{C}_3^3, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2=\hat{C}_3^2$ ) 就是一个循环群, 对于阿贝尔群, 每个元素都自成一类, 因为  $X^{-1}AX=AX^{-1}X=A$ .

因为反演与任何别的对称操作对易, 故具有对称中心的分子点群其  $i$  自成一类.

最后来介绍群的同构概念. 两个同阶的群  $A(a, a', a'', \dots)$  和  $B(b, b', b'', \dots)$ , 如果在双方的元素间可以建立起某种一一对应关系, 使得元素  $a$  对应于元素  $b$  以及元素  $a'$  对应于元素  $b'$  时, 就有元素  $a''=aa'$  对应于元素  $b''=bb'$ , 则这两个群就称为同构的. 这样的两个群从抽象观点看来显然具有相同的性质, 尽管它们的元素具有不同的实际含义.

## 4.4 对称点群

一个分子的全部对称操作的集合形成一个数学群。对于分子的任一对称操作，质量中心是保持固定的，于是一个孤立分子的对称群叫做点群。对于无限伸展的晶体，可以有对称操作（例如，平移）使得没有一个点是固定不动的，这给出空间群。我们略去空间群的讨论。

### 4.4.1 对称点群

任一分子可归为我们所列举的对称点群之一。为方便计，我们将点群分为四部分。

1) 无  $C_n$  轴的群:  $C_1$ ,  $C_\sigma$ ,  $C_i$

(1)  $C_1$  如果一个分子全无对称元素，它属于此群，仅有的对称操作是  $\hat{E}$ （是一个  $\hat{C}_1$  转动）。CHFCIBr 属于点群  $C_1$ 。

(2)  $C_\sigma$  一个分子其仅有的对称元素是一个对称面者属于此群。对称操作是  $\hat{E}$  和  $\hat{\sigma}$ 。一个例子是 HOCl（图 4.11）。

(3)  $C_i$  一个分子其仅有的对称元素是对称中心者属于此群。对称操作是  $\hat{E}$  和  $\hat{i}$ 。一个例子见图 4.11。

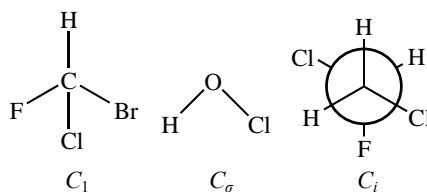


图 4.11 无  $C_n$  轴的分子

2) 有一个  $C_n$  轴的群:  $C_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ,  $S_{2n}$

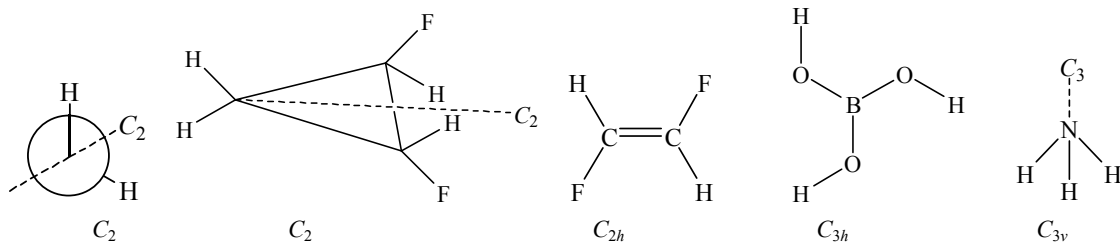
(1)  $C_n$ ,  $n=2, 3, 4, \dots$  一个分子仅有的对称元素是一个  $C_n$  轴者属于此群，对称操作是  $\hat{C}_n$ ,  $\hat{C}_n^2, \dots, \hat{E}$ ，属于  $C_2$  分子的例子示于图 4.12。

(2)  $C_{nh}$ ,  $n=2, 3, 4, \dots$  如果垂直于  $C_n$  轴增加一个对称面，则分子属于这种群。因为  $\hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{S}_n$ ，所以  $C_n$  轴也是  $S_n$  轴。若  $n$  为偶数， $C_n$  轴也是  $C_2$  轴而有对称操作

$$\hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{S}_2 = \hat{i}$$

于是对于偶数  $n$ ，属于  $C_{nh}$  的分子有对称中心。（ $C_{1h}$  群是前面已讨论过的  $C_1$  群。）属于  $C_{2h}$  和  $C_{3h}$  群的分子例子示于图 4.12。

(3)  $C_{nv}$ ,  $n=2, 3, 4, \dots$  属于这种群的分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个竖直对称面（通过  $C_n$  轴）。 $H_2O$  分子有一个  $C_2$  轴和二竖直对称面，属于  $C_{2v}$ 。 $NH_3$  分子属于  $C_{3v}$ （见图 4.12）。



$H_2O_2$  (O-O 键垂直于纸面)

图 4.12 只有一个  $C_n$  轴的分子

(4)  $S_n$ ,  $n=4, 6, 8, \dots$   $S_n$  是联系着  $S_n$  轴的对称操作群，先考虑  $n$  为奇数的情况。我们有  $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ 。操作  $\hat{C}_n$  只影响  $x$  和  $y$  坐标；而操作  $\hat{\sigma}_h$  只影响  $z$  坐标，于是这些操作可以对易，而有

$$\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \cdots \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n$$

现在  $\hat{C}_n^n = \hat{E}$ ，且对于奇数  $n$ ， $\hat{\sigma}_h^n = \hat{\sigma}_h$ 。于是对于奇数  $n$ ， $\hat{S}_n^n$  等于  $\hat{\sigma}_h$ ，而群  $S_n$  有一水平对称平面。以及

$$\hat{S}_n^{n+1} = \hat{S}_n^n \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n, \quad n \text{ 为奇数}$$

所以  $n$  为奇数时有一  $C_n$  轴。我们断定，若  $n$  为奇数， $S_n$  群等于  $C_{nh}$  群。

现在考虑  $n$  为偶数。目为  $\hat{S}_2 = \hat{i}$ ，群  $S_2$  等于  $C_i$ ，于是只有  $n=4, 6, 8, \dots$  时才得到

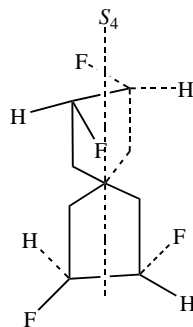


图 4.13

新的群.  $S_{2n}$  轴也是一个  $C_n$  轴:

$$\hat{S}_{2n}^2 = \hat{\sigma}_h^2 \hat{C}_{2n}^2 = \hat{E} \hat{C}_n = \hat{C}_n$$

图 4.13 中螺旋体属于  $S_4$  群.

3) 有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴的群:  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$

(1)  $D_n, n=2, 3, 4, \dots$  一个分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个垂直于  $C_n$  轴的

$C_2$  轴 (而无对称面) 者属于  $D_n$  群, 相邻的  $C_2$  轴的夹角是  $\frac{\pi}{n}$  弧度, 对

于  $D_2$  群, 有三个互相垂直的  $C_2$  轴, 对称操作是  $\hat{E}, \hat{C}_2(x), \hat{C}_2(y), \hat{C}_2(z)$ .

(2)  $D_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$  属于这种群的分子有一  $C_n$  轴,  $n$  个  $C_2$  轴, 以及一个垂直于  $C_n$  轴的  $\sigma_h$  对称面, 如同  $C_{nh}$  中那样,  $C_n$  轴也是  $S_n$  轴. 若  $n$  为偶数,  $C_n$  轴是一个  $C_2$  轴也是一个  $S_2$  轴, 所以有一个对称中心.  $D_{nh}$  分子中还有  $n$  个竖直的对称面, 每个这样的面通过  $C_n$  轴和一个  $C_2$  轴, 我们现在证明这个论断. 建立一个坐标系使  $C_n$  轴为  $z$  轴, 令  $C_2$  轴之一为  $x$  轴 (图 4.14). 这使得  $xy$  平面是  $\sigma_h$  对称面. 观察乘积  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  对于一个原来在  $(x, y, z)$  的点的效果. 有因为  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  与  $\hat{\sigma}(xz)$  两者均将原来在  $(x, y, z)$  的点移到最后的位置  $(x, -y, z)$ , 它们是相等的:

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$$

$\hat{C}_2(x)$  和  $\hat{\sigma}(xy)$  是对称操作, 它们的乘积必定是对称操作; 所以,  $z$  平面是一个对称面. 同样的论证适于任意  $C_2$  轴, 所以有  $n$  个  $\sigma_v$  面.  $\text{BF}_3$  属于  $D_{3h}$ ;  $\text{PtCl}_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$ , 苯属于  $D_{6h}$  (图 4.15).

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{C}_2(x)} (x, -y, -z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xy)} (x, -y, z) \quad \text{也有} \quad (x, y, z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xz)} (x, -y, z)$$

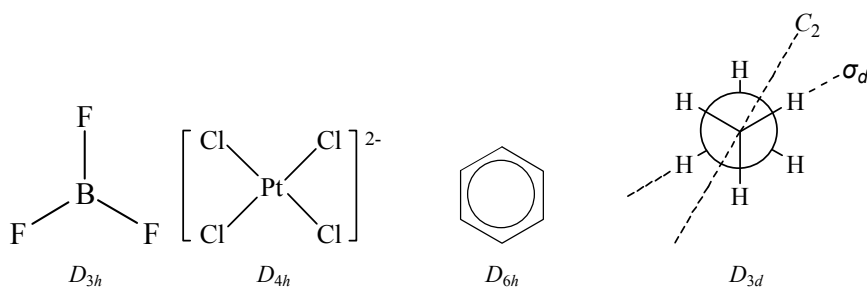


图 4.15 有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴的分子

因为  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  与  $\hat{\sigma}(xz)$  两者均将原来在  $(x, y, z)$  的点移到最后的位置  $(x, -y, z)$ , 它们是相等的:

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$$

$\hat{C}_2(x)$  和  $\hat{\sigma}(xy)$  是对称操作, 它们的乘积必定是对称操作; 所以,  $z$  平面是一个对称面. 同样的论证适于任意  $C_2$  轴, 所以有  $n$  个  $\sigma_v$  面.  $\text{BF}_3$  属于  $D_{3h}$ ;  $\text{PtCl}_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$ , 苯属于  $D_{6h}$  (图 4.15).

(3)  $D_{nd}, n=2, 3, 4, \dots$  分子有一个  $C_n$  轴,  $n$  个  $C_2$  轴和  $n$  个竖直的对称面通过  $C_n$  轴并平分两相邻的  $C_2$  轴的夹角, 属于这种群,  $n$  个竖直的平面叫做等分面, 以符号  $\sigma_d$  表之. 可以证明,  $C_n$  轴是一个  $S_{2n}$  轴. 乙烷的参差式构象是  $D_{3d}$  群的一例 (图 4.15). [有内旋转的分子的对称性 (例如, 乙烷) 实际上需要特别的讨论, 我们略去.]

4) 有多于一个  $C_n$  轴 ( $n > 2$ ) 的群:  $T_d, T, T_h, O, O_h, I_h, I, K_h$

这些群与柏拉图体的对称性有关, 柏拉图体被全等的正多边形所包围并有全等多面角. 有五种这样的柏拉图体: 有四个三角形的四面体, 有六个正方形的立方体, 有八个三角形的八面体, 有十二个五边形的十二面体, 有二十个三角形的二十面体. (五边形十二面体勿与三角形十二面体相混淆: 后者有十二个三角面但不是柏拉图体.)

(1)  $T_d$  一个正四面体的对称操作组成此群. 最好的例子是  $\text{CH}_4$ .  $\text{CH}_4$  的对称元素是四个  $C_3$  轴 (每个 C-H 键), 三个  $S_6$  轴它们也是  $C_2$  轴 (图 4.16), 六个对称面, 每个这样的面包含两个 C-H 键. (四件事每次取两件的组合数为  $4!/2!2!=6$ ).

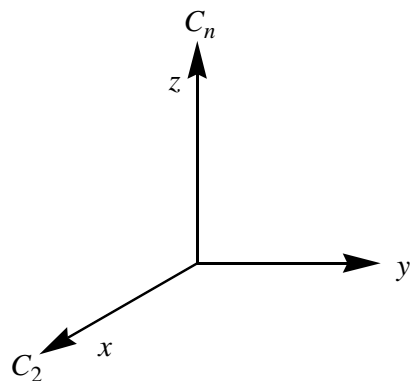


图 4.14 在  $D_{nh}$  分子中的二个对称轴

(2) $O_h$  一个立方体或一个正八面体的对称操作组成此群，立方体与八面体称作互为对偶——如果将立方体的相邻面的中点相联，则得到一个八面体，反之亦然。于是立方体和八面体有相同的对称元素和对称操作，一个立方体有六个面，八个角，十二个边。它的对称元素是：一个对称中心，三个  $C_4$  轴通过相对着的平面的中心（这些也是  $S_4$  轴和  $C_2$  轴），四个  $C_3$  轴通过立方体的对角（这些也是  $S_6$  轴），六个  $C_2$  轴联结着各对相对着边的中点，三个对称面平行于各对相对着的平面，六个对称面通过各对相对着的边。八面体分子，例如  $SF_6$ ，属于  $O_h$ 。

(3) $I_h$  一个正五边形十二面体或正三角形二十面体（它们两者互为对偶）的对称操作组成此群。 $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子属于  $I_h$ ，12 个硼原子位于正二十面体的顶点（图 4.16）。

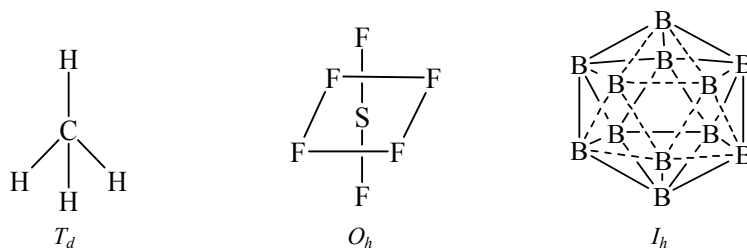


图 4.16 分子有多于一个的  $C_n$  轴， $n > 2$ 。（对于  $B_{12}H_{12}^{2-}$  离子，氢原子被略去）

(4) $K_h$  这是球的对称操作群。（kugel 是德文单词球。）一个原子属于此群，

为完全起见，我们指出属于柏拉图体的其余的群，这些群在化学上是不重要的。群  $T$ 、 $O$  和  $I$  分别为四面体、立方体和二十面体的真转动对称群。这些群不具有反映对称和非真转动对称，在立方体  $O$  和二十面体  $I$  中不具有反演对称操作，群  $T_h$  包括四面体的转动对称，反演操作，以及某些反映和非真转动。

直线形分子属于什么群？直线形分子绕其核间轴转动任何角度皆是一个对称操作。一个正  $n$  多边形有一个  $C_n$  轴，取  $n \rightarrow \infty$  的极限情况可得一圆，它有一个  $C_\infty$  轴。直线形分子的核间轴是一个  $C_\infty$  轴，任何包含此轴的平面是一个对称面，如果一个直线形分子没有对称中心（例如  $CO$ ， $HCN$ ），它属于  $C_{\infty v}$  群，如果直线形分子有一对称中心（例如  $H_2$ ， $C_2H_2$ ），则它还有一个  $\sigma_h$  对称面和无穷数的  $C_2$  轴垂直于分子轴，于是它属于  $D_{\infty h}$  群。

#### 4.4.2 分子对称性的系统分类法

我们如何找出一分子属于什么点群？一个方法是找出所有的对称元素，然后与上面列举的群相比较。一个更系统的步骤，将在本节中予以叙述。实际上这是一种告诉我们“怎样去做”的方法，这种方法和推导各种群所作论证之间的密切关系应是明了的。下列诸步骤将系统地导致正确的分类。

(1)我们确定分子是否属于“特殊”群，即  $C_{\infty v}$ 、 $D_{\infty h}$  或属于具有多重高阶轴的那些群，只有线型分子可以属于  $C_{\infty v}$  或  $D_{\infty h}$ ，因此它们不可能含有任何不明之处，其他一些分子的特别高的对称性通常是明显的，所有的立方群  $T_d$ 、 $T$ 、 $T_h$ 、 $O_h$  和  $O$  要求四个  $C_3$  轴， $I$  和  $I_h$  则要求十个  $C_3$  轴和六个  $C_5$  轴，这些多重的  $C_3$  和  $C_5$  是寻找的关键，实际上只有建立在中心四面体，八面体，立方体或二十面体上的分子才合乎条件，而且它们的图象通常是很显著的。

(2)若分子不属于特殊群中的任何一个，我们去寻找真转动轴或非真转动轴，若任一类型的轴都不能找到，我们寻找对称面或对称中心。若只能找到对称面，群就是  $C_s$ 。若只能找到对称中心（这是非常罕见的），群就是  $C_i$ 。若完全不存在对称元素，该群是只包含恒等操作的平庸群，并用  $C_1$  表示。

(3)若找到一个偶数阶非真轴（实际上只有  $S_4$ 、 $S_6$  和  $S_8$  是常见的），但找不到对称面，或除了被非真轴自动要求而存在的一个或几个共线的真轴以外找不到任何真轴，群是  $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_8$ 、...，一个  $S_4$  轴要求一个  $C_2$  轴；一个  $S_6$  轴要求  $C_3$  轴；一个  $S_8$  轴要求  $C_4$  和  $C_2$  轴。这里的要点在于  $S_n$ （ $n$  为偶数）群唯一地由  $S_n$  轴生成的操作组成，若存在其他附加的操作，我们就要和  $D_n$ 、 $D_{nd}$ 、 $D_{nh}$  类型的群打交道。属于这些  $S_n$  群的分子较少，分子属于这些群之一的结论被接受之前应进行彻底核对。

(4)一旦确认分子不属于迄今曾讨论过的群，我们寻找最高阶的真轴。可能没有一个单一的高阶轴而代

替的是三个  $C_2$  轴。在这种情况下，我们注意观察其中是否有一个在某种意义上是几何唯一的，例如和唯一的分子轴共线。这种情况发生在丙二烯分子，它是往后要搞清楚的例子之一。若所有轴彼此显得十分相似，那么可以随便选一个轴作为垂直或水平面特征的参考轴。假设  $C_n$  是我们的参考轴或主轴。现在决定性的问题是，是否存在一组  $n$  个垂直于  $C_n$  轴的  $C_2$  轴，若不存在这  $n$  个  $C_2$  轴，则分子属于  $C_n$ ,  $C_{nv}$ , 和  $C_{nh}$  之一，若除  $C_n$  轴以外，没有其他对称元素，群是  $C_n$ 。若存在  $n$  个垂直于主轴的  $C_2$  轴，我们进行步骤 5。

(5) 若在主轴  $C_n$  上附加有  $n$  个  $C_2$  轴，它们位于垂直于  $C_n$  轴的平面上，分子属于  $D_n, D_{nh}$  和  $D_{nd}$  群之一。若除了  $C_n$  和  $n$  个  $C_2$  轴之外没有对称元素，群是  $D_n$ 。若还有一个水平的对称面，群是  $D_{nh}$ 。  $D_{nh}$  群还必须包括  $n$  个垂直面；这些平面包含  $C_2$  轴，若没有  $\sigma_h$ ，但有一组  $n$  个垂直面，它们在  $C_2$  轴之间穿过，群是  $D_{nd}$ 。

方才解释的五步法归纳在图 4.17

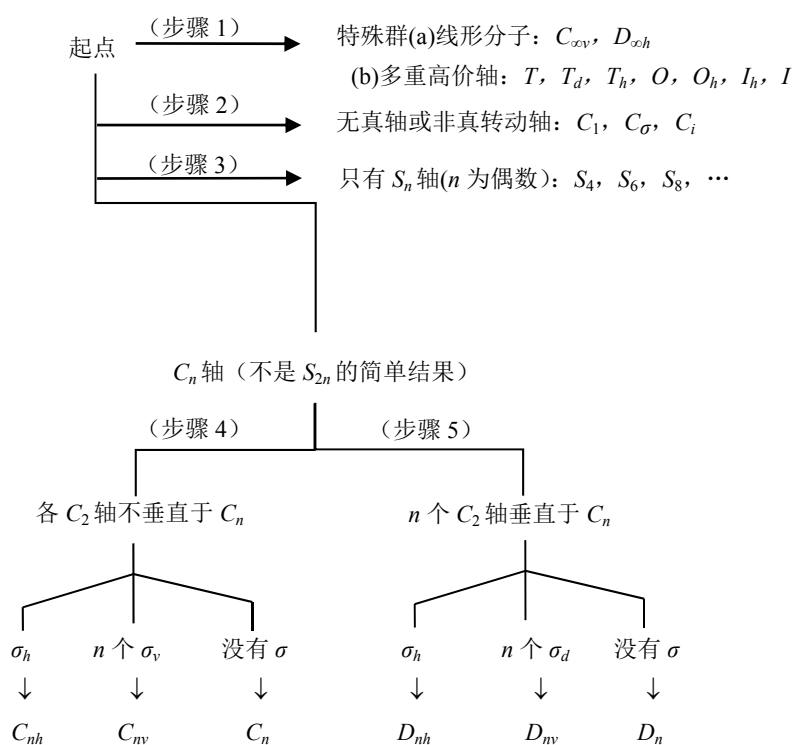


图 4.17 分子对称分类的五步法

#### 4.4.3 实例

现在来说明方才略述过的把分子按所属点群分类的图表，我们将完全不涉及属于任何特殊群的分子，同时也略去属于  $C_1$ ,  $C_\sigma$  和  $C_i$  的分子，因此每个实例将从步骤 3 探求偶数阶的  $S_n$  轴开始。

##### 例 1 $H_2O$

步骤 3  $H_2O$  不具有非真轴。

步骤 4 最高阶真轴是通过氧原子并平分氢原子间连线的  $C_2$  轴，没有其他  $C_2$  轴，因此  $H_2O$  必定属于  $C_2$ ,  $C_{2v}$  或  $C_{2h}$ 。因为有两个垂直面，其中之一是分子平面，所以它属于  $C_{2v}$  群。

##### 例 2 $NH_3$

步骤 3 没有非真轴。

步骤 4 唯一的真轴是  $C_3$  轴，完全没有  $C_2$  轴，所以点群必定是  $C_3$ ,  $C_{3v}$ , 或  $C_{3h}$ ，有三个垂直面，每个通过一个氢原子，因此属于  $C_{3v}$  群。

##### 例 3 丙二烯

步骤 3 有一个包含分子主轴 ( $C=C=C$  的  $S_4$  轴，但除了是  $S_4$  必然结果的  $C_2$  轴之外，还有其他时称元

素.最明显的是穿过  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  两组原子的对称面. 因此, 虽然存在  $S_4$  轴, 附加的对称性不允许是点群  $S_4$ .

步骤 4 如所指出的, 有一个位于沿  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  轴方向的  $C_2$  轴, 没有高阶真轴, 还有两个垂直于这个轴的  $C_2$  轴, 如图 4.18 所示, 因此群必然是  $D$  类型, 我们继续进行步骤 5.

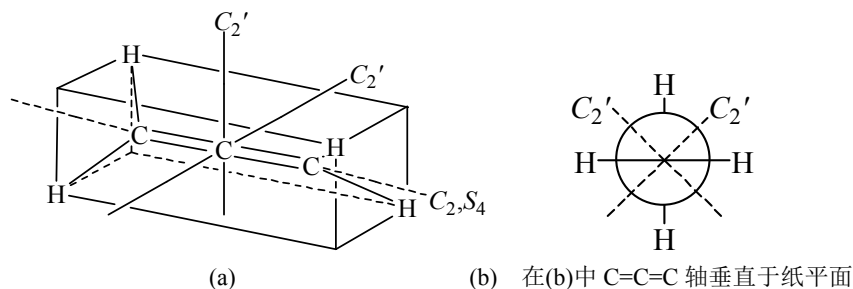


图 4.18 丙二烯

步骤 5 取位于沿分子的  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  轴方向的  $C_2$  轴为参考轴, 我们来找  $\sigma_h$ . 没有  $\sigma_h$ , 所以  $D_{2h}$  群被排除. 但有两个垂直面 (它们位于  $C_2'$  轴之间). 因而群是  $D_{2d}$ .

#### 例 4 $\text{H}_2\text{O}_2$

##### A. 非平面平衡构型

步骤 3 没有非真轴.

步骤 4 如图 4.19 所表示的, 有一个  $C_2$  轴, 但没有其他真轴. 没有对称面, 因而群是  $C_2$ .  $C_2$  对称性无论如何与  $\theta$  角的值无关, 除了当  $\theta$  等于  $0^\circ$  或  $90^\circ$ , 此时对称性较高, 下面我们要研究分子的这两种非平衡构型.

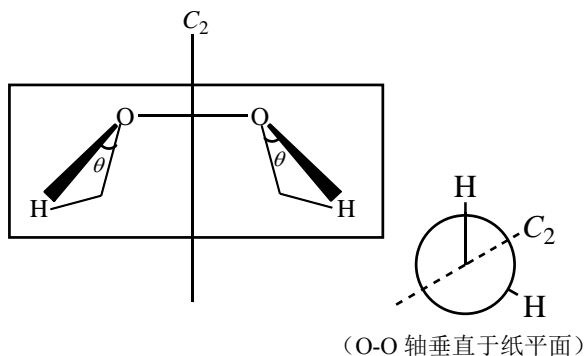


图 4.19  $\text{H}_2\text{O}_2$

##### B. 顺式平面构型 ( $\theta=0^\circ$ )

步骤 3 仍旧没有偶数阶  $S_n$  轴,

步骤 4  $C_2$  轴当然保留, 仍然没有其他真轴, 现在分子位于一平面中, 它是一个对称面, 还有一个沿  $C_2$  轴与分子平面相交的对称面, 群是  $C_{2v}$ .

##### C. 反式平面构型 ( $\theta=90^\circ$ )

步骤 3 仍旧没有偶数阶  $S_n$  轴 (除去  $S_2=i$ )

步骤 4  $C_2$  轴仍然存在, 而且没有其他真轴, 有一个  $\sigma_h$ , 它是分子平面. 群是  $C_{2h}$ ,

#### 例 5 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯

步骤 3 有一个  $S_4$  轴. 没有附加的独立对称元素; 一组甲基基团破坏了所有的垂直面和存在于  $\text{C}_8\text{H}_8$  本身之内的水平  $C_2$  轴. 因而群是  $S_4$ .

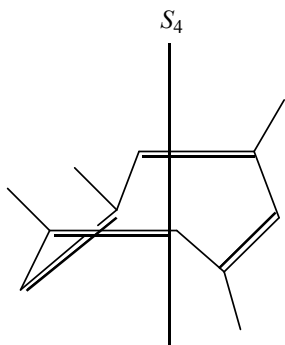


图 4.20 1,3,5,7-四甲基环辛四烯

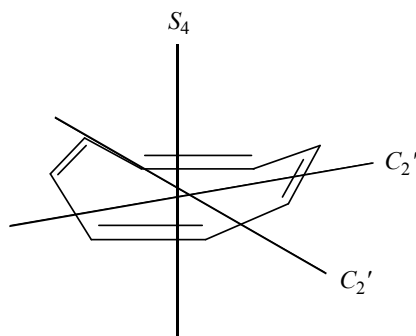


图 4.21 环辛四烯

#### 例 6 环辛四烯

步骤3 有一个  $S_4$  轴，但还有许多其他对称元素，它们与  $S_4$  轴无关，因此我们进行步骤4。

步骤4 与  $S_4$  轴重合的有（按需要）一个  $C_2$  轴。找不到更高阶的真轴，但是在垂直于  $S_4-C_2$  轴的平面中还有两个等价的  $C_2'$  轴，因此我们现在遇到的是  $D_2$  型群，

步骤5 没有  $\sigma_h$ ，因此排除了  $D_{2h}$ ，但是有一些平分相对的双键的垂直对称平面。它们在  $C_2$  轴之间穿过，因而点群是  $D_{2d}$ 。

#### 例7 苯

步骤3 有一个垂直于环平面的  $S_6$  轴。但还有另外一些与  $S_6$  轴无关的对称元素。

步骤4 有一个垂直于环平面的  $C_6$  轴和位于环平面内的  $C_2$  轴。因此群是  $D_6$  型的。

步骤5 因为有一个  $\sigma_h$ ，所以群是  $D_{6h}$ ，注意到有一些垂直的对称面，它们包含  $C_2$  轴。

#### 例8 $PF_5$ (三角双锥)

步骤3 没有偶数阶  $S_n$  轴。

步骤4 有一个唯一的  $C_3$  轴，并三个垂直于它的  $C_2$  轴

步骤5 有一个  $\sigma_h$ ；群是  $D_{3h}$ 。

#### 例9 二茂铁

##### A. 交错构型

步骤3 有一个偶数阶非真轴，如图4.22所示，但还有其他无关的对称元素，因此群不是  $S_{10}$ 。

步骤4 唯一的高阶真轴是一个  $C_5$  轴，如图所示，有五个  $C_2$  轴与它垂直。

步骤5 由于两环之间的交错关系，没有  $\sigma_h$ ，但有五个垂直的对称平面，它们在  $C_2$  轴之间穿过。因此群是  $D_{5d}$ 。

##### B. 重叠构型

步骤3 没有偶数阶  $S_n$  轴，

步骤4 有一个  $C_5$  轴，有五个垂直于  $C_5$  轴的  $C_2$  轴。

步骤5 有一个  $\sigma_h$ ，因此群是  $D_{5h}$ 。

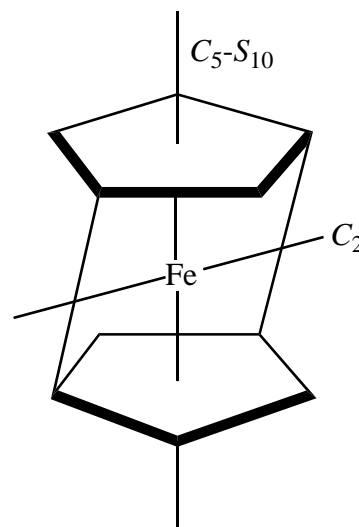


图4.22 二茂铁

## 4.5 群的表示

在前几节中我们用几何操作研究分子的对称性质，在以下几节中我们给对称操作以代数意义，借助矩阵和向量的某些性质可以方便地把群表示的某些性质用公式表达出来。所需要的数学工具是线性代数。

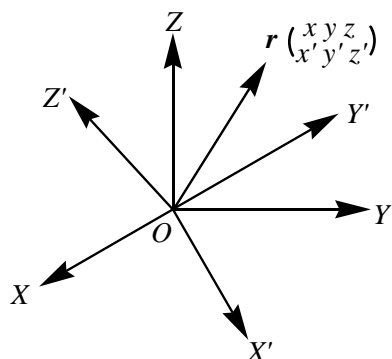


图4.23 坐标变换

### 4.5.1 对称操作的矩阵形式

以前我们在描述分子或其他物体的对称性时，已经使用了五种类型的操作： $\hat{E}$ ， $\hat{\sigma}$ ， $\hat{i}$ ， $\hat{C}_n$ ， $\hat{S}_n$ 。每一种操作都可以用一个矩阵来描述。

#### 1) 坐标变换和矩阵

设变换以将一组坐标系  $(x, y, z)$  变换到另一组坐标系  $(x', y', z')$ ，而固定于物体上的向量  $r$  保持不变，如图4.23所示。在原有坐标系  $(x, y, z)$  中，向量  $r$  可以表示为：

$$r = xi + yj + zk \quad (4-1)$$

式中  $i, j, k$  分别为坐标轴  $X, Y, Z$  方向上的单位向量。同样，在新坐标系  $(x', y', z')$  中，向量  $r$  可以表示为

$$r = x'i' + y'j' + z'k' \quad (4-2)$$

其中  $\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}'$  分别为坐标系  $(x', y', z')$  中  $X'$  轴,  $Y'$  轴和  $Z'$  轴方向的单位向量.

向量  $\mathbf{r}$  在  $(x, y, z)$  坐标系中的坐标为  $(x, y, z)$ , 而在  $(x', y', z')$  坐标系中的坐标为  $(x', y', z')$ , 两者之间的关系可以从式(4-1)和(4-2)导出:

$$x' = \mathbf{r} \cdot \mathbf{i}' = (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) \cdot \mathbf{i}' = x(\mathbf{i}' \cdot \mathbf{i}) + y(\mathbf{i}' \cdot \mathbf{j}) + z(\mathbf{i}' \cdot \mathbf{k}) \quad (4-3)$$

$$\text{式中“} \cdot \text{”表示向量的点乘. 同理, } y' = \mathbf{r} \cdot \mathbf{j}' = (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) \cdot \mathbf{j}' = x(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{i}) + y(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j}) + z(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \quad (4-4)$$

$$z' = \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}' = (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) \cdot \mathbf{k}' = x(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{i}) + y(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{j}) + z(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}) \quad (4-5)$$

用矩阵表示

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{i}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{i}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{i}' \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{j}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{j}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{j}' \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{k}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{k}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{k}' \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4-6)$$

因此坐标变换算符  $\hat{A}$  的矩阵表示为  $A$

$$A \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{i}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{i}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{i}' \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{j}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{j}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{j}' \cdot \mathbf{k} \\ \mathbf{k}' \cdot \mathbf{i} & \mathbf{k}' \cdot \mathbf{j} & \mathbf{k}' \cdot \mathbf{k} \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

(4-6)式变为  $X' = AX$

$$X' \equiv \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad X \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4-6')$$

## 2) 对称操作的矩阵表示

在本章前几节中, 我们曾约定对称操作  $\hat{R}$  改变空间各点的位置而坐标轴保持不变, 与此相反, 在本节中我们考虑坐标轴变动 (真轴的或非真轴的转动), 而空间点保持不动. 现考虑两者之间的关系, 设对称操作  $\hat{R}$  将坐标为  $(x, y, z)$  的一点  $p$  离开固定的  $xyz$  坐标系移至一点  $(x_R, y_R, z_R)$ . 我们要把  $(x_R, y_R, z_R)$  与  $(x, y, z)$  联系起来. 为此, 我们按两步进行对称操作  $\hat{R}$ : (a) 首先将真轴的或非真轴的转动  $\hat{R}$  作用在空间的所有点上和坐标轴上. (b) 然后把坐标轴转回到它们的起始位置, 而使点固定在空间不动. 图 4-24 说明了  $\hat{C}_8(z)$  操作的两个步骤, 显然, 步骤(a)是不改变  $p$  点的坐标, 步骤(b)是坐标轴的转动 (真轴的或非真轴的), 因而可用(4-6')式描述. 可是步骤(b)中的旋转是  $\hat{R}$  的逆操作, 所以(4-6')式变为

$$X_R = A(\hat{R}^{-1})X \quad (4-8)$$

其中  $A(\hat{R}^{-1})$  是  $\hat{R}^{-1}$  作用在  $xyz$  轴上得到的坐标变换矩阵, 而

$$X_R \equiv \begin{pmatrix} x_R \\ y_R \\ z_R \end{pmatrix}$$

称坐标变换矩阵  $A(\hat{R}^{-1})$  为对称操作  $\hat{R}$  的矩阵.

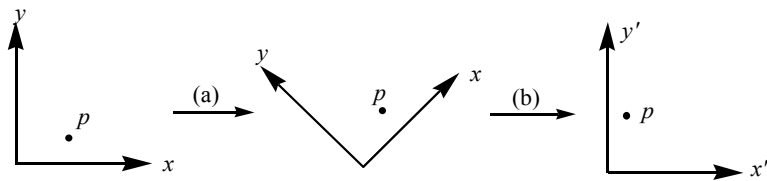


图 4.24  $\hat{C}_8(z)$  分两步进行

现在求各个对称操作的矩阵

**恒等操作  $\hat{E}$**  因为  $\hat{E}^{-1} = \hat{E}$ , 所以恒等操作  $\hat{E}$  的矩阵等于坐标变换矩阵  $A(\hat{E})$ . 当坐标  $xyz$  被恒等操作作用时, 坐标系保持不动, 即  $\mathbf{i} = \mathbf{i}', \mathbf{j} = \mathbf{j}', \mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , 由(4-7)式, 可得到与  $\hat{E}$  对应的矩阵  $A(\hat{E})$  为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

**反演操作  $\hat{i}$**  因为  $\hat{i}^{-1} = \hat{i}$ , 所以  $A(\hat{i}^{-1}) = A(\hat{i})$ . 当坐标系  $xyz$  被反演操作主作用时, 所有坐标变号,  $\mathbf{i} = -\mathbf{i}', \mathbf{j} = -\mathbf{j}', \mathbf{k} = -\mathbf{k}'$ , 由(4-7)式可以得到  $\hat{i}$  的矩阵表示  $A(\hat{i})$ :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-10)$$



这个矩阵很简单, 就是单位矩阵乘以 $-1$ ; 因此矩阵(4-10)可以与任何一个三阶方阵对易. 我们将在以后证明: 与各种对称操作相应的矩阵, 按所对应的对称操作完全相同的方式相乘. 所以对称操作 $\hat{i}$ 可以和其它对称操作对易.

**真转动** 我们研究一个绕 $Z$ 轴接反时针方向转 $\alpha$ 角的真轴转动,  $\hat{R}^{-1}$ 是绕 $Z$ 轴顺时针方向转 $\alpha$ 角的转动.  $\hat{R}^{-1}$ 作用于 $Z$ 轴以后,  $X'$ 轴与 $X$ 轴夹角为 $\alpha$ , 与 $Y$ 轴夹角为 $\alpha+90^\circ$ , 与 $Z$ 轴夹角为 $90^\circ$  (图 4.25) 由图可见,  $\mathbf{i}' \cdot \mathbf{i} = \cos\alpha$ ,  $\mathbf{i}' \cdot \mathbf{j} = \cos(\alpha+90^\circ) = -\sin\alpha$ ,  $\mathbf{i}' \cdot \mathbf{k} = \cos 90^\circ = 0$ , 这就是矩阵  $A(\hat{R}^{-1}) \equiv R$  的最上面一行的元素,  $\hat{R}^{-1}$ 作用之后,  $Y'$ 轴与 $X, Y, Z$ 轴的夹角分别为  $90^\circ - \alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha+90^\circ$ .  $\mathbf{j}' \cdot \mathbf{i} = \cos(90^\circ - \alpha) = \sin\alpha$ ,  $\mathbf{j}' \cdot \mathbf{j} = \cos\alpha$ ,  $\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k} = \cos 90^\circ = 0$ , 这是矩阵  $R$  的第二行元素.  $Z'$ 轴同 $Z$ 轴重合,  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{i} = 0$ ,  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{j} = 0$ ,  $\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k} = 1$ , 这是矩阵  $R$  的第三行元素. 因此, 矩阵  $R$  为

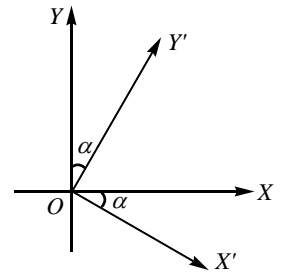


图 4.25 绕 $Z$ 轴的旋转

$$R = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-11)$$

对于 $\hat{C}_n(z)$ 旋转,  $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ , 因此矩阵  $R(\hat{C}_n(z))$  是

$$\begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-12)$$

对于 $[\hat{C}_n(z)]^m$ , 转角 $\alpha$ 是 $\frac{2\pi m}{n}$ , 与此操作对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi m}{n} & -\sin\frac{2\pi m}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi m}{n} & \cos\frac{2\pi m}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-13)$$

**非真转动** 因为绕 $z$ 轴转 $\alpha$ 角的非真转动产生 $x$ 和 $y$ 坐标的变换和真转动相同, 但附加 $z$ 坐标的符号改变, 我们可以从方才推导的顺时针转动矩阵, 直接推得

$$S_n(z) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-14)$$

$\hat{S}_n(z)$ 操作对 $x$ 和 $y$ 坐标的影响与 $\hat{C}_n(z)$ 一样, 但 $z$ 被 $-z$ 所代替. 因此与 $\hat{S}_n(z)$ 对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-15)$$

$$\text{与} [\hat{S}_n(z)]^m \text{ 对应的矩阵是 } \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi m}{n} & -\sin\frac{2\pi m}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi m}{n} & \cos\frac{2\pi m}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-16)$$

$$\text{反映} \quad \text{与通过 } XY \text{ 平面的反映对应的矩阵是 } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-17)$$

现在考虑通过 $Z$ 轴并与 $X$ 轴成 $\beta$ 角的垂直平面的反映 $\hat{\sigma}_v$ , 这个操作是它自身的逆. 由图 4.26 可知:  $\mathbf{i}' \cdot \mathbf{i} = \cos 2\beta$ ,

$i' \cdot j = \cos(90^\circ - 2\beta) = \sin 2\beta$ ,  $i' \cdot k = \cos 90^\circ = 0$ ; 而  $j' \cdot i = \cos(90^\circ - 2\beta) = \sin 2\beta$ ,  $j' \cdot j = \cos(180^\circ - 2\beta) = -\cos 2\beta$ ,  $j' \cdot k = 0$ , 于是含  $\hat{\sigma}_v$  的矩阵是 
$$\begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

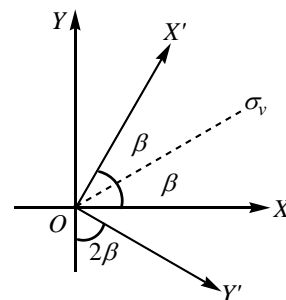


图 4.26  $\hat{\sigma}_v$  对坐标轴的影响

#### 4.5.2 群的表示

##### 1) 群的表示定义

上节示出如何求作用在具有元素为  $x, y, z$  之列矢量, 使之进行坐标变换之矩阵, 而这种变换与一点群中对称操作是对应的. 本节考虑群的表示, 以  $C_{3v}$  点群为例, 由图 4.10 和式(4-9)、(4-12)、(4-18)可知, 与六个对称操作对应的矩阵是  $\frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \hat{E}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I \quad \hat{C}_3: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = A \left( \alpha = \frac{2\pi}{3} \right) \quad \hat{C}_3^2: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = B \left( \alpha = 2 \times \frac{2\pi}{3} \right) \\ \hat{\sigma}_a: \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C \left( \beta = \frac{\pi}{6} \right) \quad \hat{\sigma}_b: \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D \left( \beta = \frac{5\pi}{6} \right) \quad \hat{\sigma}_c: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = F \left( \beta = \frac{11\pi}{6} \right) \end{aligned} \quad (4-19)$$

我们可以直接验证这些矩阵和相应的对称操作按同样的方式相乘. 由矩阵相乘可得到表 4-2, 它和表 4-1 的结构完全相同.

表 4-2 形成  $C_{3v}$  的一个表示的矩阵的乘法表

	$I$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$I$	$I$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$A$	$A$	$B$	$I$	$F$	$C$	$D$
$B$	$B$	$I$	$A$	$D$	$F$	$C$
$C$	$C$	$D$	$F$	$I$	$A$	$B$
$D$	$D$	$F$	$C$	$B$	$I$	$A$
$F$	$F$	$C$	$D$	$A$	$B$	$I$

正如即将看到的, (4-19)的矩阵不是唯一的与  $C_{3v}$  群对称操作相应的矩阵. 如果任何非零方阵的集合的乘法关系和给定群的乘法关系相同, 则说这个矩阵的集合形成此群的一个表示, 称矩阵的阶为表示的维数. 为形成一个表示, 矩阵和群元素之间不必是一一对应, 一个给定的矩阵可和一个以上的群元素相对应. 如果是一一对应的, 则这些矩阵即形成与点群同构的群, 从而也形成点群的一个表示.

##### 2) 等价表示与不等价表示

我们会看到  $C_{3v}$ , 不是只有一个表示. 从(4-19)的六个矩阵出发, 我们可以得到无限多个三维表示. 其办法如下; 我们建造矩阵  $P^{-1}IP, P^{-1}AP, P^{-1}BP, P^{-1}CP, P^{-1}DP, P^{-1}FP$  (4-20) 其中  $P$  是任意非奇异三阶方阵, 很容易证明, (4-20)的矩阵也是  $C_{3v}$  的一个表示. 例如, 我们已知  $AC=F$  (表 4-2), 对(4-20)的对应矩阵乘积, 我们有

$$(P^{-1}AP)(P^{-1}CP) = P^{-1}A(PP^{-1})CP = P^{-1}ACP = P^{-1}FP$$

对其它矩阵乘积可同样论证. 刚才证明(4-20)的矩阵乘法和(4-19)的相应矩阵乘法一样, 从而证明了(4-20)也是  $C_{3v}$  群的一个表示. 如果两个表示的矩阵以同一相似变换关联, 就称这两个表示是等价的. 表示(4-19)和(4-20)就是等价的, 显然. 等价表示的维数相同.

### 3)可约表示与不可约表示

除了与(4-19)等价的无限多个表示而外,  $C_{3v}$  还有另一些表示. 为此我们引入子矩阵的概念, 矩阵能被分解为子矩阵, 在求一矩阵乘积时可将子矩阵视为矩阵元处理. 例如  $S$  和  $T$  都是三阶子阵, 我们可以把它们分割如下

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & \vdots & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & \vdots & s_{23} \\ \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ s_{31} & s_{32} & \vdots & s_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad T = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \vdots & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & \vdots & t_{23} \\ \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ t_{31} & t_{32} & \vdots & t_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-21)$$

其中子矩阵是  $S_{11} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix}$   $S_{21} = \begin{pmatrix} s_{13} \\ s_{23} \end{pmatrix}$   $S_{12} = (s_{31} \ s_{32})$   $S_{22} = (s_{33})$

对  $T$  的子矩阵有相似的定义. (当然, 还有分解这些矩阵的其它方法). 为了形成乘积  $ST$ , 可写为

$$ST = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}T_{11} + S_{12}T_{21} & S_{11}T_{12} + S_{12}T_{22} \\ S_{21}T_{11} + S_{22}T_{21} & S_{21}T_{12} + S_{22}T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-22)$$

将子矩阵明显地乘出并与用  $S$  和  $T$  直接相乘所得的结果进行比较即可证明(4-21); 留给读者作练习.

(4-19)的矩阵都是对角块形的, 如果把它们分解为形式如(4-21)那样的子矩阵, 则子矩阵  $S_{12}$  和  $S_{21}$  将是矩阵元为零的列矩阵和行矩阵, 这些块矩阵的任何两个的乘积将具有如下形式

$$ST = \begin{pmatrix} S_{11}T_{11} & 0 \\ 0 & S_{22}T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-23)$$

就乘积  $AC=F$  而言, 我们有  $AC = \begin{pmatrix} A_{11}C_{11} & 0 \\ 0 & A_{22}C_{22} \end{pmatrix} = F = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 \\ 0 & F_{22} \end{pmatrix}$

$$A_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad C_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad F_{11} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A_{22} = (1) \quad C_{22} = (1) \quad F_{22} = (1)$$

由于矩阵相等意味着对应的矩阵元相等, 相等矩阵必然意味着它们对应子矩阵相等, 由上式

$$A_{11}C_{11} = F_{11} \quad A_{22}C_{22} = F_{22}$$

同样的道理对于(4-19)任意两个矩阵的乘积也成立. 因此, (4-19)矩阵的对应块状于矩阵相乘以原来矩阵同样的方式. 于是, 我们找到  $C_{3v}$  两个新表示, 一个是二维的,

$$I_{11} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad B_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ C_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad D_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad F_{11} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-24)$$

另一个是一维表示,  $I_{22} = (1), A_{22} = (1), B_{22} = (1), C_{22} = (1), D_{22} = (1), F_{22} = (1)$  (4-25)

任何维数大于 1 的表示的所有矩阵都可以用相同的相似变换 (即用  $P^{-1}$  左乘和用  $P$  右乘,  $P$  为某一非奇异方阵) 转换为同样的对角块形式, 我们称这样的表示为可约表示, 所以, (4-19)表示是可约的, 与(4-19)等价的表示都是可约表示, 表示(4-25)是不可约的, 可以证明(4-24)也是不可约的.

很明显, 每一个群都有一个象(4-25)那样的不可约表示, 其中每一个群元素都对应一个一维单位矩阵; 这个不可约表示叫做全对称不可约表示.

在可约表示中, 某一个不可约表示可以出现几次, 例如, 在可约的四维表示中, 其中矩阵

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-26)$$

与群中每一个元素都对应，不可约的全对称表示出现 4 次。由形成对角块状矩阵的办法，我们可以将可约表示变成不可约表示出现一定次数的形式，不可约表示的矩阵作为子矩阵被包括在可约表示的对角方块矩阵之中，一个可约表示可以写成组成它的不可约表示的**直接和**，在点群的不可约表示的标准符号中  $C_{3v}$  之表示(4-25)叫  $A_1$ ，而表示(4-24)叫  $E$ 。如用  $\Gamma$  表示可约表示，则

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

其中符号  $\oplus$  表示直接和。令  $\Delta$  代表(4-26)可约表示，则  $\Delta = A_1 \oplus A_1 \oplus A_1 \oplus A_1$ ，或更紧凑地写为

$$\Delta = 4A_1$$

#### 4) 特征标

在许多问题中，用矩阵的**迹**（迹是矩阵的对角元素之和）所提供的信息就足够了，无须对表示的矩阵进行处理，如在某个表示中矩阵  $D(\hat{R})$  对应于对称操作  $\hat{R}$ ，则称  $D(\hat{R})$  的迹为该表示的  $\hat{R}$  的**特征标**。例如，在全对称表示(4-20)中， $C_{3v}$  的六个对称操作中的每一个操作的特征标都是 1。对于表示(4-19)中， $\hat{E}$  的特征标是 3， $\hat{C}_3$  和  $\hat{C}_3^{-1}$  的特征标是零，而三个反映的特征标都是 1。因为恒等操作  $\hat{E}$  总是以单位矩阵表示的，所以  $\hat{E}$  的特征标等于表示的维数。

## 4.6 群的不可约表示的性质

### 4.6.1 “广义正交定理”及其推论

在处理价键理论、分子光谱和分子力学问题时，群表示及其特征标的所有性质是重要的。这些性质可以从一个有关群的不可约表示矩阵元的基本定理得出。为了不加证明地叙述这个定理，必须引入某些符号。和以前一样，群的阶用  $h$  表示。第  $i$  个表示的维数用  $l_i$  表示，它是该表示中每个矩阵的阶，群中各种操作由共同的符号  $\hat{R}$  表示，第  $i$  个不可约表示中，与操作  $\hat{R}$  对应的矩阵第  $m$  行和第  $n$  列的元素表为  $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ ，最后，每逢包括虚数或复数时，等式左端的一个因子必须取复共轭。

广义正交定理可以表述如下：

$$\sum_{\hat{R}} [\Gamma_i(\hat{R})_{mn}] [\Gamma_j(\hat{R})_{mn}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (4-27)$$

这意味着在一组不可约表示矩阵中，任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元，它的行为和  $h$  维空间中向量分量相同，所有这些向量都相互正交，并且都归一化为它们的长度平方，即等于  $\frac{h}{l_i}$ 。假若我们把式(4-27)分成三个更简单的等式，每个都包含在(4-27)中，式(4-27)的解释会更加明确，为简单起见，我们将略去复共轭的明显符号，但应该记住，当包含复数时应当保留。这三个较简单的等式如下：

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{mn} = 0 \quad \text{若 } i \neq j \quad (4-28)$$

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_i(\hat{R})_{m'n} = 0 \quad \text{若 } m \neq m' \text{ 或 } n \neq n' \text{ 或同时 } m \neq m', n \neq n' \quad (4-29)$$

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} = \frac{h}{l_i} \quad (4-30)$$

因此，选自不同表示矩阵的不同向量，它们是正交的[式(4-28)]。若向量选自同一表示，但来源于不同组的矩阵元，则它们是正交的[式(4-29)]。最后，式(4-30)表示任一这种向量的长度平方等于  $\frac{h}{l_i}$  这一事实，

现在我们要讨论有关不可约表示和它们的特征标的五个重要规则.

(1)群的不可约表示的维数平方和等于群的阶, 即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \quad (4-31)$$

证明: 完整的证明是十分冗长的, 所以不准备给出. 然而, 容易证明  $\sum_i l_i^2 \leq h$ . 在  $l$  阶矩阵中有  $l^2$  个元素. 因而每个不可约表示  $\Gamma_i$  给出  $l_i^2$  个  $h$  维向量, 广义正交定理要求这一组  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots$  个向量必须相互正交. 因为不可能有多于  $h$  个正交的  $h$  维向量,  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots$  之和不可能超过  $h$ . 从而证明了规则(4-31). 因为对第  $i$  个不可约表示,  $\hat{E}$  的特征标  $\chi_i(\hat{E})$  等于该表示的阶, 我们也可以把这一规则写为

$$\sum_i [\chi_i(\hat{E})]^2 = h \quad (4-32)$$

(2)不可约表示的特征标平方和等于  $h$ , 即

$$\sum_i [\chi_i(\hat{R})]^2 = h \quad (4-33)$$

证明, 由式(4-27)我们可以写

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'} = \frac{h}{l_i} \delta_{mm'}$$

左边对  $m$  和  $m'$  求和, 就得到  $\sum_{m'} \sum_m \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'} = \sum_{\hat{R}} [\sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mm}] [\sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'}] = \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} [\chi_i(\hat{R})]^2$

而右边对  $m$  和  $m'$  求和, 我们得到  $\frac{h}{l_i} \sum_{m'} \sum_m \delta_{mm'} = \frac{h}{l_i} l_i = h$

于是证明了等式(4-33).

(3)由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量正交, 即

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = 0 \quad \text{当 } i \neq j \quad (4-34)$$

证明: 令(4-28)中  $m=n$  我们得到

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_j(\hat{R})_{mm} = 0 \quad \text{若 } i \neq j$$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} [\sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mm}] [\sum_{m'} \Gamma_j(\hat{R})_{mm}] = \sum_m [\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_j(\hat{R})_{mm}] = 0$$

(4)在一个给定表示中(可约或不可约)所有属于同一类操作矩阵的特征标相等.

证明: 首先, 虽然  $AB$  和  $BA$  两个矩阵积不相等, 正如我们现在要证明的, 它们的迹是相同的.

$$\begin{aligned} \chi_{AB} = T_r(AB) &= \sum_j (AB)_{jj} = \sum_j \sum_k A_{jk} B_{kj} \\ \chi_{BA} = T_r(BA) &= \sum_k (BA)_{kk} = \sum_k \sum_j B_{kj} A_{jk} = \sum_j \sum_k A_{jk} B_{kj} = \chi_{AB} \end{aligned}$$

其次, 共轭矩阵具有相等的特征标.

由上面的证明可知, 若  $B = X^{-1}AX$  则  $T_r(B) = T_r(X^{-1}AX) = T_r(X^{-1}XA) = T_r(A)$

因为同类元素全都相互共轭, 在任何表示中同类元素对应的全部矩阵必须共轭, 因而特征标相等.

(5)群的不可约表示的数目等于群中类的数目

证明: 和规则 1 一样, 不准备给出完整的证明, 然而, 我们容易证明, 类的数目确定了不可约表示数目的上限, 我们可以把方程(4-33)和(4-34)结合成一个方程, 即

$$\sum_R \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij} \quad (4-35)$$

若现在我们用  $g_m$  表示在第  $m$  个类中的元素数目, 用  $g_n$  表示在第  $n$  个类中的元素数目, 如此等等, 若总共有

$$k \text{ 个类, 式(4-35)可以写成 } \sum_{p=1}^k \chi_i(\hat{R}_p)\chi_j(\hat{R}_p)g_p = h\delta_{ij} \quad (4-36)$$

此处  $\hat{R}_p$  对应第  $p$  个类的任一操作. 等式(4-36)意味着, 每个表示  $\Gamma_i$  中的  $k$  个量  $\chi_i(\hat{R}_p)$  和  $k$  维向量的分量为相似, 并且这  $k$  个向量相互正交. 因为只有  $k$  个  $k$  维向量可以相互正交, 因此. 一个包含  $k$  类的群不可能有多于  $k$  个的不可约表示.

#### 4.6.2 群的特征标表

现在让我们考虑几种群的不可约表示, 看看如何应用这些规则.  $C_{2v}$  群由四个元素所组成, 并且每个元素自成一类, 因此对于这个群有四个不可约表示(规则 5). 但还要求这些不可约表示的维数平方和等于  $h$ (规则 1). 因此我们要寻找一组四个正整数  $l_1^2, l_2^2, l_3^2$  和  $l_4^2$ , 它们满足关系式

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$$

显然唯一解是  $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$

因此  $C_{2v}$  群有四个一维的不可约表示.

实际上, 我们可以在表示的向量性质和上面所得规则的基础上做出这四个不可约表示的特征标, 因为是一维, 这时它们就是表示本身, 四维空间中分量为 1 与单位矩阵  $E$  相对应的合适向量显然是

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\Gamma_1$	1	1	1	1

因为

$$\sum_R [\chi_i(\hat{R})]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

所以满足规则 2. 所有其他表示都必须如此,  $\sum_R [\chi_i(\hat{R})]^2 = 4$

这只有每个  $\chi_i(\hat{R}) = \pm 1$  时才成立. 此外, 为了保证每个其他表示都与  $\Gamma_1$  正交[规则 3 和式(4-34)], 必须有两个 +1 和两个 -1. 从而

$$(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) + (1)(1) = 0$$

因此, 我们得到

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	-1	1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1

所有这些表示也相互正交. 例如, 取  $\Gamma_2$  和  $\Gamma_2$ , 就有

$$(1)(1) + (-1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) = 0$$

等等. 因此它们就是  $C_{2v}$  群的四个不可约表示.

作为应用这些法则的另一个实例, 让我们考虑  $C_{3v}$  群. 这个群包含下列元素, 归类为

$$\hat{E} \quad 2\hat{C}_3 \quad 3\hat{\sigma}_v$$

由此我们立刻知道有三个不可约表示. 若我们用  $l_1, l_2$  和  $l_3$  表示它们的维数, 则有(规则 1)

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

满足这个要求的唯一的  $l_i$  值是 1, 1 和 2. 现在我们再一次看到, 对任何群总是如此, 应该有一个一维表示, 它的特征标全等于 1. 因而我们有

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1

注意[由式(4-35)] $1^2+2(1)^2+3(1)^2=6$

现在我们在六维空间中寻找与  $\Gamma_1$  正交的第二个向量，所有它的分量都等于 $\pm 1$ 。这个向量的分量必须由三个+1 和三个-1 所组成，因为  $\chi(\hat{E})$  必须永远是正的，并且同一类中所有元素必须具有同一特征标表示，唯一的可能性是

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1

第三个表示将是二维的。因而  $\chi_3(\hat{E})=2$ 。为了找出上， $\chi_3(\hat{C}_3)$  和  $\chi_3(\hat{\sigma}_v)$  的数值，我们应用正交关系[规则 3，式(4-31)]

$$\sum_R \chi_1(\hat{R})\chi_3(\hat{R})=[1][2]+2[1][\chi_3(\hat{C}_3)]+3[1][\chi_3(\hat{\sigma}_v)]=0$$

$$\sum_R \chi_2(\hat{R})\chi_3(\hat{R})=[1][2]+2[1][\chi_3(\hat{C}_3)]+3[-1][\chi_3(\hat{\sigma}_v)]=0$$

解出它们，得到

$$\begin{aligned} 2\chi_3(\hat{C}_3)+3\chi_3(\hat{\sigma}_v) &= -2 \\ -[2\chi_3(\hat{C}_3)-3\chi_3(\hat{\sigma}_v)] &= +2 \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} 6\chi_3(\hat{\sigma}_v) &= 0 \\ \chi_3(\hat{\sigma}_v) &= 0 \\ 2\chi_3(\hat{C}_3)+3(0) &= -2 \\ \chi_3(\hat{C}_3) &= -1 \end{aligned}$$

因此不可约表示特征标的完整集合是

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0

我们注意到，还有一种审查  $\Gamma_3$  正确性的方法，它所定义的向量长度平方应该等于  $h$ (规则 2)，我们看到确实如此

$$2^2+2(-1)^2+3(0)^2=6$$

群论和分子对称性的全部应用中,都要利用群的特征标表，一些群论和分子光谱方面的优秀著作中给出在实际分子中可能遇到的对称群的特征标表，如本书附录 1 所示。本节中，我们将解释表中各项的意义，并指出它们的来源，为此目的，我们将详细地研究一个典型的特征标表，即转抄在下面的群  $C_{3v}$  的特征标表。该表的四个区域用罗马数码标出，以便下面讨论时参考。

表 4-3  $C_{3v}$  群特征标表

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
II	I			III	IV

最上面一行是目录，在左上角的是群的熊夫里符号。其次，沿着表的主体最上面一行列出了归类的群元素。

区域 I 在表的区域 I 中是群的不可约表示的特征标。

区域 II 我们曾经用符号  $\Gamma_i$ ；按照完全任意的方式表示第  $i$  个表示或它的一组特征标。虽然这种用法在一些地方仍然可以遇到，并且在较老的文献中是很普遍的，现在更多的书籍和文章采用上列  $C_{3v}$  表中的那种符号，这种命名是由慕利肯提出的，通常称为慕利肯符号，它们的意义如下：

(1)所有的一维表示标记为  $A$  或  $B$ ；二维表示标记为  $E$ ；三维的标记为  $T$ (或有时用  $F$ )。

(2)对于绕主轴  $C_n$  转动  $\frac{2\pi}{n}$ , 对称的一维表示[对称意味着,  $\chi(\hat{C}_n)=1$ ]用  $A$  标记, 反对称的[ $\chi(\hat{C}_n)=-1$ ]用  $B$  标记.

(3)下标 1 和 2 通常附加到  $A$  或  $B$  上, 用来分别标志它们对于垂直于主轴的  $C_2$  轴的对称操作  $\hat{C}_2$ , 是对称的或是反对称的. 如果没有这种  $C_2$  轴时, 标志对于垂直对称面的反映  $\hat{\sigma}$  是对称的或是反对称的.

(4)一撇和两撇, “'” 和 “''”, 附加在所有字母上, 这时用来分别指出它们对于  $\hat{\sigma}_h$  是对称的和反对称的.

(5)在有反演中心的群中, 下标  $g$ (来自德文 *gerade*, 意思是偶数)附加到对于反演是对称的表示符号上, 下标  $u$  (来自德文 *ungerade*, 意思是非偶数)用于对反演是反对称的那些符号上.

(6)对于  $E$  和  $T$  的数字下标的用法也遵从某些规则, 但不作一些数学推导不容易准确地叙述它. 在这里我们把它看作足任意的标记就够了.

区域III和区域IV 在表的这一部分列出了群表示的基, 其具体意义见下节的讨论.

#### 4.6.3 可约表示的分解

我们以导出群的任意可约表示和不可约表示之间的关系来结束这一节. 根据群论对于分子问题的实际应用, 这一关系是极为最要的. 已经知道, 对于任意可约表示, 可能找到某个相似变换. 它把每个矩阵都约化成由沿对角线的一些方块所组成的矩阵, 每个方块都属于群的不可约表示. 我们还知道, 对于任何相似变换, 矩阵的特征标是不变的, 因此我们可以写

$$\chi(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \quad (4-37)$$

此处  $\chi(\hat{R})$  是与操作  $\hat{R}$  相对应的可约表示矩阵的特征标,  $a_j$  代表当可约表示完全被必要的相似变换约化时, 组成第  $j$  个不可约表示的方块沿对角线出现的次数. 现在我们可以不必担心, 为了求  $a_j$  数值, 如何找出完全约化可约表示所要求的矩阵时所遇到的困难问题. 只要按照下列方法使用所有表示的特征标就可以得到所要求的关系式. 我们用  $\chi_j(\hat{R})$  去乘式(4-37)的两边, 然后对两边所有操作求和, 即

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_j \sum_{\hat{R}} a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_j(\hat{R})$$

现在对  $j$  求和中的每一项, 从式(4-35)得到  $\sum_{\hat{R}} a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = a_j \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = a_j h \delta_{ij}$

因为特征标  $\chi_j(\hat{R})$  和  $\chi_i(\hat{R})$  的集合定义了正交向量, 它们的长度平方等于  $h$ . 因此

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = \sum_j a_j h \delta_{ij} = a_i h$$

把它重新排列写成

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) \quad (4-38)$$

因此只要我们知道每个表示的特征标, 就易于决定第  $i$  个不可约表示在可约表示中出现的次数.

我们举一个例子. 对于  $C_{3v}$  群, 下面给出不可约表示  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  和  $\Gamma_3$  的特征标和两个可约表示  $\Gamma_a$  和  $\Gamma_b$  的特征标:

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1
$\Gamma_b$	7	1	-3

用式(4-38), 对于  $\Gamma_a$  我们求出



$$a_1 = \frac{1}{6}[1(1)(5)+2(1)(2)+3(1)(-1)]=1$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1(1)(5)+2(1)(2)+3(-1)(-1)]=2$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1(2)(5)+2(-1)(2)+3(0)(-1)]=1$$

而对于  $\Gamma_b$

$$a_1 = \frac{1}{6}[1(1)(7)+2(1)(1)+3(1)(-3)]=0$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1(1)(7)+2(1)(1)+3(-1)(-3)]=3$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1(2)(7)+2(-1)(1)+3(0)(-3)]=2$$

将发现上面得到的结果理所当然地满足(4-37)式. 对于  $\Gamma_a$  我们有

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1

而对于  $\Gamma_b$

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_b$	7	1	-3

实际上, 在简单的情况下, 利用式(4-37) 一个可约表示往往很快地被约化, 即寻求特征标的一些行, 这些行加起来得出每一列中的正确总数. 对于比较复杂的情况, 一般最好利用(4-38), 而这时式(4-37)对结果提供一个有用的核对.

## 4.7 基 函 数

本节介绍基函数的含义及群的不可约表示基函数的构成方法.

### 4.7.1 基函数

可以证明:  $n$  个线性无关的函数的任一集合, 其中每个函数在一个群的对称算符作用下变换为相互之间的线性组合, 则这一函数集合构成该群的  $n$  维表示的基. 表示的矩阵是由描写对称算符对基函数作用的系数组成.

一般地说, 任意一组代数函数或向量都可用作群表示的基, 为了用它们作为基, 把每一个函数看作一个向量的分量, 然后确定使向量如何变换的每个对称操作所对应的矩阵, 自然, 所得到的矩阵构成群的一个表示, 前面我们已经把坐标  $x$ ,  $y$  和  $z$  用作  $C_{3v}$  群表示的基(4.5 节). 在目前情况下, 容易看出对于三个类

的每一个，其中一个操作的矩阵为

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & 2\hat{C}_3 & 3\hat{\sigma}_v \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

可以看到的第一件事，是矩阵不使  $z$  和  $x$  或  $y$  混合，即  $z'$  永远只是  $z$  的函数，因此  $z$  本身构成群的一个独立表示的基。另一方面， $C_3$  使  $x$  和  $y$  混合给出  $x'$  和  $y'$ ，因而  $x$  和  $y$  共同构成一个表示的基。这等于说三个矩阵按照同一方式划分成方块因子，即成为下列子矩阵：

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{\sigma}_v \\ \Gamma_{x,y} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \Gamma_z & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

我们看到， $\Gamma_z$  是  $A_1$  不可约表示，这意味着，坐标  $z$  构成  $A_1$  表示的一个基，或者也可以这样说，“ $z$  象  $A_1$  那样（或按照  $A_1$ ）变换”，假若研究一下  $\Gamma_{x,y}$  的特征标，我们发现它们属于  $E$  表示 ( $2\cos\frac{2\pi}{3}=-1$ )，因而坐标  $x$  和  $y$  合在一起象  $E$  表示一样变换。或按照  $E$  表示变换。理解下面这一点是很重要的：在这一关系中  $x$  和  $y$  是不能分开的，因为由它们作为基形成的表示是不可约的，

在  $C_{3v}$  群特征表区域III中转动  $R_x$ ， $R_y$ ， $R_z$  作为群表示的基，它们分别表示绕其下标所指定的轴的转动，彻底处理如何决定转动变换的性质是复杂的，这里，我们可以按照半图解的方法得到解答，即用一个绕轴的弯曲箭头表示一转动，例如一个围绕  $z$  轴的箭头在  $\hat{E}$  作用下不变，在  $\hat{C}_3$  作用下不变，而被  $\hat{\sigma}_v$  变成相反方向。于是，它是特征标为 1, 1, -1 的表示的基，因而我们看到  $R_z$  象  $A_2$  一样变换。

在  $C_{3v}$  群特征标表的区域IV中，按照变换性质列出了坐标的平方与二次乘积，除了由于代数计算的工作量的增加以外，用与  $x$ ， $y$  和  $z$  相同的方法容易未出它们的变换性质，例如  $xz$  和  $yz$  这一对函数必须具有和一对  $x$ ， $y$  相同的变换性质，因为在群  $C_{3v}$  中所有对称操作作用下  $z$  不变。因此( $xz$ ， $yz$ )就是对应于  $E$  表示的基。

#### 4.7.2 对称性匹配的线性组合(SALC)投影算子法

几乎在化学工作者利用对称性条件借以了解化学键和分子力学的所有方法中，存在一个共同的问题。这个问题是从一个或几个正交函数的集合出发，经过适当的线性组合，使之构成分子对称群不可约表示的基。我们所需要的这种函数称为对称性匹配的线性组合(SALC)或称为群轨道，本节目的是来解释和叙述用一般方式（投影算符法）构成这种线性组合的方法。

##### 以不可约表示的特征标定义的投影算符 $\hat{P}^j$

我们取出正交函数集合中的一个函数  $f$ ，以群的对称操作算符  $\hat{R}$  作用之，再乘以第  $j$  个不可约表示中童之特征标的复共轭，最后对此点群的算符求和；结果就是按第  $j$  个不可约表示变换的函数  $g$

$$g = \frac{l_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R} f \quad (4-39)$$

为方便起见，一般是在(4-39)中加上一个因子  $\frac{l_j}{h}$ ，其中  $h$  是群的阶， $l_j$  是第  $j$  个不可约表示的维数。这个方法可用于从可约表示的基函数集合以形成不可约表示的基函数集合。由 (4-39) 得到的属同一不可约表示的对称匹配函数一般不是正交的。我们称  $\hat{P}^j = \frac{l_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R}$  为不可约表示  $\Gamma_j$  的投影算符。

现在我们举例说明(4-39)式的应用，试图将环丙烯基  $C_3H_3$  中三个碳原子的  $p_\pi$  轨道造成相应的群轨道。

环丙烯基团  $C_3H_3$  属于点群  $D_{3h}$ ，我们选用它的子群  $C_3$  群来讨论碳原子的  $p_\pi$  轨道怎样组合成具有  $p$  分子轨道所需对称性的线性组合。 $C_3$  群的特征标表如下表所示：

$$\begin{array}{cccc} C_3 & \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\ A & 1 & 1 & 1 \\ E & \begin{Bmatrix} E_1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ E_2 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix} \end{array}$$

$$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$$

三个  $p_\pi$  轨道  $f_1, f_2, f_3$  作为一个可约表示的基

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\ 3 & 0 & 0 \end{array}$$

把这个可约表示约化成它的不可约组分  $A+E_1+E_2$ 。原子轨道  $f_1$  在  $C_3$  群群元素作用下的变换性质为

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\ f_1 & f_1 & f_2 \end{array}$$

对于  $f_1$  应用投影算符  $\hat{P}^A$ （忽略常数因子）得

$$\hat{P}^A f_1 \sim \sum_R \chi^A(\hat{R}) \hat{R} f_1 = (1) \hat{E} f_1 + (1) \hat{C}_3 f_1 + (1) \hat{C}_3^2 f_1 = f_1 + f_2 + f_3$$

归一化  $\int (f_1 + f_2 + f_3)(f_1 + f_2 + f_3) d\tau = \int (f_1^2 + f_1 f_2 + f_1 f_3 + f_2 f_1 + f_2^2 + f_2 f_3 + f_3 f_1 + f_3 f_2 + f_3^2) d\tau = 1 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1 = 3$

显然把  $(f_1 + f_2 + f_3)$  乘以  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ，就归一化。因此  $A$  的最后结果是

$$\Phi^A = \frac{1}{\sqrt{3}}(f_1 + f_2 + f_3)$$

同理对于  $E_1, E_2$  表示可以得到  $\hat{P}^{E_1} f_1 \sim \sum_R \chi^{E_1}(\hat{R}) \hat{R} f_1 = 1 \times f_1 + \varepsilon \times f_2 + \varepsilon^* \times f_3 = f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3$

$$\hat{P}^{E_2} f_1 \sim \sum_R \chi^{E_2}(\hat{R}) \hat{R} f_1 = 1 \times f_1 + \varepsilon^* \times f_2 + \varepsilon \times f_3 = f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3$$

为了将  $E$  表示的如上两个群轨道变成实系数，注意到这两组系数互为复数共轭的事实，这一改变可以很简单地完成。若我们把它们逐项相加，每对虚数组分都被消去，留下带有实系数的群轨道，若一组从另一组逐项减去，将得到一组纯虚系数，公因子  $i$  消去后，留下另外一组实系数，实际做出来，即

$$\text{第一, } (f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) + (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3) = 2f_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*) f_2 + (\varepsilon + \varepsilon^*) f_3$$

$$\text{因为 } \varepsilon + \varepsilon^* = \exp(2\pi i/3) + \exp(-2\pi i/3) = 2\cos\frac{2\pi}{3} = -1$$

$$\Phi^E \sim (f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) + (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3) = 2f_1 - f_2 - f_3$$

$$\text{归一化后得 } \Phi^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_1 - f_2 - f_3)$$

$$\text{第二, } \frac{1}{i}[(f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) - (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3)] = \sqrt{3}(f_2 - f_3)$$

$$\text{归一化后得 } \Phi^{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_2 - f_3)$$

这样，从  $C_3H_3$  碳原子  $p_\pi$  轨道  $(f_1, f_2, f_3)$  出发，应用投影算符方法我们得到了具有相应对称性的群轨道  $\Phi^A, \Phi^E, \Phi^{E'}$ 。以后可以看到它们就是 HMO 理论中  $C_3H_3$  的分子轨道。

## 4.8 群论和量子力学

在介绍了群论数学之后，现在将它用于分子的量子力学。

### 4.8.1 本征函数是不可约表示的基

对于任意物理体系的 Schrödinger 方程  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (4-40)

$\hat{H}$  为体系的 Hamilton 算符。它的得到是通过写出体系的经典能量的表示式（体系势能和动能之和），然后按照波动力学的假定，用相应的微分算符来代替动量各项。设  $\hat{R}$  为体系中引起同类粒子交换的对称操作，例如，对于氦来说， $\hat{R}$  可以是交换两个电子的变换，对于  $\text{H}_2\text{O}$  来说， $\hat{R}$  可以是交换两个氢原子的变换。我们以对称操作作用于体系的 Hamilton 算符。一个对称操作使两个或更多同类粒子交换，把体系变到等价构型，按定义，它在物理上不能和原始的构型相区别，因而，在完成对称操作前后，体系的能量显然必须相同，体系的 Hamilton 量必须不变。于是，我们说任意对称操作和 Hamilton 算符可交换，可写为

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \quad (4-41)$$

由于体系 Hamilton 的对称性，可以证明，一个分子的本征函数是该分子所属对称群不可约表示的基。这个定理是沟通群论和量子力学的桥梁。

让我们先讨论非简并本征值的简单情况。用对称操作  $\hat{R}$  作用分子波动方程的两边，那么由式(4-40)有

$$\hat{R}\hat{H}\psi_i = E_i\hat{R}\psi_i \quad (4-42)$$

利用式(4-41)

$$\hat{H}\hat{R}\psi_i = E_i\hat{R}\psi_i \quad (4-43)$$

即函数  $\hat{R}\psi_i$  是 Schrödinger 方程的解，其本征值为  $E_i$ 。因为  $E_i$  是非简并的本征值，则  $\psi_i$  或  $\psi_i$  的常数倍是满足(4-43)的唯一本征函数，故在这种情况下  $\hat{R}\psi_i = c\psi_i$  成立；为了使  $\hat{R}\psi_i$  归一化，须  $c = \pm 1$ ，即  $\hat{R}\psi_i = (\pm 1)\psi_i$ ，因此，把群中每一个操作应用于属于非简并本征值的本征函数  $\psi_i$ ，生成了一个群的表示，其中每个矩阵  $\Gamma_i(\hat{R})$  都等于  $\pm 1$ 。因为表示是一维的。它们显然是不可约的。

若  $E_i$  是  $k$  重简并的本征函数是  $\{\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}\}$  则与式(4-43)相似，对称操作  $\hat{R}$  对波动方程作用后，应写为

$$\hat{H}\hat{R}\psi_{il} = E_i\hat{R}\psi_{il} \quad (4-44)$$

但此处  $\hat{R}\psi_{il}$  一般是  $\psi_{il}$  的线性组合，即

$$\hat{R}\psi_{il} = \sum_{j=1}^k r_{ji}\psi_{ij} \quad (4-45)$$

由系数  $r_{ji}$  组成矩阵  $R$ ，同样对于另一对称操作  $\hat{S}$  作用于  $\{\psi_{il}\}$ ，生成矩阵  $S$ 。因为  $\hat{R}$  和  $\hat{S}$  是对称群的群元素，必定有一个元素  $\hat{T} = \hat{S}\hat{R}$ ，它作用于  $\{\psi_{il}\}$  可以得到矩阵  $T$ ，可以证明矩阵  $T = SR$ （证明从略）。即，由  $\hat{R}\psi_{il}$  等的展开系数所得的矩阵，形成分子 Hamilton 算符不变的对称群的表示，因为对称操作  $\hat{R}$  和  $\hat{S}$  等作用于本征函数集  $\{\psi_{il}\} = \{\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}\}$  而产生群表示，故称此本征函数集形成群表示的基，表示的维数等于对应的本征值的简并度，而且，这个表示是不可约的。假若它是可约的，我们可以把  $k$  个本征函数  $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}$ （或它们的  $k$  个线性组合）分成一些子集合，对称操作只能把子集合的一个成员变为该子集合固有成员的线性组合，于是，一个子集合的波函数本征值可以不同于另一个子集合的波函数本征值，但这和我们的初始假设——所有的  $\psi_{il}$  必须有相同本征值——相矛盾，因此，一般说来，总是可以认为，具有同一本征值的本征函数集合，形成使 Hamilton 算符不变的对称群的不可约表示的基。

### 4.8.2 能级的简并度等于不可约表示的维数

如上见解给原子、分子体系的本征函数以严格限制，首先，一能级之简并度等于其本征函数所属不可约表示的维数。从而不用解 Schrödinger 方程，我们只要考察分子点群的特征标表即可简单地得到可能的简并度—— $A$  和  $B$  能级是非简并的； $E$  能级是二重简并的； $T$  能级是三重简并的。例如  $\text{H}_2\text{O}$  分子属于  $C_{2v}$  点群，考察  $C_{2v}$  群的特征标表，一我们看出所有不可约表示都是一维的；因此， $\text{H}_2\text{O}$  分子的每一振动能级和每一个

电子能级都是非简并的，其次，可能的本征函数都必然形成对称群的某种不可约表示的基。在群的操作下，这些可能的本征函数必然以完全一定的方式发生变换。故在很大程度上也可确定它们的形式。例如，假如所讨论的体系具有  $C_{3v}$  群对称性，则体系本征函数应是如下的类型。从  $C_{3v}$  群特征标表可知，若有一形成表示  $A_1$  的基的本征函数，这些本征函数应是非简并的，而且受到任何  $C_{3v}$  群元素的操作，应保持不变。若再有另一形成表示  $A_2$  的基的本征函数，它们在  $\hat{C}_3$ ， $\hat{C}_3^2$  操作下仍保持不变，但是在  $\hat{\sigma}_v^{(1)}$ ， $\hat{\sigma}_v^{(2)}$ ， $\hat{\sigma}_v^{(3)}$  操作下将改变符号，最后，如果有一个二重简并本征函数集合，则两个具有同一本征值的本征函数性质是由不可约表示  $E$  的矩阵和方程(4-45)决定的，其它类型的本征函数都是不可能的。例如，不应有三重简并本征值，也不应有在  $\hat{C}_3$  或  $\hat{C}_3^2$  操作下而改变符号的非简并本征函数。

## 4.9 群论在化学键和分子力学中的应用

群论在杂化轨道理论、分子轨道理论和分子振动分析中有极重要的应用，这些课题包括在本书以后的章节中。这里以三个例子说明上述三个方面的应用。

### 4.9.1 亲化轨道( $D_{3h}$ 对称性)

在讨论碳原子的化合价时，我们知道由 4 个原子轨道  $\psi_{2s}$ ， $\psi_{2p_x}$ ， $\psi_{2p_y}$ ， $\psi_{2p_z}$  可能建立四个等价的杂化轨道，这些等价轨道在正四面体的顶角方向上有最大值，同样，我们可知由轨道  $\psi_{2s}$ ， $\psi_{2p_x}$ ， $\psi_{2p_y}$  可在  $xy$  平面上形成三个等价轨道，互相以  $120^\circ$  角分开，现在我们要来研究由  $s$ ， $p$  和  $d$  原子轨道的任何组合形成的可能等价轨道集合，即可以由某些或全部原子轨道  $s$ ， $p_x$ ， $p_y$ ， $p_z$ ， $d_{z^2}$ ， $d_{xz}$ ， $d_{yz}$ ， $d_{xy}$ ， $d_{x^2-y^2}$  的任何组合组成。由群论极易求得这些等价轨道集合。这些轨道的任何集合都有其特征对称性，此等价轨道集合一般形成的是群的可约表示的基，但它们可利用群的特征标表，表示为群的不可约表示。原子的  $s$ ， $p$  和  $d$  轨道也可形成群表示，由等价轨道集合组成的可约表示和原子轨道的不可约表示进行比较，可以确定哪种原子轨道组合能导出所需要的对称价轨道集合。可通过一例，对比一般程序进行适当的说明，我们将讨论三个按  $120^\circ$  角分开的等价共面键形成的可能性。

此价轨道集合具有  $D_{3h}$  对称性，此群的特征标表列出如下，

表 4-4  $D_{3h}$  群特征标表

$D_{3h}$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{C}_3$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{C}_2$	$3\hat{\sigma}_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$1, x^2+y^2, z^2$	$s, d_{z^2}$
$A'_2$	1	1	1	1	-1	-1		
$A''_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$A''_2$	1	-1	1	-1	-1	1	$z$	$p_z$
$E'$	2	2	-1	-1	0	0	$(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$	$(p_x, p_y)$ $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$
$E''$	2	-2	1	-1	0	0	$(xz, yz)$	$(d_{xz}, d_{yz})$
$\sigma$	3	3	0	0	1	1		

表 4-4 中也包括坐标变换的性质和相应的坐标组合。原子轨道是  $r$  的函数乘以写成下标形式的函数。因此，这些轨道可按它们的下标的同样方式在群的操作下发生变换。故原子轨道形成群表示的基，如表所示。现在需要探讨等价轨道集合的变换性质，它们的图式如图 4.27 所示。此轨道集合以  $\sigma$  表示，应用操作  $\hat{E}$  使三个轨道保持不变，其表示的特征标等于 3。操作  $\hat{\sigma}_h$ ，在  $xy$  平面上的反映同样使轨道保持不变，则此操作

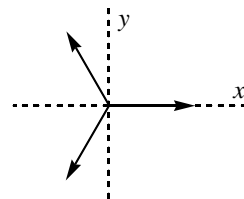


图 4.27 具有  $D_{3h}$  对称性的价轨道

的特征标也等于 3. 操作  $\hat{C}_3$ , 绕  $z$  轴  $120^\circ$ , 将 3 个等价轨道相互交换, 因此特征标等于零. 操作  $\hat{S}_3$ , 旋转  $120^\circ$ , 随之在  $xy$  平面上发生反映, 其特征标也等于零. 操作  $\hat{C}_2$ , 绕轴 (可取  $x$  轴) 旋转  $180^\circ$ , 交换轨道 2 和 3 并使轨道 1 保持不变, 因此其特征标等于 1. 同样操作  $\hat{\sigma}_v$ , 可认为它是在  $xz$  平面上的反映, 可知其特征标等于 1. 表示  $\sigma$  的特征标列于表 4-4 表内. 由视察法, 或利用方程(4-38)可知, 此表示可以分解为不可约表示之和

$$\sigma = A'_1 + E'$$

由  $D_{3h}$  特征标表 4-4 可以看出, 价轨道  $\sigma$  的集合可由如下形式的任何组合组成

$$\sigma = s + p_x + p_y; \quad \sigma = d_{z^2} + p_x + p_y; \quad \sigma = s + d_{xy} + d_{x^2-y^2}; \quad \sigma = d_{z^2} + d_{xy} + d_{x^2-y^2}$$

即, 由任何电子组态  $sp^2$ ,  $sd^2$ ,  $dp^2$ ,  $d^3$  可形成三个等价轨道集合.

#### 4.9.2 休克尔 (Huckel) 分子轨道(HMO)理论 苯分子

苯分子具有  $D_{6h}$  对称性, 在讨论它的大  $\pi$  键性质时, 我们可以忽略分子平面内的对称元素, 而用  $D_{6h}$  子群  $C_6$  群作进一步讨论,  $C_6$  群的特征标表如表 4-5 所示. 当六个  $p_\pi$  轨道的集合作为群  $C_6$  表示的基时, 变换性质如表 4-6 所示, 可约表示  $\Gamma_\pi$  列入表 4-5 中. 这是不难看到的, 首先注意到,  $\chi(\hat{E})=6$  而其他特征标都是零, 理由是操作  $\hat{E}$  使每个  $f_i$  变为其自身、而每个转动操作必定使每个  $f_i$  移到其他位置 (如表 4-6 所示). 显然, 对于任何  $n$  元环在纯转动群  $C_n$  中都会得到这类结果. 其次注意到, 要将不可约表示的特征标相加以得到对操作  $\hat{E}$  为  $\chi_\pi=6$  而对  $\hat{E}$  以外的每个操作为  $\chi_\pi=0$  的唯一方法是将特征标表的纵行求和, (注意  $\varepsilon + \varepsilon^* = 1$ ). 因此,

$$\Gamma_\pi = A + B + E_1 + E_2$$

其实, 上面苯分子所得的结果是  $C_n$  群的一个通性, 即在具有转动对称性  $C_n$  的环状(CH) $_n$  分子中总有  $n$  个  $\pi$  分子轨道, 它们分别属于  $C_n$  群的各个不可约表示.

表 4-5  $C_6$  群特征标表

$C_6$	$\hat{E}$	$\hat{C}_6$	$\hat{C}_3=\hat{C}_6^2$	$\hat{C}_2=\hat{C}_6^3$	$\hat{C}_3^2=\hat{C}_6^4$	$\hat{C}_6^5$
$A$	1	1	1	1	1	1
$B$	1	-1	1	-1	1	-1
$E_1$	1	$\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$\varepsilon^*$
	1	$\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$\varepsilon$
$E_2$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$
$\Gamma_\pi$	6	0	0	0	0	0

$$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$$

表 4-6 原子轨道  $f_i$  变换行为

$\phi$	$\hat{E}$	$\hat{C}_6\phi$	$\hat{C}_3\phi$	$\hat{C}_2\phi$	$\hat{C}_3^2\phi$	$\hat{C}_6^5\phi$
$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$f_6$
$f_2$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$f_6$	$f_1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

现在, 我们应用投影算子法, 从苯的六个  $p_\pi$  轨道出发, 线性组合成分子轨道(LCAO-MO). 类似于  $C_3H_3$  处理(4.7 节). 考虑任何  $C_6$  群表示的投影算符作用于原子轨道  $f_1$  (碳原子 1 上的  $p_\pi$  轨道) 的结果.

$$\begin{aligned} \hat{P}f_1 &= \chi(\hat{E})\hat{E}f_1 + \chi(\hat{C}_6)\hat{C}_6f_1 + \chi(\hat{C}_6^2)\hat{C}_6^2f_1 + \chi(\hat{C}_6^3)\hat{C}_6^3f_1 + \chi(\hat{C}_6^4)\hat{C}_6^4f_1 + \chi(\hat{C}_6^5)\hat{C}_6^5f_1 \\ &= \chi(\hat{E})f_1 + \chi(\hat{C}_6)f_2 + \chi(\hat{C}_6^2)f_3 + \chi(\hat{C}_6^3)f_4 + \chi(\hat{C}_6^4)f_5 + \chi(\hat{C}_6^5)f_6 \quad (\text{参看表 4-6}) \end{aligned}$$

下一步就是按数目次序列出的六个  $f_i$ , 每一个乘以六个操作之一的特征标. 因此, 群的各组特征标就是 LCAO-MO 的系数. 这显然是一个普遍性的论证, 适用于所有环状(CH) $_n$  的体系. 所以,

$$A: \phi_1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6$$

$$B: \phi_2 = f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6$$

$$E_1: \phi_3 = f_1 + \varepsilon f_2 - \varepsilon^* f_3 - f_4 - \varepsilon f_5 + \varepsilon^* f_6 \quad \phi_4 = f_1 + \varepsilon^* f_2 - \varepsilon f_3 - f_4 - \varepsilon^* f_5 + \varepsilon f_6$$

$$E_2: \phi_5=f_1-\varepsilon^*f_2-\varepsilon f_3+f_4-\varepsilon^*f_5-\varepsilon f_6 \quad \phi_6=f_1-\varepsilon f_2-\varepsilon^*f_3+f_4-\varepsilon f_5-\varepsilon^*f_6$$

从实用的观点看, 在这种 LCAO-MO 中有两个缺点, 首先, 它们含有虚系数. 其次, 它们没有归一化为 1. 正如 4.7 节所解释过的, 采用下列方法很容易将每对属于  $E$  型表示的群轨道(SALC)对转化成新的, 具有实系数的线性组合: (1)把它们相加; (2)把它们相减后除以  $i$ . 然后将这些群轨道归一化, 得到分子轨道波函数的最后表示式

$$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{6}}(f_1+f_2+f_3+f_4+f_5+f_6)$$

$$\psi(B)=\frac{1}{\sqrt{6}}(f_1-f_2+f_3-f_4+f_5-f_6)$$

$$\psi(E_1a)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1+f_2-f_3-2f_4-f_5+f_6)$$

$$\psi(E_1b)=\frac{1}{2}(f_2+f_3-f_5-f_6)$$

$$\psi(E_2a)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1-f_2-f_3+2f_4-f_5-f_6)$$

$$\psi(E_2b)=\frac{1}{2}(f_2-f_3+f_5-f_6)$$

利用休克尔近似和如上分子轨道表示式, 可以计算这些分子轨道能量. 对于  $\psi(A)$  得到

$$E_A=\int \psi(A) \hat{H} \psi(A) d\tau = \frac{1}{6}[6\alpha+12\beta]=\alpha+2\beta$$

$$E_B=\alpha-2\beta$$

$$E_{E_1a}=E_{E_1b}=\alpha+\beta$$

$$E_{E_2a}=E_{E_2b}=\alpha-\beta$$

取  $\alpha$  作为能量的零点,  $\beta$  作为能量的单位, 我们可以用能级图的形式来表示上述结果(图 4.28), 即

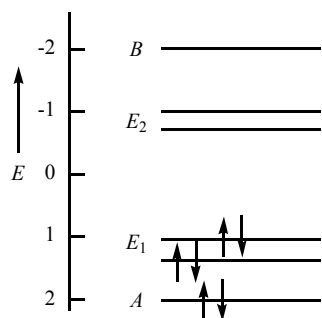


图 4.28 苯分子轨道能级图

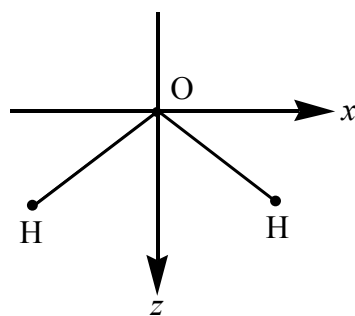


图 4.29 水分子的坐标轴

### 4.9.3 分子振动 $H_2O$ 分子

$H_2O$  分子如图 4.29 所示属于  $C_{2v}$  对称群, 其特征表如表 4-7 所示. 此表中包括由分子内原子可能运动产生的表示  $\Gamma_m$  的特征标, 此表示的特征标可按下述方法求得: 每一个原子可以在任意方向上运动, 因此, 我们可以认为, 向量  $x_i, y_i, z_i$  属于每一原子  $i$ , 这些向量代表此原子离开平衡位置的位移. 再来看这些向量在群的操作下是怎样变换的, 操作  $\hat{E}$  使每一向量保持不变, 故  $\chi(\hat{E})=9$ . 操作  $\hat{C}_2(z)$  交换氢原子, 故两个氢原子对  $\chi(\hat{C}_2)$  的贡献等于零. 氧原子在此操作下  $z \rightarrow z, y \rightarrow -y, x \rightarrow -x$ , 则  $\chi(\hat{C}_2)=-1$ .  $\hat{\sigma}_v'(yz)$  交换氢原子, 对于氧原子,  $z \rightarrow z, y \rightarrow y, x \rightarrow -x$ , 故  $\chi(\hat{\sigma}_v')=1$ . 对于每个原子的  $\hat{\sigma}_v(xz)$  操作,  $z \rightarrow z, y \rightarrow y, x \rightarrow -x$ , 则  $\chi(\hat{\sigma}_v)=3$ . 利用公式(4-38), 将可约表示分解为不可约表示, 得

$$\Gamma_m=3A_1+A_2+3B_1+2B_2$$

表 4-7  $C_{2v}$  群特征标表

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_x$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$ $R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$ $R_z$	$yz$
$\Gamma_m$	9	-1	3	1		

某些属于这些不可约表示的简正坐标代表平动和转动。因为代表平动的向量也按坐标  $x$ ,  $y$  和  $z$  同样方式发生变换，而代表转动的向量，其变换方式如表 4-7 中  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  所示，故以这两种运动为其基的表示，则为

$$\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

由  $\Gamma_m$  减去  $\Gamma_{t,r}$ ，得

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_1$$

是以振动为基的表示，因此， $H_2O$  分子有三个简正模型，有三个不同振动的频率，其中与这些频率相联系的两个简正坐标属于完全对称表示  $A_1$ ，另一个则属于  $B_1$ ，当交换氢原子位置时，此简正坐标改变符号。与这些简正坐标相联系的振动形式，如图 4.30 的图解说明。

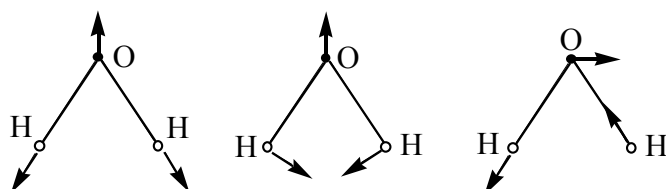


图 4.30  $H_2O$  分子的简正振动

## 4.10 直乘积表示、分支规则

### 4.10.1 直积表示

在化学键和分子力学理论中，常常碰到乘积波函数的处理问题，例如多粒子波函数、电子一振动耦合和量子力学积分等等问题。这样，从群论角度提出了如何处理乘积波函数所对应的群表示的问题。

考虑两组波函数，一组波函数

$$\{\psi_i \mid i=1, 2, \dots, m\} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_m \end{pmatrix}$$

是群  $G$  的  $\Gamma_A$  表示的基函数，另一组波函数

$$\{\phi_j \mid j=1, 2, \dots, n\} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_j \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix}$$

构成群  $G$  的  $\Gamma_B$  表示的基函数，乘积波函数  $\psi_i \phi_j$ ，的集合  $\{\psi_i \phi_j \mid i=1, 2, \dots, m, j=1, 2, \dots, n\}$  也是群  $G$  新的表示的基函数，这样一种表示称作直积表示，记作  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  直积表示往往是可约表示。知道了表示  $\Gamma_A$  和  $\Gamma_B$ ，如何求得直积表示  $\Gamma_A \times \Gamma_B$ ？可以证明：直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。即，

对某个群元素  $\hat{R}$

$$\chi_A(\hat{R})\chi_B(\hat{R}) = \chi_{A \times B}(\hat{R}) \quad (4-46)$$

这是一个极重要的定理。



表 4-8  $D_4$  群特征标表

$D_4$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{C}'_2$	$2\hat{C}''_2$
$A_1$	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	0	-2	0	0
$E \times B_2$	2	0	-2	0	0
$E \times E$	4	0	4	0	0

我们取  $D_4$  群为例，它的特征标表列于表 4-8。假如我们想寻找不可约表示  $E$  和  $B_2$  的直积表示  $E \times B_2$ ，应用如上定理和公式(4-46)，结果列于表 4-8 下部，它恰好是不可约表示  $E, E \times B_2 = E$ 。同样， $E \times E$  直积表示的特征标为{4 0 4 0 0}，很清楚，这是可约表示，借助于应用公式(4-38)，我们发现

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

表 4-9  $D_4$  群直乘积表

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$E$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$	$E$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$	$E$
$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

$D_4$  群的直乘积表列于表 4-9。注意表示  $A_1$  只出现在表的对角线上，这对所有群直积乘法表都是真实的。

#### 4.10.2 对称直积和反称直积

现在考虑两组函数  $\{\psi_i, i=1, 2, \dots, m\}$  和  $\{\phi_j, j=1, 2, \dots, m\}$  是全同的情况。乘积函数  $\{\psi_i \phi_j, i, j=1, 2, \dots, m\}$  的可约表示可以分解为两个较小维数的表示。一组是  $\psi_i \phi_j + \phi_j \psi_i$  型，另一组是  $\psi_i \phi_j - \phi_j \psi_i (i \neq j)$  型，第一组是对称乘积，因为交换电子坐标时，它不改变符号；第二组称为反对称直积，两电子坐标交换，它将改变符号。对称直积用符号  $[\chi^2](\hat{R})$  表示，而反对称直积记为  $\{\chi^2\}(\hat{R})$ 。容易证明：

$$[\chi^2](\hat{R}) = \frac{1}{2} [\chi(\hat{R})]^2 + \chi(\hat{R}^2) \quad (4-47)$$

$$\{\chi^2\}(\hat{R}) = \frac{1}{2} \{[\chi(\hat{R})]^2 - \chi(\hat{R}^2)\} \quad (4-48)$$

让我们讨论一个例子，考虑  $O$  群的  $T_2$  表示， $O$  群的特征标

表 4-10  $O$  群特征标表

$O$	$\hat{E}$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_2$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}'_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	-1	1	1	-1
$E$	2	0	2	-1	0
$T_1$	3	1	-1	0	-1
$T_2$	3	-1	-1	0	1
$[\chi(\hat{R})]^2$	9	1	1	0	1
$\chi(\hat{R}^2)$	3	-1	3	0	3

$[\chi^2](\hat{R})$	6	0	2	0	2
$\{\chi^2\}(\hat{R})$	3	1	-1	0	-1

表列于表 4-10.  $T_2$  特征标是

	$\hat{E}$	$\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_2'$
$T_2$	3	-1	-1	0	1

于是

$$[\chi(\hat{R})]^2 = \begin{matrix} & 9 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{matrix}$$

进一步,  $\hat{E}^2 = \hat{E}$ ,  $(\hat{C}_3^2) = \hat{C}_3^2$ ,  $\hat{C}_2^2 = \hat{E}$ ,  $\hat{C}_4^2 = \hat{C}_2$ ,  $\hat{C}_2'^2 = \hat{E}$  于是

$$\chi(\hat{R}^2) = \begin{matrix} & 3 & -1 & 3 & 0 & 3 \end{matrix}$$

利用对称直积和反称直积的公式(4-47), (4-48), 我们得到

$$\begin{aligned} [\chi^2](\hat{R}) &= \begin{matrix} & 6 & 0 & 2 & 0 & 2 \end{matrix} \\ \{\chi^2\}(\hat{R}) &= \begin{matrix} & 3 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{matrix} \end{aligned}$$

对称表示经分解成为不可约表示  $A_1$ ,  $E$  和  $T_2$ , 反称表示被发现是  $T_1$ . 如果我们也考虑自旋函数, 应用如上结果, 可以得到  $(t_2)^2$  电子组态能够产生  $^3T_1$ ,  $^1A_1$ ,  $^1E$  和  $^1T_2$  状态 (谱项). 这卜结果利用了总波函数对电子交换必须是反对称的.

### 4.10.3 选择定则

直积计算对于分子积分的计算是特别重要的, 考虑积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$ , 波函数  $\psi_A$  和  $\psi_B$  分别是表示  $\Gamma_A$  和  $\Gamma_B$  的基函数, 物理量 (或算符  $\hat{Q}$ ) 属于群的表示  $\Gamma_Q$ . 只有在群的所有对称操作作用下积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  保持不变, 积分才不为零. 这意味着直乘积  $\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q$  必须至少包括一项完全不变项 (全对称表示), 积分才不为 0. 直

积  $\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q$  一般是可约的, 可分解为  $\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q = \sum_i a_i \Gamma_i$  (4-49)

这里  $\Gamma_i$  是群的不可约表示, 如果在(4-49)展开式中包含全对称表示, 则积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  才不为零. 在  $D_4$  群的直乘积表 4-9 中, 全对称表示只出现在表的对角线上, 这对所有群都成立, 因此, 积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  不为零条件的另一种说法是: 只有  $\Gamma_Q$  等于直积  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  某一项, 或者说  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  包含  $\Gamma_Q$  的项, 积分才不为 0.

如果  $\hat{Q}$  等于分子的哈密顿  $\hat{H}$ , 我们知道它在分子的所有对称操作下保持不变, 因此, 从上述积分不为零条件可知, 只有  $\Gamma_A = \Gamma_B$ , 积分  $\int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau$  才不为零.

对于两个状态间光谱跃迁,  $\hat{Q}$  是一个跃迁矩算符, 它有几种类型, 即对应于电的或磁的偶极矩, 多极矩或极化率张量的变化. 最普通的跃迁类型是电偶极矩允许跃迁, 此时  $\hat{Q} = \mu$ . 因此判断某一个跃迁是否电偶极矩跃迁允许的, 以及偏振采取什么形式的问题, 归结为积分  $\int \psi_A^* \mu \psi_B d\tau$  是否为零, 即积分  $\int \psi_A^* \mu_x \psi_B d\tau$ ,  $\int \psi_A^* \mu_y \psi_B d\tau$  和  $\int \psi_A^* \mu_z \psi_B d\tau$  何者不为 0. 电偶极矩  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  和  $\mu_z$  的对称性质分别和  $x$ ,  $y$ ,  $z$  相同, 根据如上判断积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  不为 0 的条件, 我们得到如下规则: 假若所研究的两个状态的表示直积是或包含一个  $x$ ,  $y$ , 或  $z$  分别所属的不可约表示, 则电偶极矩跃迁将被允许, 且具有  $x$ ,  $y$  或  $z$  偏振.

### 4.10.4 分支规则

设  $\Gamma$  是分子对称群  $G$  的一个不可约表示. 如果考虑  $G$  的一个子群  $g$ , 那么, 一般说来,  $\Gamma$  将是  $g$  的可约表示, 如果用  $\Gamma_i$  来标记  $g$  的不可约表示, 于是可写为

$$\Gamma_Q = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (4-50)$$

象(4-50)这样的关系式称为关于对称性缩减  $G \rightarrow g$  的分支规则.

考虑一个量子力学体系, 其 Hamilton  $\hat{H}_0$  在群  $G$  的变换下是不变的, 能级是按照  $G$  的不可约表示束分类的. 现在如果用一个微扰项  $\lambda \hat{H}_1$  于体系, 该体系但在  $G$  的一个子群  $g$  的变换下是不变的, 那么具有 Hamilton

$\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ ，微扰体系的能级应该是按照子群  $g$  的不可约表示来分类。如果非微扰体系的一个给定能级相当于群  $G$  的不可约表示  $\Gamma$ ，并且如果  $\Gamma$  作为子群  $g$  的一个表示是可约的，那么很明显，微扰的作用是部分地或全部地解除非微扰能级的简并。分支规则使我们能够预示当体系加入微扰后能级的分裂。

表 4-11  $D_4$  和  $O$  的相应的对称操作

$D_4$ 的对称操作	$O$ 的对称操作
$\hat{E}$	$\hat{E}$
$\hat{C}_4(z)$	$\hat{C}_4(z)$
$\hat{C}_4^2(z)$	$\hat{C}_2(z)$
$\hat{C}_2(z)$	$\hat{C}_2(z)$
$\hat{C}_2'$	$\hat{C}_2'$

现以一个四方微扰项对八面体络合物的作用为例。对称性是  $O$  群降低到  $D_4$  群， $O \rightarrow D_4$ 。  $O \rightarrow D_4$  的缩减的分支规则可按下述方法找到。首先建立示于表 4-11 的对应关系。利用  $O$  群的特征标表，现在可写下  $O$  的不可约表示的特征标作为  $D_4$  的表示，这列于表 4-12。最后我们用  $D_4$  的特征标表和(4-38)式，得到分支规则如表 4-13 所示。

我们可以用表 4-13 获得一个在八面体对称性中加上四方畸变时  $d$  轨道的分裂的能级简图，其结果示于图 4.31。

表 4-12  $O$  的不可约表示作为  $D_4$  的表示

$D_4$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4^2$	$2\hat{C}_4$	$2\hat{C}_2$	$2\hat{C}_2'$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	1	-1
$E$	2	2	0	2	0
$T_1$	3	-1	1	-1	-1
$T_2$	3	-1	-1	-1	1

表 4-13  $O \rightarrow D_4$  的分支规则

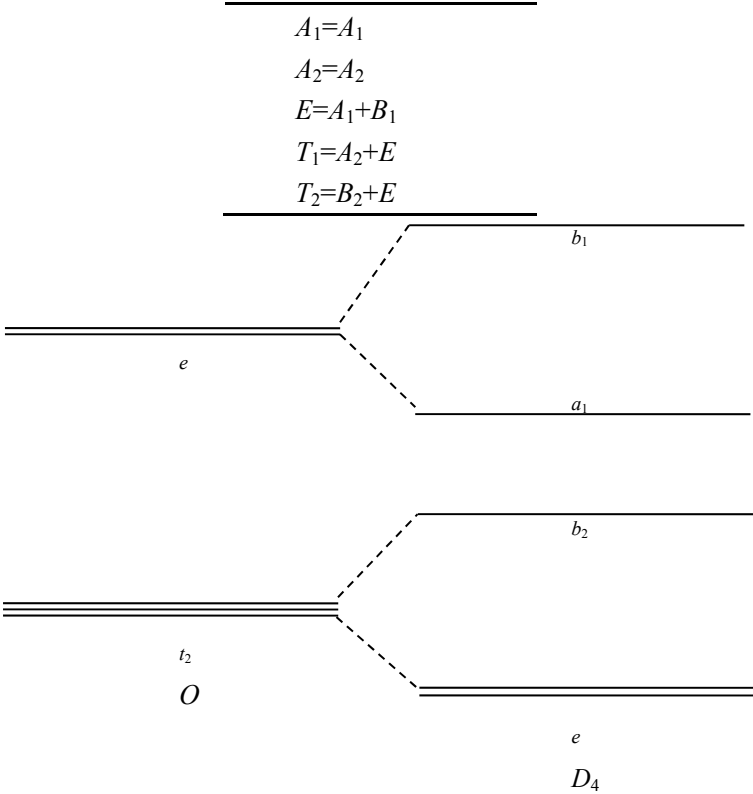


图 4.31

## 习题

- 分别给出下列分子的全部对称元素：(a)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (b)  $\text{NH}_3$ ; (c)  $\text{CHF}_3$ ; (d)  $\text{HOCl}$ ; (e) 1,3,5-三氯苯; (f)  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ; (g)  $\text{CHFCIBr}$ 。
- 对于  $\text{SF}_6$ ，下列成对的操作哪些可对易：  
(a)  $\hat{C}_4(z)$ ,  $\hat{\sigma}_h$ ; (b)  $\hat{C}_4(z)$ ,  $\hat{\sigma}(yz)$ ; (c)  $\hat{C}_2(z)$ ,  $\hat{C}_2(x)$ ; (d)  $\hat{\sigma}_h$ ,  $\hat{\sigma}(yz)$ ; (e)  $\hat{i}$ ,  $\hat{\sigma}_h$ 。
- (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  有一  $S_n$  轴吗? (b) 它是光学活性的吗? 解释之。
- (a) 哪些点群的分子有偶极矩? (b) 哪些点群的分子有光学活性?
- (a) 存在  $S_n$  轴时,  $n$  是何值时意味着分子存在对称面? (b) 存在  $S_n$  轴时,  $n$  是何值时意味着分子存在对称中心? (c)  $D_{nd}$  群有一  $S_{2n}$  轴,  $n$  是何值时有一对称中心?
- 分别给出下列分子的所属的点群：  
(a)  $\text{CH}_4$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{F}$ ; (c)  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ; (d)  $\text{CHF}_3$ ; (e)  $\text{SF}_6$ ; (f)  $\text{SF}_5\text{Br}$ ; (g) 反式- $\text{SF}_4\text{Br}_2$ ; (h)  $\text{CDH}_3$ 。
- 给出下列各分子的点群：  
(a)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; (b)  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ; (c)  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ; (d) 顺式- $\text{CHF}=\text{CHF}$ ; (e) 反式- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 。
- 给出下列各分子的点群：  
(a) 苯; (b) 氟苯; (c) 邻-二氟苯; (d) 间-二氟苯; (e) 对-二苯;  
(f) 1, 3, 5-三氟苯; (g) 1, 4-二氟-2, 5 二溴苯; (h) 萘; (i) 2-氟萘。
- 给出下列各分子的点群：  
(a)  $\text{HCN}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{CO}_2$ ; (d)  $\text{CO}$ ; (e)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (f)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (g)  $\text{ND}_3$ ;  
(h)  $\text{OCS}$ ; (i)  $\text{P}_4$ ; (j)  $\text{PCl}_3$ ; (k)  $\text{PCl}_5$ ; (l)  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ ; (m)  $\text{UF}_6$ ; (n)  $\text{Ar}$ 。
- 给出下列者的点群：  
(a)  $\text{FeF}_6^{3-}$ ; (b)  $\text{IF}_5$ ; (c)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ; (d) 立方烷  $\text{C}_8\text{H}_8$ ;  
(e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ; (f)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (g)  $\text{XeF}_4$ ; (h)  $\text{F}_2\text{O}$ ; (i) 螺旋状戊烷。
- 二茂铁  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$  结构是一个铁原子夹心式地位于两个平行的正五边形中间。对于重迭式构象，两个五边形的顶角排成一线；对于参差式构象，一个五边形相对于另外一个转动了  $2\pi/10$  弧度。电子衍射的结果指出气相平衡构象是重迭式，环的内旋转有非常低的势垒。(a) 重迭式二茂铁和(b) 参差式二茂铁各是什么点群?
- 三乙二胺钴(III) 络离子是什么点群? (每个  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  基占据八面体配位空间的两个相邻的位置。)
- 在加、减、乘、除算术运算中，哪一种是可以结合的?
- 下面的集合何者是群? (a) 除零以外的全部有理数，结合规则是乘法。(b) 1, 0, -1, 结合规则是加法。(c) 1, 0, -1, 结合规则是乘法。(d) 1, -1, i, -i, 结合规则是乘法。
- 令 A 和 B 是群的元素，试证明:  $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ 。
- 给出如下每个群的阶: (a)  $C_1$ ; (b)  $C_{40}$ ; (c)  $D_{40}$ ; (d)  $S_{40}$ 。
- 试给出下列各群的乘法表: (a)  $C_1$ ; (b)  $C_{2h}$ ; (c)  $D_3$ 。哪一个是阿贝尔群?
- 请问, (a)  $D_2$ ; (b)  $C_3$ ; (c)  $S_4$  点群有哪些子群?
- 点群  $C_2$  和  $D_2$  是同构的吗? 请论证你的答案。
- (a) 写出描写  $D_2$  群对称操作对点(x, y, z)作用的  $3 \times 3$  矩阵。将此表示约化为不可约表示的直接和。  
(b) 写出  $C_4$  群对称操作对应的  $3 \times 3$  矩阵，并将此表示表达为一些不可约表示的直接和。
- 试求具有如下阶和类数的群的不可约表示的维数：  
(a) 12 阶, 4 类; (b) 24 阶, 5 类; (c) 32 阶, 11 类(有两种可能的答案)。
- 下面给出某些可约表示的特征标值，试将每个表示写成不可约表示的直接和。  
(a)  $C_{2v}$  群

$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
5	-3	3	-1

(b) $C_{3v}$ 群	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
	292	-119	8
(c) $C_3$ 群	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
	4	1	1

23. 求  $C_3$  群的  $13A_1 \oplus 46A_2 \oplus 287E$  表示的  $\chi(\hat{C}_3^2)$ 。

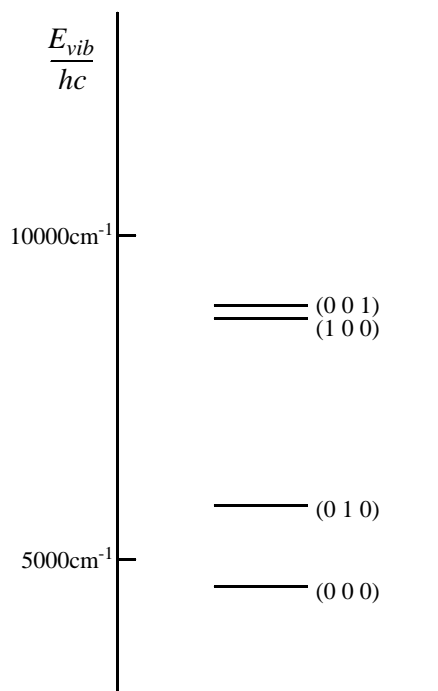


图 4.32  $H_2O$  的振动能级

\*24. 对于以下各分子, 求用于最小基集合 SCF-MO 计算的  $\Gamma_{AO}$  的特征标。然后将  $\Gamma_{AO}$  约化, 从而求出最低分子轨道的对称类。(按所示选择坐标轴)。(a) 乙烯 ( $x$  轴垂直于分子的平面,  $z$  轴通过碳原子); (b)  $NH_3$  (c)  $CH_4$  ( $x, y$  和  $z$  轴与  $S_4$  轴重合); (d) 萘 ( $x$  轴垂直于分子平面,  $z$  轴通过碳 9 和碳 10); (e)  $C_2H_6$ ; (f) 立方烷  $C_8H_8$  ( $x, y$  和  $z$  轴与  $C_4$  重合); (g) 乙炔。

\*25 试求习题 4.24 中各分子的对称轨道 (群轨道)。

\*26 对于习题 4.24 中的每个分子, 求  $\Gamma_{3N}$  的特征标, 然后求出  $3N-6$  个简正方式的对称类。指出每个分子有多少个不同的振动频率。

27 请将下面每个直积写成不可约表示的和: (a)  $C_{3v}$  群的  $A_2 \otimes E$ ; (b)  $T_d$  群的  $T_1 \otimes E$ ; (c)  $C_{3v}$  群的  $E \otimes E \otimes E$ ; (d)  $D_{3h}$  群的  $E' \otimes E'$ ; (e)  $D_{3h}$  群的  $[E' \otimes E']$ ; (f)  $C_3$  群的  $E \otimes E^*(E_1 \otimes E_2)$ 。

28. 请求出以下组态的电子光谱项: (a) 水的  $(3a_1)(1b_1)^2(4a_1)$  组态; (b) 水的  $(3a_1)^2(1b_1)(2b_2)$  组态; (c)  $H_2O^+$  的最低组态; (d) 乙烯的最低激发组态; (e) 反式-1, 3-丁二烯的最低的激发组态。

29. 对习题 4.24 中的各分子点群, 求函数  $x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2$  所属的对称类。

30.  $H_2O$  分子振动能级如图 4.32 所示, 振动能级用符号  $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$  表示。试指出  $H_2O$  分子中各振动能级之间可能出现哪些红外光谱跃迁。

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第五章 多原子分子 .....	125
5.1 从头计算法(ab initio) .....	125
5.1.1 哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程(HFR方程) .....	125
5.1.2 从头计算法 .....	126
5.1.3 基函数的选择 .....	127
5.2 分子轨道的近似计算方法 .....	128
5.2.1 CNDO 法 .....	128
5.2.2 EHMO 法 .....	128
5.3 Huckel 分子轨道法 .....	129
5.3.1 Huckel 近似 .....	129
5.3.2 丁二烯 HMO 久期方程的解 .....	130
5.3.3 离域能 .....	131
5.4 HMO 方法的应用 .....	132
5.4.1 链共轭多烯和单环平面共轭多烯 .....	132
5.4.2 无机共轭分子 .....	133
5.4.3 离域 $\pi$ 键形成的条件 .....	133
5.4.4 电荷密度 .....	134
5.4.5 键级 .....	134
5.4.6 自由价 .....	135
5.4.7 分子图 .....	135
5.5 杂化轨道理论 .....	136
5.5.1 杂化轨道 .....	136
5.5.2 杂化轨道中的系数 .....	137
5.5.3 $sp, sp^2$ 和 $sp^3$ 等性杂化轨道 .....	138
5.5.4 不等性杂化轨道 .....	139
5.5.5 $d-s-p$ 杂化 .....	140
5.6 离域分子轨道和定域分子轨道 .....	140
5.6.1 两种分子轨道的特点 .....	140
5.6.2 两种分子轨道间的变换 .....	141
5.7 缺电子分子和多中心键 .....	143
5.7.1 硼烷的电子结构 .....	143
5.7.2 其它缺电子分子 .....	144
5.8 分子的几何构型 .....	145
5.8.1 三原子分子的几何构型—沃尔斯(Walsh)规则 .....	145
5.8.2 多原子分子的几何构型——价电子对互斥理论 .....	146
习题 .....	147

## 第五章 多原子分子

适用于研究多原子分子电子结构的理论分为分子轨道理论和价键理论。本章先讨论分子轨道理论的各种计算方法，然后简单介绍价键理论。

### 5.1 从头算法(ab initio)

用分子轨道理论处理分子电子结构问题的精确方法当推为从头算法(ab initio)。从头算法一般采用下面四个基本近似：(1)Born-Oppenheimer 近似，(2)非相对论近似，(3)单电子近似，(4) LCAO-MO 近似。在这些近似的基础上，用自治场方法精确求解哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程，即为从头算法。

#### 5.1.1 哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程(HFR 方程)

从头算法采用 LCAO-MO 近似，即把分子轨道表示为原子轨道的线性组合：

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5-1)$$

其中  $\{\phi_{\mu}\}$  常选为实的基函数组，一般  $\phi_{\mu}$  是归一化的，但不正交，对于多电子原子体系中的单电子波函数，我们在 2.3 节曾推导出，它们各满足一个单电子方程——Hartree-Fock 方程(2-69)。按照完全相同的方法，同样能推导出分子体系的单电子波函数  $\psi_i$  也满足 Hartree-Fock 方程

$$\hat{F}_i(1)\psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (5-2)$$

其中 Fock 算符

$$\hat{F}_i(1) = \hat{H}_1 + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (5-3)$$

只是在分子体系中有多个原子核，且单电子波函数是分子轨道  $\psi$ ，所以， $\hat{H}_1$ ， $\hat{J}_j(1)$  和  $\hat{K}_j(1)$  的定义应该是：

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_m}{r_{m1}} \quad (5-4)$$

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dv_2 \right] \psi_i(1) \quad (5-5)$$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2 \right] \psi_j(1) \quad (5-6)$$

式中  $m$  为原子核的标号。

为了确定分子的电子结构，需要计算分子轨道  $\psi_i$  和轨道能量  $\epsilon_i$ ，在 LCAO-MO 近似下，分子轨道  $\psi_i$  是由原子轨道的组合系数  $c_{\mu i}$  决定的，需要解含有  $c_{\mu i}$  的 HFR 方程。HFR 方程的精确推导，需要把  $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$  代入到分子总能量  $E$  的表达式，将  $E$  对  $c_{\mu i}$  变分，利用分子轨道的正交归一化条件，由  $E$  取极小值即可得到 HFR 方程。这种推导方法比较繁锁，可以采用简单的但不太严格的方法得到 HFR 方程，

把(5-1)式代入(5-2)式，得

$$\hat{F}_i(1) \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5-7)$$

用  $\phi_{\nu}^*$  左乘上式两边，并对电子坐标变量积分，得

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} [\int \phi_{\nu}^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_{\mu}(1) dv_1 - \epsilon_i \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) dv_1] = 0 \quad (5-8)$$



$$F_{v\mu} = \int \phi_v^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_\mu(1) dv_1 \quad (5-9)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\nu^*(1) \phi_\mu(1) dv_1 \quad (5-10)$$

利用这两个定义式可简化(5-8)式，即

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} F_{v\mu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu=1,2,\dots,N; \nu=1,2,\dots,N) \quad (5-11)$$

这就是 Hartre-Fock-Roothaan 方程(HFR 方程)，或简称为 Roothaan 方程。其中  $N$  为(5-1)式中基函数  $\phi_\mu$  的个数。HFR 方程是由  $N$  个方程所构成的方程组，这种推导 HFR 方程的方法之所以不严格，是因为我们没有证明由该方程所确定的  $c_{\mu i}$  能保证总能量取极小值。

利用  $\hat{F}_i(1)$ ,  $\hat{J}_j(1)$  和  $\hat{K}_j(1)$  的定义式，可用原子轨道或基函数来表示  $F_{v\mu}$ 。

$$\begin{aligned} F_{v\mu} &= \int \phi_v^*(1) [\hat{H}_1 + \sum_j \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \phi_\mu(1) dv_1 \\ &= \int \phi_v^*(1) \hat{H}_1 \phi_\mu(1) dv_1 + \sum_j \int \phi_v^*(1) [\int \sum_{\lambda} c_{\lambda j}^* \phi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\sigma} c_{\sigma j} \phi_{\sigma}(2) dv_2] \phi_\mu(1) dv_1 \\ &\quad - \sum_j \int \phi_v^*(1) [\int \sum_{\lambda} c_{\lambda j}^* \phi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\mu(2) dv_2] \sum_{\sigma} c_{\sigma j} \phi_{\sigma}(1) dv_1 \end{aligned}$$

$$h_{v\mu} = \int \phi_v^*(1) \hat{H}_1 \phi_\mu(1) dv_1 \quad (5-12)$$

$$(v\mu|\lambda\sigma) = \int \phi_v^*(1) \phi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2 \quad (5-13)$$

$$F_{v\mu} = h_{v\mu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [ \sum_j c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} ] [ (v\mu|\lambda\sigma) - (v\sigma|\lambda\mu) ] \quad (5-14)$$

$$P_{\sigma\lambda} = \sum_j^{\text{占据}} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \quad (5-15)$$

所有这些下标  $\nu, \mu, \sigma, \lambda$  的取值都是从 1 到  $N$ ，所以  $F_{v\mu}$ ,  $h_{v\mu}$ ,  $P_{\sigma\lambda}$  都可构成矩阵。由矩阵元  $F_{v\mu}$  所构成的矩阵为 Fock 矩阵， $h_{v\mu}$  构成的为 Hamilton 矩阵， $P_{\sigma\lambda}$  构成的为密度矩阵。

由(5-14)式可知， $F_{v\mu}$  中含有待定的系数  $c_{\sigma j}$ ,  $c_{\lambda j}^*$ ，故 Roothaan 方程也须用自洽场方法求解。 $\lambda$

### 5.1.2 从头计算法

在 Born-Oppenheimer 近似、非相对论近似和单电子近似的基础上，把分子轨道表示成原子轨道或基函数的线性组合，则分子体系的 Schrödinger 方程演变为 Roothaan 方程，如果不再引入新的简化或近似，精确求解 Roothaan 方程，这种计算方法则称为从头计算法。从头计算法在理论和方法上都比较严格，是目前最精确的量子化学计算方法。

对于分子的计算，由于从头计算法采用了单电子近似(轨道近似)，所以从头计算法是一种分子轨道法，用从头计算法可以解出分子轨道能量  $\epsilon_i$ ，分子轨道  $\psi_i$ ，由  $\psi_i$  可以得到分子的总波函数  $\Psi$ ，由  $\Psi$  可以计算分子的各种力学量的平均值，即得到分子的各种性质，例如，从分子的占据轨道可以直接利用下式计算分子各点的电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ ：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5-15)$$

式中  $n_i$  为轨道  $\psi_i$  的电子占据数。电子密度对于了解分子的成键情况和化学性质都是重要的，再例如，假定在电子电离和激发跃迁的过程中，其它电子状态保持不变(这称为冻结近似)，则电子的电离能  $I_i$  和跃迁能  $\Delta\epsilon$  分别为

$$I_i = -\epsilon_i \quad (5-16)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_j - \epsilon_i \quad (5-17)$$

即电离能近似为轨道能量的负值，跃迁能近似为轨道能量之差。这就是 Koopmans 定理。

在分子各种力学量平均值的计算中，分子总能量的计算具有基本的意义。由总能量最小值可以确定分

子的键长和键角，即确定分子的几何构型；对于化学反应的研究，可以计算由反应物向产物转变过程中各原子坐标不同位置的总能量，并得到总能量曲面（习惯上称为势能面），由这张曲面可以了解反应路径，活化能、过渡态等信息。

### 5.1.3 基函数的选择

基函数组（简称基组）是分子轨道展开的基础，基组选择的好坏对于 SCF 计算结果至关重要，为了得到精确的计算结果，一般要选择较大的基组。若基函数的数目为  $N$ ，则计算量与  $N^4$  成正比。在实际计算中，常根据需求来确定基组，不能一味追求精确度而招致过大的计算量。现在，最常用的是 Slater 函数基组和 Gauss 函数基组。

#### 1) Slater 函数基组

Slater 函数基组即 Slater 型轨道(STO)[见(2-79)式]。

$$\phi_{nlm} = N_s r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5-18)$$

式中  $N_s$  为归一化常数

$$N_s = (2\zeta)^{(2n+1)/2} / \sqrt{2n!} \quad (5-19)$$

$\zeta$  为轨道指数，可用 Slater 函数作原子的 SCF 计算，根据使总能量最低的原则确定各原子轨道的  $\zeta$ 。  $n, l, m$  对应于原子轨道的三个量子数。 Slater 基组可分为下列几种：

(1)极小基组：分子中原子的每个价轨道和每个内层轨道各用一个 STO 代表的基组，例如碳原子的极小基组是  $\phi_{1s}(5.6727)$ 、 $\phi_{2s}(1.6083)$ 、 $\phi_{2p_x}(1.2107)$ 、 $\phi_{2p_y}(1.2107)$ 、 $\phi_{2p_z}(1.2107)$ 。其中括号内数字为  $\zeta$  值。极小基组的计算结果可给出分子的正确几何构型，定性地研究分子的性质，用极小基组一般不能得出有定量意义的结果。

(2)双  $\zeta$  基组：每个原子轨道用两叶不同  $\zeta$  的 STO 代表的基组，它比极小基组大了一倍，可大为改善极小基组的 SCF 计算结果。

(3)扩展基组：任何大于双  $\zeta$  基组的基组，扩展基组中一最重要的是加“极化函数”的基组。极化函数是指角量子数比价轨道角量子数大 1 或 2 的 STO。例如，第二周期原子的极化函数是 5 个  $3d$  STO。极化函数的作用是能描述在形成分子过程中原子轨道的变型，可给出相当精确的 SCF 计算结果。

对于非线性多原子分子的计算，若采用 STO 基组，则(5-14)式中的双电子积分  $(\nu\mu|\lambda\sigma)$  和  $(\nu\sigma|\lambda\mu)$  中含有大量的三中心和四中心积分，对这些多中心积分的计算比较困难，一般 STO 基组只用来计算双原子分子或线型分子。

#### 2) Gauss 函数基组

对于多原子分子的计算，为了避免计算多中心积分的困难，常用 Gauss 函数基组(GTO)。在直角坐标系中，以  $A$  为中心的广义 Gauss 函数定义为

$$G_A = N x_A^l y_A^m z_A^n e^{-a r_A^2} \quad (5-20)$$

式中  $N$  为归一化常数， $a$  为参数，而且

$$N = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \left[ \frac{(4a)^{l+m+n}}{(2l+1)!!(2m+1)!!(2n+1)!!} \right]^{1/2} \quad (5-21)$$

$$r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2 \quad (5-22)$$

Gauss 函数有一个重要性质：两个不同中心的 Gauss 函数的乘积，可用另一个中心的 Gauss 函数的线性组合来表示。因此，以 Gauss 函数作为基组，可把计算多中心积分简化为计算单中心积分，从而解决了计算多中心积分的函数。但 Gauss 函数不如 Slater 函数符合实际的原子轨道，为克服 Gauss 函数的这一缺点，常用多个 GTO 的线性组合来拟合 STO。这种用 GTO 线性组合而形成的基组称为简缩 Gauss 基组(contract Gaussian type orbitals, CGTO)。

一组常用的方法是用  $k$  个 GTO 的线性组合逼近一个 STO，这种基组称为 STO-kG 基组，例如 STO-3G，STO-4G 等。对于一般的应用，STO-4G 的精确度就可以了。

比 STO-kG 更好一些的基组是所谓“分裂价基”，其中每个内层轨道用一个 STO-kG 逼近，而每个价轨道

用两个 STO-kG 逼近。这是考虑到形成分子时，原子的内层轨道变化较小，而价轨道变化较大，常用的这类基组是 4-31G 基组，它是用一个 STO-4G 逼近内层轨道，用一个 STO-3G 和一个 STO-1G 逼近价轨道。

更精确的基组是双  $\zeta$  型的简缩 Gauss 基组，即每个轨道用两个 STO-kG 逼近，其中内层轨道取较大的  $k$  值，以逼近歧点的性质，外层轨道取较小的  $k$  值，这种双  $\zeta$  型简缩 Gauss 基组，可在总的 GTO 数目增加不多的情况下，使计算结果有较大的改进。

## 5.2 分子轨道的近似计算方法

从头计算法是一种精确的计算方法，其缺点是计算量大，以致在计算机条件不完备的情况下，其应用范围受到了限制，人们不得不寻找一些分子轨道的近似计算方法，或称为半经验的分子轨道方法，借助经验参数来简化从头计算，分子轨道的近似计算方法有很多种，对这些方法的详细讨论远远超出了本书的范围，在这里只介绍其中常用的两种：CNDO 法和 EHMO 法。

### 5.2.1 CNDO 法

在 LCAO 自治场分子轨道的计算中，计算量最大的是对大量的双电子排斥积分(5-13)式的计算，其实许多这类双电子积分的数值接近于零，特别是那些包含  $\mu \neq \nu$  的微分重迭  $\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)d\nu_1$ ，忽略这些数值非常小的微分重迭，保留电子间排斥的主要特征的基本理论是 Pople, Santry 和 Segal 引进的 CNDO 法 (complete neglect of differential overlap method, 即全略微分重迭法)。

CNDO 法只处理价电子。把内层电子和原子核合在一起作为原子实。于是，原子轨道基集合是一个价基集合，例如，对于碳原子为  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 。

和从头计算法一样，CNDO 法也须解 Roothaan 方程(5-11)，只是在解方程的过程中采用了大量的近似。在分子轨道的归一化中，忽略相应的重迭积分

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)d\nu_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (5-23)$$

对双电子排斥积分采用较强的近似，令(5-13)式

$$(\mu_a \nu_c | \lambda_b \sigma_d) = \gamma_{ab} \delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (5-24)$$

式中下标  $a, c, c, d$  表示该原子轨道所属于的原子，在这个近似下，忽略了全部的三中心和四中心双电子积分，只保留了双中心积分和单中心积分

$$(\mu_a \mu_a | \lambda_b \lambda_b) = \gamma_{ab} \quad (5-25)$$

$$(\mu_a \mu_a | \lambda_a \lambda_a) = \gamma_{aa} \quad (5-26)$$

而且  $\gamma_{ab}$  和  $\gamma_{aa}$  只与原子的本质有关，并不依赖于轨道  $\mu$  和  $\lambda$  的实际类型，其中  $\gamma_{ab}$  和  $\gamma_{aa}$  或用小的基组计算或用经验参数代替。

在 CNDO 法中，对矩阵元

$$h_{\nu\mu} = \int \phi_\nu^*(1) \hat{H}_1 \phi_\mu(1) d\nu_1$$

也采用了近似，在价电子近似下， $\hat{H}_1$  包括了核与内层电子的贡献。

$$h_{\nu\mu} = \beta_{ab}^0 S_{\nu\mu} \quad (5-27)$$

式中  $S_{\nu\mu}$  为重迭积分； $\beta_{ab}^0$  为成键参量，用经验参数代替。

CNDO 法可用于计算分子的几何构型，电荷分布、能级等，是一种常用的半经验计算方法。

### 5.2.2 EHMO 法

EHMO (extended Huckel molecular orbital) 法，或称推广的 Huckel 法，是另一种应用较为广泛的半经验

分子轨道法. EHMO 法与 CNDO 法一样, 只处理价电子, 即也采用价电子近似, 与 CNDO 法不同的是, EHMO 法不明确定义单电子的 Hamilton 算符  $\hat{F}_i(1)$ , 所以(5-9)式的  $F_{\nu\mu}$  就没有明确的表达式, 而由经验参数确定.

虽然在形式上 EHMO 法也是解 Roothaan 方程(5-11), 但由于  $F_{\nu\mu}$  没有明确的表达式, 所以并不处理双电子积分(5-13)式, 在这个意义上, EHMO 法是一种单电子理论, 而 CNDO 法则为双电子理论.

在 EHMO 法中, 矩阵元  $F_{\nu\nu}$  用原子轨道  $\phi_\nu$  上电子电离势的负值来近似, 即

$$F_{\nu\nu} = \int \phi_\nu^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_\nu(1) d\nu_1 \approx -I_\nu \quad (5-28)$$

例如, 对于氢原子轨道  $\phi_{1s}$ , 则  $F_{1s1s}$  可取为  $-13.6\text{eV}$ ; 对于碳原子轨道  $\phi_{2p}$ , 则  $F_{2p2p}$  可取为  $-11.4\text{eV}$ . 而

$$F_{\nu\mu} = 0.5k(F_{\nu\nu} + F_{\mu\mu})S_{\nu\mu} \quad (5-29)$$

其中  $k$  为经验参数, 取值范围是 1—3; 重叠积分  $S_{\nu\mu}$  可由选定能原子轨道和核间距直接计算出来.

用这种经验的方法所确定的, 显然并不含有待计算的原子轨道组合系数  $c_{\mu i}$ , 所以用 EHMO 法解 Roothaan 方程(5-11)可以不用 SCF 方法计算. 一般直接求解方程(5-11)所对应的久期方程

$$\det|F_{\nu\mu} - \epsilon_i S_{\nu\mu}| = 0 \quad (5-30)$$

式中左边的符号表示行列式. 由上式可解出  $\epsilon_i$ , 将  $\epsilon_i$  代回到方程(5-11)可确定  $c_{\mu i}$ .

由于 EHMO 法的  $\hat{F}_i(1)$  没有明确定义, 且  $F_{\nu\mu}$  直接取自电子的电离势, 所以体系价电子的总能量  $E_{\text{val}}$  可表示为各个价电子能量之和:

$$E_{\text{val}} = \sum_i \epsilon_i \quad (5-31)$$

在一般的分子轨道法中, 须明确考虑双电子积分, 在这种情况下, 总能量不等于各个电子能量之和: 因电子间排斥能被计算两次, 所以总能量为各单电子能量之和再减掉电子间总排斥能.

EHMO 法看起来很粗糙, 但由于其矩阵元的数值直接取自实验数据, 因而增加了计算结果的可靠性. EHMO 法的优点是计算量小, 可用来计算较为复杂的体系, 特别是含有重原子的体系. EHMO 法可用来计算分子轨道的能级顺序, 分子的电荷分布, 分子的几何构型等参数, 对于低极性分子, EHMO 法的计算结果尚比较可靠.

## 5.3 Huckel 分子轨道法

Huckel 分子轨道法简称为 HMO 法. 这一方法是用来定性处理含有大  $\pi$  键的简单共轭分子, 把共轭分子的诸原子核、内层电子以及  $\sigma$  键上的电子看成是分子实, 而只处理  $\pi$  电子, 下面以丁二烯分子为例来讨论 HMO 方法.

### 5.3.1 Huckel 近似

有机共轭分子, 如丁二烯, 是平面分子. 其中每个碳原子的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  轨道采用  $sp^2$  杂化, 形成 C—H 和 C—C  $\sigma$  键, 余下的四个 C 原子的  $2p_z$  轨道互相平行, 且每个  $2p_z$  轨道上有一个电子, 这些  $2p_z$  轨道可以互相重叠而形成  $\pi$  型分子轨道. 图 5.1 是丁二烯分子  $\sigma$  键和  $2p_z$  轨道的示意图, 容易看出, 丁二烯的  $\sigma$  型原子轨道  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  对于分子平面(xy 平面)的反映是对称的, 而  $\pi$  型原子轨道  $2p_z$  对该平面的反映则是反对称的, 这两种类型的轨道由于对称性不匹配, 所以不能有效地形成分子轨道, 这样就可以把这两类

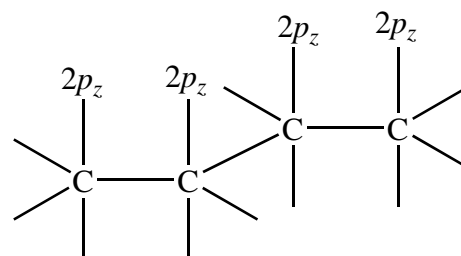


图 5.1 丁二烯分子的  $\sigma$  键和  $2p_z$  轨道

原子轨道分开处理: 碳的  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  和氢的  $1s$  轨道相互组合成  $\sigma$  型分子轨道, 可由前两节讨论的各种分子轨道方法计算其组合系数和轨道能量, 这里不再讨论, 碳的  $2p_z$  轨道也可相互组合而形成  $\pi$  型分子轨道(也可以用较精确的分子轨道法计算  $\pi$  型分子轨道及其轨道能量), 下面我们介绍用 HMO 法对丁二烯  $\pi$  型分子

轨道的处理.

丁二烯中四个碳原子的每一个  $2p_z$  电子 (称为  $\pi$  电子) 在诸原子核和其它电子的势场中运动, 其单电子的 Hamilton 算符记为  $\hat{h}$ ,  $\pi$  电子的分子轨道记为  $\psi_i$ , 则  $\pi$  电子的单电子 Schrödinger 方程为

$$\hat{h}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (5-32)$$

在 HMO 方法中,  $\hat{h}$  没有明确定义.  $\epsilon_i$  和  $\psi_i$  可由线性变分法确定, 即  $\psi_i$  用四个  $2p_z$  原子轨道的线性组合表示

$$\psi_i = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (5-33)$$

其  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  分别为四个  $2p_z$  轨道, 按变分法, 应先写出  $\epsilon_i$  的表达式:

$$\epsilon_i = \frac{\int \psi_i \hat{h} \psi_i dv}{\int \psi_i^2 dv} = \frac{\sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 c_m c_n \int \phi_m \hat{h} \phi_n dv}{\sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 c_m c_n \int \phi_m \phi_n dv} \quad (5-34)$$

在 Huckel 方法中采用 Huckel 近似:

$$(1) \text{ 令 } H_{mm} = \int \phi_m \hat{h} \phi_m dv = \alpha \quad (5-35)$$

式中  $\alpha$  为碳原子  $2p_z$  电子的平均能量, 与碳原子的位置无关, 可由实验确定.  $\alpha$  称为 Coulomb 积分.

$$(2) \text{ 令 } H_{mn} = \int \phi_m \hat{h} \phi_n dv = \begin{cases} 0 & m, n \text{ 不相邻} \\ \beta & m, n \text{ 相邻} \end{cases} \quad (5-36)$$

式中  $\beta$  为交换积分, 所有相邻原子的  $2p_z$  间的交换积分都为  $\beta$ ,  $\beta$  也可由实验确定.  $\beta$  的值决定了相邻原子  $\pi$  键的强度.

$$(3) \text{ 令 } S = \int \phi_m \phi_n dv = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \quad (5-37)$$

即略去所有原子间的重叠, 且每个  $2p_z$  轨道都是归一化的.

### 5.3.2 丁二烯 HMO 久期方程的解

在 Huckel 近似下, 可得到  $\epsilon_i$  的表达式

$$\epsilon_i = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta}{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)} \quad (5-38)$$

为了求出  $\epsilon_i$  的极小值, 须计算

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_1} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_2} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_3} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_4} \quad (5-39)$$

把(5-38)式的  $\epsilon_i$  表达式代入上式, 得  $c_1, c_2, c_3, c_4$  所应满足的方程:

$$(\alpha - \epsilon_i)c_1 + \beta c_2 = 0 \quad \beta c_1 + (\alpha - \epsilon_i)c_2 + \beta c_3 = 0 \quad \beta c_2 + (\alpha - \epsilon_i)c_3 + \beta c_4 = 0 \quad \beta c_3 + (\alpha - \epsilon_i)c_4 = 0 \quad (5-40)$$

由该方程组所解出的  $c_1, c_2, c_3, c_4$  即为  $\epsilon_i$  取极小值的组合系数. 这是一个线性齐次方程组, 该方程组有非零解的条件是其系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (5-41)$$

这就是丁二烯的 HMO 久期方程. 为方便计, 令  $x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}$  (5-42)

则久期方程为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-43)$$

可把久期方程的这种形式推广到一般的链共轭多烯，含有  $n$  个碳原子的链共轭多烯，其久期方程为  $n$  阶行列式等于零，其中行列式中主对角线上的元素为  $x$ ，与主对角线上的元素相邻的元素为 1，其余元素为零，记住这个规则对用 HMO 法解链共轭多烯问题是方便的。

方程(5-43)可化为双二次方程：
$$x^4 + 3x^2 + 1 = 0$$

解之得  $x_1=1.618, x_2=0.618, x_3=-0.618, x_4=-1.618$

由(5-42)式得  $\epsilon_1=\alpha+1.618\beta \quad \epsilon_2=\alpha+0.618\beta \quad \epsilon_3=\alpha-0.618\beta \quad \epsilon_4=\alpha-1.618\beta$  (5-44)

把  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$  分别代回到方程组(5-40)，并利用归一化条件

$$\int |\psi_i|^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (5-45)$$

对应于每个能量  $\epsilon_i$ ，可得到一组系数  $c_1, c_2, c_3, c_4$ ，由这组系数可得到  $\psi_i$ ，对应于  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$  的四个  $\pi$  型分子轨道分别为

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 & \psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 & \psi_4 &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \end{aligned} \quad (5-46)$$

交换积分  $\beta$  值总是负的，四个  $\pi$  轨道的能级图如图 5.2 所示，图中箭头表示电子的自旋方向。

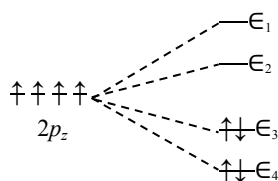


图 5.2 丁二烯  $\pi$  轨道的能级图和电子排布

图 5.3 是丁二烯的四个  $2p_z$  轨道图形及其所形成的四个  $\pi$  分子轨道图形。图中的虚线表示节面。

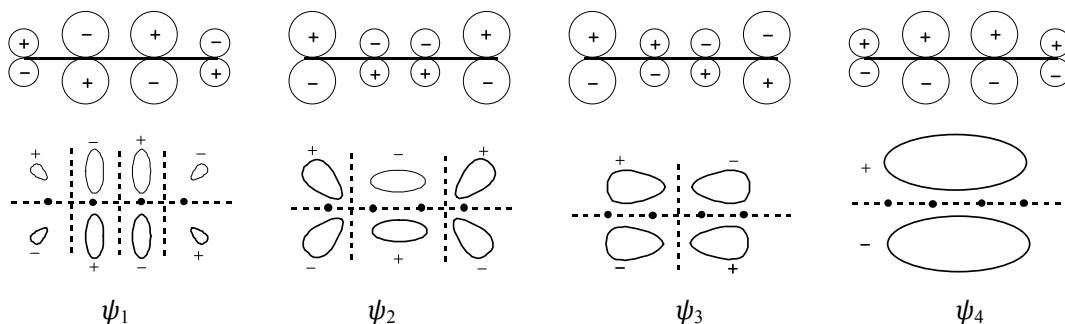


图 5.3 丁二烯的  $2p_z$  轨道和  $\pi$  分子轨道

从分子轨道的观点看来，化学反应必然涉及到电子运动状态的变化。在分子中，每个电子的状态都是用分子轨道来描述的，电子状态的变化意味着电子从一个轨道转移到另一个轨道，对于分子的各个占据轨道的电子，其中最高占据轨道(HOMO)上的电子能量最高，最活跃，因而最容易转移到其它分子的最低空轨道(LUMO)上。这就是说，化学反应所涉及到的分子轨道往往是最高占据轨道和最低空轨道，这两种轨道统称为前线轨道(FMO)。

### 5.3.3 离域能

图 5.3 表明，丁二烯的四个  $\pi$  电子不是只定域在两个特定的碳原子之间，而是非定域地运动在整个分子的碳骨架上，这样的化学键为离域  $\pi$  键或大  $\pi$  键。由(5-44)式和图 5.2 可以算出这四个  $\pi$  电子的总能量  $E_{D\pi}$ ：

$$E_{D\pi} = 4\alpha + 4.472\beta \quad (5-47)$$

如果假定丁二烯中的两对  $\pi$  电子分别定域在 1 和 2 碳原子之间以及 3 和 4 碳原子之间，即假定形成两个小  $\pi$  键： $C=C-C=C$ 。这时 2 和 3 碳原子间不形成  $\pi$  键，所以  $\beta_{23}=\beta_{32}=0$ ，久期方程(5-43)变为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-48)$$

解之得  $x = \pm 1$ , 由  $x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}$  得  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \alpha + \beta \quad \epsilon_3 = \epsilon_4 = \alpha - \beta \quad (5-49)$

其能级如图 5.4 所示, 这时四个定域  $\pi$  电子的总能量为  $E_{L\pi}$ :

$$E_{L\pi} = 4\alpha + 4\alpha\beta \quad (5-50)$$

图 5.4 丁二烯定域  $\pi$  轨道的能级

共轭分子的离域能 (或称为共轭能, 记为  $DE_{\pi}$ ) 定义为

$$DE_{\pi} = E_{L\pi} - E_{D\pi} \quad (5-51)$$

对于丁二烯分子, 其离域能为  $DE_{\pi} = -0.472\beta \quad (5-52)$

其中  $\pi < 0$ , 所以  $DE_{\pi} > 0$ , 即丁二烯形成大  $\pi$  键比形成两个小  $\pi$  键具有更低的能量, 形成大  $\pi$  键就更稳定.

由于丁二烯中存在这种共轭效应, 所以欲使丁二烯离解就比较困难, 从而可以解释丁二烯具有较高的热稳定性. 另一方面, 丁二烯的 HOMO 比乙烯的高, 放容易失去电子; 丁二烯的 LUMO 比乙烯的低, 故容易接受外来电子, 由此可以解释丁二烯的加成活性和  $\pi$  络合活性均比乙烯高.

虽然可以用 HMO 方法的计算结果定性解释一些共轭分子的化学性质, 但 HMO 方法毕竟是很粗糙的近似方法, 不能指望用 HMO 的计算结果解释各种化学现象. 当 HMO 方法不能胜任的时候, 应该应用其它更精确的计算方法.

## 5.4 HMO 方法的应用

### 5.4.1 链共轭多烯和单环平面共轭多烯

这类分子的  $\pi$  电子成键问题, 也可用 HMO 方法作定性讨论. 设  $\pi$  型分子轨道  $\psi_j$  由  $\pi$  型原子轨道  $\phi_r$  线性组合而成:

$$\psi_j = \sum_r c_{jr} \phi_r \quad (5-53)$$

对于含有  $n$  个碳原子的链共轭多烯  $\text{CH}_2 = [\text{CH} - \text{CH}]_{n/2-1} \text{CH}_2$   
可以仿照丁二烯的 HMO 处理方法, 解由  $n$  阶行列式构成的久期

方程, 可得到轨道能量为  $\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}, j = 1, 2, \dots, n \quad (5-54)$

组合系数为  $c_{jr} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \sin \frac{jr\pi}{n+1}, j, r = 1, 2, \dots, n \quad (5-55)$

含有  $n$  个碳原子的单环平面共轭多烯  $\text{C}_n\text{H}_n$ , 例如苯分子  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 可用上节介绍的方法直接写出其久期方程

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-56)$$

其中  $x=(\alpha-\epsilon)/\beta$ . 对于一般的单环平面共轭多烯  $C_nH_n$ , 可写出类似上式的久期方程, 并可解出轨道能量  $\epsilon_j$  和组合系数  $c_{jr}$ :

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{(j-1)2\pi}{n}, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (5-57)$$

$$c_{jr} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i2\pi(j-1)(r-1)/n}, \quad j, r=1, 2, \dots, n \quad (5-58)$$

这类分子会出现简并轨道, 且两个简并轨道是互为复数共轭, 可把这两个轨道相加、相减而得到两个实的简并轨道.

#### 5.4.2 无机共轭分子

有些无机分子也具有离域  $\pi$  键, 也可采用 HMO 方法处理. 例如  $NO_2$  分子, 其中 N 原子轨道可形成  $sp^2$  杂化轨道, 两个杂化轨道分别与两个 O 原子的  $2p_z$  轨道形成两个  $\sigma$  键, 另一个杂化轨道为 N 的孤对电子占据. N 和 O 原子的  $2p_z$  轨道各有一个电子且  $2p_z$  轨道相互平行, 可形成离域  $\pi$  键.  $NO_2$  分子的结构示意图为图 5.5. 用  $\alpha_N$  和  $\alpha_O$  分别表示 N 和 O 原子  $2p_z$  轨道的 Coulomb 积分, 则其 HMO 久期方程为

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_O - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5-59)$$

由此方程容易解出三个离域  $\pi$  轨道的能量

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) + \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad \epsilon_2 = \alpha_O \quad \epsilon_3 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) - \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad (5-60)$$

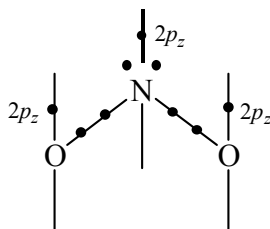


图 5.5  $NO_2$  分子成键示意图

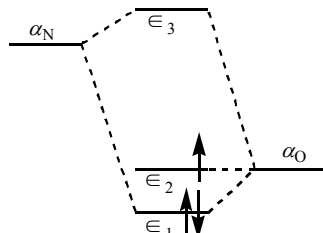


图 5.6  $NO_2$  的  $\pi$  轨道能级图

$NO_2$  分子的  $\pi$  轨道能级图为图 5.6.  $NO_2$  含有三个  $\pi$  电子 ( $2p_z$  电子), 其中两个电子占据成键  $\pi$  轨道  $\epsilon_1$ , 一个  $\pi$  电子占据非键  $\pi$  轨道  $\epsilon_2$ , 形成了有三个中心 (三个原子) 和三个电子的离域  $\pi$  键, 记为  $\Pi_3^3$ .

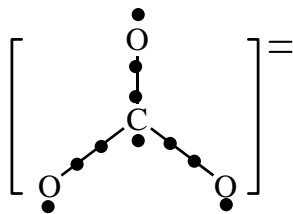


图 5.7  $CO_3^{2-}$  的结构图

还有一些含有大  $\pi$  键的无机共轭分子. 如  $O_3$  是三角形构型, 可形成三中心四电子的大  $\pi$  键  $\Pi_3^4$ ;  $CO_2$  和  $NO_2^+$  都是线型分子, 如取键轴方向为  $z$  轴, 则每个分子的  $2p_z$  电子可形成一个三中心四电子的大  $\pi$  键  $\Pi_3^4$ ,  $2p_z$  电子也可形成一个  $\Pi_3^4$ , 即每个分子有两个  $\Pi_3^4$ . 类似的分子还有:  $N_2O$ ,  $N_3^-$ ,  $BeCl_2$ ,  $HgCl_2$  等. 碳酸根离子  $CO_3^{2-}$  的结构为图 5.7 所示, 能形成大  $\pi$  键  $\Pi_4^6$ , 类似的分子还有  $NO_3^-$ ,  $SO_3$  和  $BF_3$  等.

#### 5.4.3 离域 $\pi$ 键形成的条件

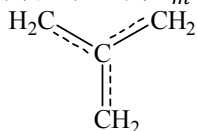
从以上这些例子可以看出, 离域  $\pi$  键不仅仅限于单双键交错的共轭分子, 凡是满足下列条件都可形成离域  $\pi$  键:



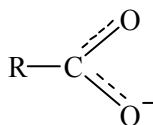
(1)参与形成  $\pi$  键的原子在同一平面上, 每个原子可提供  $p$  轨道且这些  $p$  轨道互相平行, 以保证这些  $p$  轨道最大限度的重迭.

(2)总的  $\pi$  电子数小于参与形成  $\pi$  键的  $p$  轨道数目的二倍.  $n$  个  $p$  轨道可组合成  $n$  个  $\pi$  型分子轨道, 其中成键、反键轨道各占一半. 如果  $\pi$  电子数  $m$  小于  $2n$ , 可保证成键电子数多于反键电子数, 因而有净的成键效应.

由  $n$  个共轭原子、 $m$  个  $\pi$  电子所形成的离域  $\pi$  键记为  $\Pi_m^n$ . 当  $m=n$  时, 称为正常离域  $\pi$  键, 如分子:



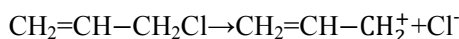
为  $\Pi_4^4$  即形成四中心四电子离域  $\pi$  键, 当  $m>n$  时, 称为多电子离域  $\pi$  键. 体系中含有 O, N, Cl, S 等带有孤对电子的原子时, 常形成这类离域  $\pi$  键. 如羧酸根



所形成的离域  $\pi$  键为  $\Pi_3^4$ , 当  $m<n$  时, 称为缺电子离域  $\pi$  键. 如丙烯基阳离子



的离域  $\pi$  键为  $\Pi_3^2$ . 氯丙烯中的 Cl 比较活泼, 因其容易放出  $\text{Cl}^-$  而生成稳定的丙烯基阳离子:



从而可以解释氯丙烯常发生离子型反应的原因.

#### 5.4.4 电荷密度

电荷密度一般指电子密度  $\rho(\mathbf{r})$ , 但这里所讨论的电荷密度却是指各个原子上的电子集居数 (或布居数,

英文为 population). 若  $\pi$  型分子轨道 
$$\psi_j = \sum_{r=1}^n c_{jr} \phi_r \quad (5-61)$$

其中  $\phi_r$  为原子  $r$  的形成  $\pi$  键的  $p$  轨道, 前面我们曾指出,  $c_{jr}^2$  近似为电子在原子轨道  $\phi_r$  的几率. 若  $\psi_j$  占有  $n_j$  个电子, 则  $\psi_j$  上的电子在原子  $r$  的集居数为 
$$q_{jr} = n_j c_{jr}^2 \quad (5-62)$$

$\pi$  电子在原子  $r$  的总的集居数  $q_r$  (即本节所指的电荷密度), 应该是对所有占据轨道  $\psi_j$  上的属于原子  $r$  的集居数求和:

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (5-63)$$

例如, 丁二烯分子, 占据  $\pi$  轨道为(5-46)式中的  $\psi_1$  和  $\psi_2$ , 由其中的组合系数和上式, 可算出碳原子 1 的电荷密度为

$$q_1 = 2 \times 0.3717^2 + 2 \times 0.6015^2 = 1.0$$

同理可得

$$q_2 = q_3 = q_4 = 1.0 \quad (5-64)$$

即丁二烯的  $\pi$  电子在四个碳原子上的电荷密度相等.

#### 5.4.5 键级

离域  $\pi$  电子在分子体系内诸共轭原子间运动, 对每对相邻共轭原子的成键作用都有贡献, 在实际应用中, 常用离域  $\pi$  电子的键级来表征这些  $\pi$  电子对成键作用的贡献大小. 相邻共轭原子  $r$  和  $s$  间离域  $\pi$  键的键级定义为

$$p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (5-65)$$

式中  $n_j$  为  $\psi_j$  上的电子数. 上式的求和仅遍及占据轨道, 不相邻共轭原子  $\pi$  键的键级定义为零.

由(5-46)式的组合系数, 容易写出丁二烯分子离域  $\pi$  键的键级:

$$p_{12}=2\times 0.3717\times 0.6015+2\times 0.6015\times 0.3717=0.894$$

$$p_{23}=0.447$$

$$p_{34}=0.894$$

具有离域  $\pi$  键的分子中还存在着定域键，如丁二烯分子各碳原子之间还有  $\sigma$  键，这些定域键的键级仍可采用其定义式(3-64)：

$$p_L=(\sum n-\sum n^*)/2 \quad (5-66)$$

由这个定义式可知，含有两个电子的定域键其键级是 1。若令相邻共轭原子  $r$  和  $s$  间的定域键和离域键的总键级为  $P_{rs}$ ，则

$$P_{rs}=1+p_{rs} \quad (5-67)$$

丁二烯分子碳原子间的总键级为  $P_{12}=P_{34}=1.894$   $P_{23}=1.447$

一般说来，键级越大，键能越大，而键长却越短。如丁二烯分子的 C-C 键长  $R$  约为： $R_{12}=R_{34}=1.35\text{\AA}$ ， $R_{23}=1.46\text{\AA}$ 。用键级可以定性估计键的强度和键长的相对大小。

#### 5.4.6 自由价

分子中的原子  $r$  与周围其它原子间的键级总和

$$N_r=\sum_s P_{rs} \quad (5-68)$$

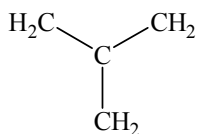
定义为该分子中原子  $r$  的成键度。成键度  $N_r$  表示了原子  $r$  的成键程度。同一种原子在不同的分子中，其成键度可能不同，既使在同一个分子中的同一种原子，因原子位置的不同、环境不同，成键度也可能不同，

用  $N_{max}$  表示碳原子在不同分子和不同环境中的最大成键度则定义

$$F_r=N_{max}-N_r \quad (5-69)$$

为碳原子  $r$  在某一分子环境中的自由价，自由价表示碳原子  $r$  在特定分子环境中的剩余成键能力。

利用(5-68)式可以计算分子



中的中心碳原子的成键度为

$$N_{\text{中心}}=4.732=N_{max}$$

碳原子在其它分子环境中的成键度都小于 4.732。所以碳原子的最大成键度就取为 4.732。碳原子在不同分子环境中的自由价为

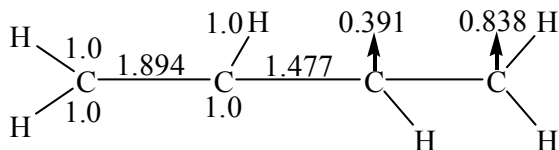
$$F_r=4.732-\sum_s P_{rs} \quad (5-70)$$

例如丁二烯分子的自由价为

$$F_1=F_4=0.838 \quad F_2=F_3=0.391$$

#### 5.4.7 分子图

对任一个共轭分子，可利用 HMO 方法计算出其  $\pi$  型分子轨道，由其中的原子轨道组合系数，容易算出各个碳原子的电荷密度、自由价及原子间的总键级。把这些数据标在分子的结构图上就形成了分子图，丁二烯的分子图如下



其中箭头表示自由价，碳原子下面的数值为电荷密度，其余数据为键级。

分子图定性地表示了分子结构的特征，能反映分子的性质。例如由分子图可以大概判断化学反应发生的位置：

(1)亲电子基团容易进攻电荷密度最大的原子。

(2)亲核基团容易进攻电荷密度最小的原子.

(3)自由基容易进攻自由价最大的原子.

## 5.5 杂化轨道理论

杂化轨道的概念是 1931 年由 Pauling 首先提出的, 后经许多化学家的不断完善, 以致发展成现代化学键理论的重要内容.

### 5.5.1 杂化轨道

CH<sub>4</sub> 分子具有正四面体的构型, 四个 C-H 键的键角都是 109°28'. C 原子的基电子组态为

$$\text{C: } 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$$

按价键理论, C 应有四个未配对的电子, 每个电子与 H 的 1s 电子配对形成 σ 键.

C 原子的 2s 轨道和 2p 轨道的能量差约 8.8eV(见表 3.1). C 原子的 2s 电子容易激发到 2p<sub>z</sub> 空轨道而形成具有四个未配对电子的激发态:

$$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 (\text{C 基态}) \rightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 (\text{C 激发态})$$

在 C 原子的这种激发态下, 可形成四个 C-H 键, 每个 C-H 键的键能为 4.28eV. 从能量的角度来看, 形成四个 C-H 键更为有利, 但这四个 C-H 键不能是等价的, 因为一个是 C<sub>2s</sub>-H<sub>1s</sub> 键, 3 个是 C<sub>2p</sub>-H<sub>1s</sub> 键. 实际上 CH<sub>4</sub> 中的四个 C-H 键是等价的, 这可用杂化轨道理论来解释.

所谓杂化, 是指同一原子的原子轨道的线性组合, 即假定在形成分子的过程中, 原子中某些能级相近的原子轨道可以互相混合, 从而产生新的原子轨道——杂化轨道:

$$\phi_k = \sum_i^n c_{ki} \phi_i, \quad k=1, 2, \dots, n \quad (5-71)$$

其中  $\phi_i$  为  $n$  个原子轨道,  $\phi_k$  为  $n$  个杂化轨道.

按照态叠加原理,  $\{\phi_i\}$  是原子中单电子的可能存在的状态. 那末  $\{\phi_i\}$  的线性组合也是这些单电子可能存在的状态, 即电子可能在杂化轨道上与其它原子的电子形成化学键.

杂化轨道理论主要用于解释分子的几何构型问题, 而影响分子几何构型的是原子轨道的角度部分, 所以可用原子轨道的角动部分来代替原子轨道, 对于  $s$ - $p$  杂化, 其参加杂化的四个原子轨道的角度部分是

$$\begin{aligned} s &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & p_x &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\theta \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{x'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} x & p_y &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{y'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} y \\ p_z &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{z'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} z \end{aligned} \quad (5-72)$$

显然

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = 1 \quad (5-73)$$

一个原子轨道  $\phi$  的成键能力, 取决于  $\phi$  与其它原子轨道的重迭积分  $S$ . 在核间距一定的情况下,  $S$  则与  $\phi$  在某一特定角度分布方向的极大值有关. 由(5-72)式可知, 若定义  $s$  轨道的成键能力  $f_s$  为  $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ , 则  $p$  轨道

的成键能力  $f_p$  为  $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ .

### 5.5.2 杂化轨道中的系数

考虑杂化轨道 
$$\phi = c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(c_1 + c_2\sqrt{3}x + c_3\sqrt{3}y + c_4\sqrt{3}z) \quad (5-74)$$

设在单位矢量  $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$  的方向上杂化轨道  $\phi$  取极大值。则由上式知

$$\phi_{\max} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(c_1 + c_2\sqrt{3}x_1 + c_3\sqrt{3}y_1 + c_4\sqrt{3}z_1) \quad (5-75)$$

在此方向上可适当调节系数  $c_1, c_2, c_3, c_4$ ，以使  $\phi_{\max}$  最大。

对于等性杂化，每个杂化轨道含有  $s$  轨道的成分相同，在这种情况下， $c_1$  是已知的，而且， $s, p_x, p_y, p_z$  是正交归一化的，若令杂化轨道也是归一化的，则由(5-74)式的第一个等式得

$$1 = \int \phi^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 \quad (5-76)$$

$$\text{令} \quad \beta = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 \quad (5-77)$$

$$\text{显然} \quad \beta = 1 - c_1^2 \quad (5-78)$$

在等性杂化  $c_1$  确定的情况下，(5-77)式即为  $\phi_{\max}$  取极大值时  $c_2, c_3, c_4$  所应满足的条件，令

$$F = \beta - c_2^2 - c_3^2 - c_4^2 = 0 \quad (5-79)$$

这是一个条件极值的问题，可用 Lagrange 不定乘子法求此极值，即

$$\frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_2} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_2} = 0 \quad \frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_3} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_3} = 0 \quad \frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_4} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_4} = 0 \quad (5-80)$$

把(5-75)式和(5-79)式代入上式，得

$$c_2 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}x_1 \quad c_3 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}y_1 \quad c_4 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}z_1 \quad (5-81)$$

$$\text{由上式得} \quad \beta = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = \frac{3}{16\pi\lambda^2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) = \frac{3}{16\pi\lambda^2} \quad (5-82)$$

$$\text{上式用到了} \mathbf{a}(x_1, y_1, z_1) \text{是单位矢量的假设。显然} \quad \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda} = \sqrt{\beta} \quad (5-83)$$

把上式代入(5-81)式，得到了等性杂化轨道的系数

$$c_2 = \sqrt{\beta}x_1 \quad c_3 = \sqrt{\beta}y_1 \quad c_4 = \sqrt{\beta}z_1 \quad (5-84)$$

把这些系数代回到(5-74)式中的第一个等式，就得到了极大值

$$\text{方向在} \mathbf{a}(x_1, y_1, z_1) \text{的杂化轨道} \phi_1: \quad \phi_1 = c_1s + \sqrt{\beta}x_1p_x + \sqrt{\beta}y_1p_y + \sqrt{\beta}z_1p_z \quad (5-85)$$

设另一个等性杂化轨道 2 的极大值方向在  $\mathbf{b}(x_2, y_2, z_2)$ ，同理可得

$$\phi_2 = c_1s + \sqrt{\beta}x_2p_x + \sqrt{\beta}y_2p_y + \sqrt{\beta}z_2p_z \quad (5-86)$$

杂化轨道之间必须尽可能满足最小排斥原理，即重迭积分最小。这就要求杂化轨道也和原子轨道一样，满足正交的条件：

$$0 = \int \phi_1 \phi_2 dv = c_1^2 + \beta(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) \quad (5-87)$$

因为  $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$  和  $\mathbf{b}(x_2, y_2, z_2)$  都是单位矢量，即

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= x_1\mathbf{i} + y_1\mathbf{j} + z_1\mathbf{k} \\ \mathbf{b} &= x_2\mathbf{i} + y_2\mathbf{j} + z_2\mathbf{k} \\ |\mathbf{a}| &= |\mathbf{b}| = 1 \end{aligned}$$

$$\text{令} \mathbf{a} \text{ 和 } \mathbf{b} \text{ 之间的夹角为 } \alpha, \text{ 则} \quad \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\alpha = \cos\alpha = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \quad (5-88)$$

$$\text{把上式代入(5-87)式，得} \quad c_1^2 + \beta\cos\alpha = 0$$

$$\text{两个等性杂化轨道极大值方向间的夹角为} \quad \cos\alpha = -\frac{c_1^2}{\beta} \quad (5-89)$$

### 5.5.3 $sp, sp^2$ 和 $sp^3$ 等性杂化轨道

#### 1) $sp$ 等性杂化

这是由  $s$  轨道和  $p_x$  轨道等性杂化形成的两个杂化轨道，在每个杂化轨道中， $s$  轨道的成分各占  $1/2$ ，即

$$c_1^2 = 1/2, \quad \beta = 1 - c_1^2 = 1/2$$

两个杂化轨道间的夹角为

$$\cos \alpha = -\frac{c_1^2}{\beta} = -1$$

$$\alpha = 180^\circ$$

令一个杂化轨道的极大值方向为  $\mathbf{a}(1, 0, 0)$ ，则另一个杂化轨道的极大值方向为  $\mathbf{b}(-1, 0, 0)$ 。由(5-85)式可写出两个杂化轨道

$$\phi_1 = c_1 s + \sqrt{\beta} x_1 p_x + \sqrt{\beta} y_1 p_y + \sqrt{\beta} z_1 p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \quad (5-90)$$

$$\phi_2 = c_1 s + \sqrt{\beta} x_2 p_x + \sqrt{\beta} y_2 p_y + \sqrt{\beta} z_2 p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x) \quad (5-91)$$

图 5.8 是  $sp$  杂化轨道的角度分布，其中(a)为  $\phi_1$ ，(b)为  $\phi_2$ ，

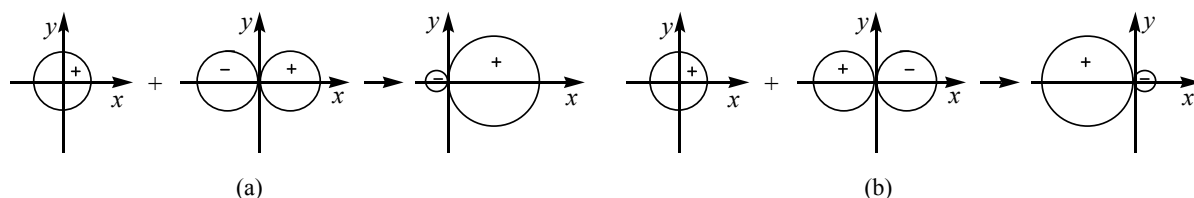
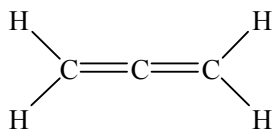


图 5.8  $sp$  杂化轨道的角度分布

$C_2H_2$  中的碳原子采用  $sp$  杂化轨道形成两个  $\sigma$  键，其余两个  $2p$  轨道形成  $\pi$  双键： $H-C \equiv C-H$ ,  $R-C \equiv N$  和



的中心碳原子也是形成  $sp$  杂化轨道，而且后者的中心碳原子的其余两个  $p$  轨道不在同一平面上，所以不能形成大  $\pi$  键，这导致四个氢原子不在同一平面上的分子构型，金属 Be, Zn, Cd, Hg 等的最外层电子组态为  $ns^2$ ，都可采用  $sp$  杂化轨道而形成线性分子，如  $BeCl_2$ ,  $BeH_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $Zn(CH_3)_2$  等。

#### 2) $sp^2$ 等性杂化

在这种杂化轨道中，有三个原子轨道  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  参加杂化，共形成三个杂化轨道  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ ，在三个等性杂化轨道中， $s$  轨道所占的成分都是  $1/3$ ，即

$$c_1^2 = \frac{1}{3}, \quad \beta = \frac{2}{3}, \quad \cos \alpha = -\frac{1}{2}, \quad \alpha = 120^\circ$$

三个杂化轨道的极大值方向可选在  $xy$  平面的任意方向，习惯上选取  $\phi_1$  的极大值方向  $\mathbf{a}$  为  $x$  轴的正向，由三个杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$  容易算出  $\phi_2$  和  $\phi_3$  的极大值方向  $\mathbf{b}$  和  $\mathbf{c}$ ，即

$$\phi_1: \mathbf{a}(x_1, y_1, z_1) = \mathbf{a}(1, 0, 0) \quad \phi_2: \mathbf{b}(x_2, y_2, z_2) = \mathbf{b}\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \phi_3: \mathbf{c}(x_3, y_3, z_3) = \mathbf{c}\left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad (5-92)$$

$sp^2$  等性杂化轨道的极大值方向如图 5.9 所示。

分别把(5-92)式中的坐标数据代入到(5-85)式可得到三个杂化轨道

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \quad (5-93)$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \quad (5-94)$$

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \quad (5-95)$$

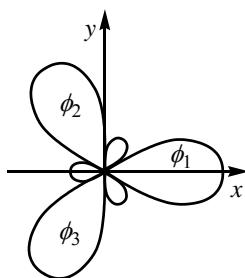
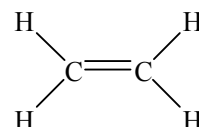


图 5.9  $sp^2$  杂化轨道



$C_2H_4$  中的碳原子采用  $sp^2$  杂化轨道形成三个  $\sigma$  键, 剩下的  $p$  轨道形成  $\pi$  键:  $H$   $H$ . 第三主族原子也可采用  $sp^2$  杂化轨道形成分子, 如  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BI_3$ ,  $B(CH_3)_3$ ,  $Gal_3$  等.

### 3) $sp^3$ 等性杂化

这种杂化是由四个原子轨道  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  参与杂化, 形成四个杂化轨道  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$  和  $\phi_4$  每个等性杂化轨道的  $s$  轨道成分均为  $\frac{1}{4}$ , 即  $c_1^2 = \frac{1}{4}$ ,  $\beta = \frac{3}{4}$ ,  $\cos\alpha = -\frac{1}{3}$ ,  $\alpha = 109^\circ 28'$

可把(5-85)式所表示的杂化轨道  $\phi_i$  改记为  $\phi_i$ , 则

$$\phi_i = c_1 s + \sqrt{\beta} x_i p_x + \sqrt{\beta} y_i p_y + \sqrt{\beta} z_i p_z = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} (x_i p_x + y_i p_y + z_i p_z) \quad (5-96)$$

式中的  $i=1, 2, 3, 4$  对应于四个杂化轨道, 因为四个轨道极大值方向的夹角为  $109^\circ 28'$ , 恰是正四面体的体心指向其四个顶点的方向间的夹角, 所以四个杂化轨道极大值方向的单位矢量可选为

$$\phi_1: \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_2: \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_3: \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_4: \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (5-97)$$

$sp^3$  杂化轨道如图 5.10 所示. 把(5-97)式的四组坐标分别代入到(5-96)式, 可得四个杂化轨道:

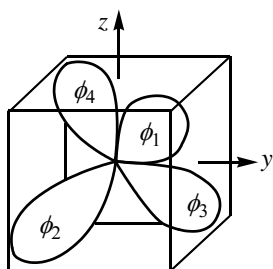


图 5.10  $sp^3$  杂化轨道图型

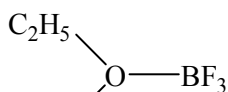
$$\phi_1 = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \quad (5-98)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z) \quad (5-99)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \quad (5-100)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z) \quad (5-101)$$

C 原子可采用  $sp^3$  杂化轨道形成四个  $\sigma$  键, 如  $CH_4$  和  $C_2H_6$  分子, B, O, N 等原子也可以采用  $sp^3$  杂化



轨道形成分子, 如  $C_2H_5$ ,  $H_2O$  和  $NH_3$  等分子.

### 5.5.4 不等性杂化轨道

在前面这些杂化原子轨道所形成的分子中, 有些由  $sp^2$  杂化轨道所形成的  $\sigma$  键的键角偏离  $120^\circ$ .  $sp^3$  杂化轨道所形成的键角偏离  $109^\circ 28'$ , 这些杂化轨道实际上是不等性杂化轨道. 所谓不等性杂化, 是指参加杂化的角量子数  $l$  相同的原子轨道, 对各杂化轨道的贡献不等.

例如  $NH_3$  分子, N 原子的  $sp^3$  杂化轨道中的三个轨道分别与三个 H 原子形成  $\sigma$  键, N 原子的一对孤对电子占据另一个杂化轨道. 在这四个杂化轨道中, 由孤对电子占据的杂化轨道不参与成键, 其上的孤对电子只受 N 核的作用, 应比较密集地分布在 N 核周围. 因此, 孤对电子所占据的杂化轨道应含有较多  $s$  轨道成分, 相应的  $p$  轨道成分较少; 而与 H 原子成键的三个杂他轨道刚含有较多的  $p$  轨道成分和较少的  $s$  轨道成分, 即其性质应更接近于  $p$  轨道, 因而其键角倾向于互相垂直. 实际上,  $NH_3$  中 N—H 键的夹角为  $107^\circ$ , 小于  $sp^3$  等性杂化的键角  $109^\circ 28'$ .

$H_2O$  中的 O 原子也是  $sp^3$  杂化, 有两对孤对电子占据两个杂化轨道, 其不等性的程度大于  $NH_3$  分子,

两个成键的杂化轨道中  $p$  轨道的成分更多，因而其键角比  $\text{NH}_3$  的更小，为  $104.5^\circ$ 。

### 5.5.5 $d-s-p$ 杂化

有些原子的  $d$  轨道能量与  $s$  轨道和  $p$  轨道的能量相近，可形成  $d-s-p$  杂化轨道，例如过渡金属原子的  $3d$  轨道与  $4s$  和  $4p$  轨道杂化，形成的杂化轨道与各种配位体结合成络合物。 $d-s-p$  杂化轨道的系数的推求比较繁锁，在这里只给出  $dsp^2$ ， $dsp^3$  和  $d^2sp^3$  杂化轨道及其构型，表 5-1（见 290 页）列出了这些杂化轨道。

## 5.6 离域分子轨道和定域分子轨道

### 5.6.1 两种分子轨道的特点

在分子轨道理论中，采用 LCAO-MO 近似，即把分子轨道表示为各个原子轨道的线性组合。

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b + c_c \phi_c + \dots \quad (5-102)$$

其中组合系数的平方  $c_a^2, c_b^2, c_c^2, \dots$  近似为分子轨道  $\psi$  上的电子分别在原子轨道  $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \dots$  上的几率。这就意味着每个分子轨道上的电子都是在分子的整体范围内运动，或者说分子轨道是离域的，即非定域在任何两个特定的原子之间而形成定域键。

离域分子轨道模型是成功的，用这种模型所计算出来的电离能、激发能、总能量、电荷密度、偶极矩等分子的各种性质与实验值符合得较好。另一方面，按照化学家的传统观念，分子轨道应该是定域的，例如，两个原子之间可形成  $\sigma$  或  $\pi$  型的电子对键，某些原子具有孤对电子，按照这种观念，成键电子或孤对电子只能定域在两个特定的原子之间或一个原子周围，大量事实表明，分子中的许多性质是与这种定域电子的模型相联系的。例如，所有饱和烃中的 C—H 或 C—C 键的键能都近似相等，而分子的总键能则近似等于各键键能之和。C—H 键的键矩在各种分子中近似相同，分子的偶极矩近似为其键矩的矢量和。这说明 C—H 或 C—C 等基团的成键电子在不同的分子中基本上仍定域在原来的原子间。这些事实说明，用分布在分子某一局部区域的轨道（定域轨道）来描述这些性质更为合理。

表 5-1  $d-s-p$  杂化轨道

杂化类型	参加杂化的原子轨道	杂化轨道	杂化轨道构型 and 对称性
$dsp^2$	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}p_x)$ $\phi_2 = \frac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}p_y)$ $\phi_3 = \frac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_z)$ $\phi_4 = \frac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_z)$	正方形 $D_{4h}$
$dsp^3$	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$ $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$ $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$	对三棱锥形 $D_{3h}$

$dsp^3$	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z + d_{z^2})$ $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z - d_{z^2})$	对三棱锥形 $D_{3h}$
$dsp^3$	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{2}d_{z^2} + \sqrt{3}p_z)$ $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{3}p_x)$ $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{3}p_y)$ $\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{3}p_x)$ $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{3}p_y)$ $\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{2}d_{z^2} - \sqrt{3}p_z)$	正八面体形 $O_h$

既然离域分子轨道模型和定域分子轨道模型都能成功地描述分子的状态，这两种模型的差异就只能是表面上的，两种轨道间必存在着某种变换关系，下面以  $H_2O$  分子为例来讨论这种变换关系。

### 5.6.2 两种分子轨道间的变换

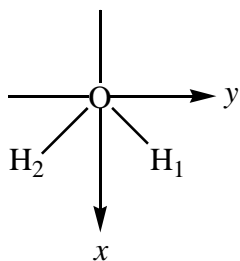


图 5.11  $H_2O$  分子的构型和坐标系，其中  $x$  轴垂直纸面指向读者

$H_2O$  分子的几何构型和坐标轴的选取如图 5.11 所示.  $H_2O$  一分子属于  $C_{2v}$  点群，它的分子轨道必须属于  $C_{2v}$  的四种对称类型  $a_1, b_1, a_2, b_2$  之一，具有相同对称类型的原子轨道才能组合成分子轨道. O 的原子轨道  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  本身都属于  $C_{2v}$  的某种对称类型，即它们都是对称性匹配的轨道，H 的原子轨道  $1s_{H1}$  和  $1s_{H2}$ ，不属于  $C_{2v}$  的任何一种对称类型，须将这两个轨道线性组合起来以构成  $C_{2v}$  的对称性匹配轨道：

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{H1} + 1s_{H2}) \quad (5-102)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{H1} - 1s_{H2}) \quad (5-103)$$

于是我们可以根据  $C_{2v}$  的变换性质把所有这些对称性匹配的原子轨道分类，表 5-2 列出了各种原子轨道的对称类型，其中  $a_1$  型轨道对于群的全部操作都是对称的， $b_1$  在  $\hat{C}_2(z)$  和  $\hat{\sigma}'(yz)$  操作下是反对称的，在  $\hat{\sigma}(xz)$  操作下是对称的， $b_2$  在  $\hat{C}_2(z)$  和  $\hat{\sigma}(xz)$  操作下是反对称的，在  $\hat{\sigma}'(yz)$  操作下是对称的。在这些原子轨道中，没有属于  $a_2$  的对称类型。

表 5-2 原子轨道的对称类型

$a_1$	$b_1$	$b_2$
$1s$	$2p_x$	$2p_y$
$2s$		$h_2$
$2p_z$		
$h_1$		



可把属于同一对称类型的原子轨道组合成分子轨道。显然， $2p_x$  轨道只能是非键轨道。其它分子轨道中的组合系数和轨道能量可按 SCF 方法计算，计算结果列于表 5-3 中。

表 5-3 H<sub>2</sub>O 的 SCF 计算结果\*

对称类型	占据轨道	轨道能量(eV)	LCAO 系数						
			1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	1s <sub>H1</sub>	1s <sub>H2</sub>
$b_1$	$\psi_5$	-11.0			1.00				
$a_1$	$\psi_4$	-12.7	0.09	-0.51			0.78	0.26	0.26
$b_2$	$\psi_3$	-17.0				0.62		0.42	-0.42
$a_1$	$\psi_2$	-35.0	-0.22	0.84			0.13	0.15	0.15
$a_1$	$\psi_1$	-559.1	0.99	0.01					

\*引自“J. N. 默雷尔等. 原子价理论, 科学出版社, 1978”

在这五个占据轨道中，其中  $\psi_1$  几乎全是 O 的 1s 轨道成分； $\psi_2$  的主要成分是 O 的 2s 轨道， $\psi_5$  是 O 的  $2p_x$  轨道；这三个轨道基本上是定域轨道。 $\psi_3$  和  $\psi_4$  轨道是两个成键的非定域轨道。H<sub>2</sub>O 的 10 个电子占据在这 5 个轨道上，其总的波函数为 10 阶的 Slater 行列式。为简化起见，把这个 10 阶行列式写成如下形式：

$$\Psi = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3 \psi_4 \bar{\psi}_4 \psi_5 \bar{\psi}_5| \quad (5-104)$$

其中  $\psi_1$  表示  $\psi_1\alpha$ ， $\bar{\psi}_1$  表示  $\psi_1\beta$ 。

如果把行列式的某一行（或列）乘以一个因子加到另一行（或列）上，行列式的值不变，即可不变。例如，把第三列乘以  $c$  加到第一列，第四列乘以  $c$  加到第二列，可得到等价的波函数  $\Psi$

$$\Psi = |(\psi_1 + c\psi_2)(\bar{\psi}_1 + c\bar{\psi}_2)\psi_2\bar{\psi}_2\psi_3\bar{\psi}_3\psi_4\bar{\psi}_4\psi_5\bar{\psi}_5| \quad (5-100)$$

上式表明，电子的占据轨道为：

$$\psi_1 + c\psi_2, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$$

这组占据轨道虽然不同于原来的占据轨道  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ ，但二者所构成的总的波函数  $\Psi$  却是相同的。这说明分子轨道的某种线性组合而形成的一组新的分子轨道并不会改变电子总体的状态  $\Psi$ 。在量子化学中，把这种分子轨道的线性组合而得到一组新的分子轨道的变换称为  $U$  变换，即在  $U$  变换下，电子的总波函数  $\Psi$  不变，总电荷密度也不变。设原来的分子轨道为  $\{\psi_i\}$ ，经  $U$  变换后的分子轨道为  $\{u_i\}$ ，且每个轨道都占据

$$\text{两个电子，则总电荷密度} \quad \rho = N \int |\Psi|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_N = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i|^2 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |u_i|^2 \quad (5-106)$$

式中  $N$  为分子中的总电子数。

如果  $\{\psi_i\}$  是非定域的分子轨道，上式表明，总电荷密度为各个轨道的电子云迭加而成；如果  $\{u_i\}$  是经  $U$  变换后所得到的定域在各个键附近的定域轨道，则上式表明，总电荷密度也可看成是每个键周围电子云拼凑而成的，这就是定域轨道和非定域轨道之间的关系。

下面我们将利用这种变换关系，把 H<sub>2</sub>O 的非定域轨道变换成定域轨道。H<sub>2</sub>O 的非定域成键轨道是  $\psi_4$  和  $\psi_3$ 。把  $\psi_4$  和  $\psi_3$  线性组合成两个定域成键轨道  $u_4$  和  $u_3$ ，即  $u_4$  和  $u_3$  分别为定域在两个 O—H 键上的轨道，在 H<sub>2</sub>O 分子的  $\hat{C}_2(z)$  和  $\hat{\sigma}(xz)$  操作下， $u_3$  和  $u_4$  应该互换，因而  $u_3$  和  $u_4$  可写成如下形式：

$$u_3 = \lambda\psi_4 + \mu\psi_3 \quad (5-107)$$

$$u_4 = \lambda\psi_3 - \mu\psi_4 \quad (5-108)$$

其中  $\psi_4$  属  $a_1$  对称类型，在所有操作下不变； $\psi_3$  属  $b_2$  对称类型，在  $\hat{C}_2(z)$  和  $\hat{\sigma}(xz)$  操作下改变符号，以上两式可在这两个操作下互换。而且，定域轨道间也应该是正交归一化的，利用  $\psi_3$  和  $\psi_4$  的正交归一化条件，得

$$\lambda = \mu = 0.707 \quad (5-109)$$

把  $\lambda$  和  $\mu$  的数值代入(5-107)式和(5-108)式，利用表 5-3 的 LCAO 系数，得

$$u_3 = 0.066 \, 1s - 0.358 \, 2s + 0.441 \, 2p_y + 0.566 \, 2p_z + 0.486 \, 1s_{H1} + 0.112 \, 1s_{H2} \quad (5-110)$$

$$u_4 = 0.066 \, 1s - 0.358 \, 2s - 0.441 \, 2p_y + 0.566 \, 2p_z + 0.486 \, 1s_{H1} + 0.112 \, 1s_{H2} \quad (5-111)$$

这两个轨道已经基本上定域化了，可近似地看成是 O 原子的两个  $sp^3$  杂化轨道分别与两个 H 原子 1s 轨道形

成两个  $\sigma$  键。

按照这种作法，可以把  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\psi_2$  和  $\psi_5$  组合起来，形成两个孤对电子轨道：

$$u_2 = 0.707(\psi_2 + \psi_5) = -0.157 1s + 0.596 2s + 0.707 2p_x + 0.093 2p_z + 0.107 1s_{\text{H1}} + 0.107 1s_{\text{H2}} \quad (5-112)$$

$$u_5 = 0.707(\psi_2 - \psi_5) = -0.157 1s + 0.596 2s - 0.707 2p_x + 0.093 2p_z + 0.107 1s_{\text{H1}} + 0.107 1s_{\text{H2}} \quad (5-113)$$

这两个定域轨道可近似地看成是 O 原子的两个  $sp^3$  杂化轨道，因其被孤对电子占据，故含有较多的  $2s$  轨道成分，而  $u_3$  和  $u_4$  则含有较多的  $2p$  轨道成分。

从以上这些讨论可知，非定域分子轨道经  $U$  变换后可变为定域分子轨道，但电子的总波函数  $\Psi$  不变，所以在涉及到与  $\Psi$  有关的分子总体性质时，定域轨道模型和非定域轨道模型都能给出满意的结果。而定域轨道模型具有化学直观性，常为化学家们所喜爱。目前比较精确的非定域分子轨道是解 Hartree-Fock-Roothaan 方程所得到的正则轨道[见(2-66)式]，其轨道能量具有明确的物理意义，轨道能量的负值近似为电离能。在对这些正则轨道的定域化过程中，须把不同能量的轨道组合起来以形成定域轨道，故定域轨道的能量没有明确的物理意义。定域轨道只能看成是大量电子统计平均的结果，不能设想一个电子只能定域在某个键周围而不分布在其它区域。因此，在涉及单个电子的性质时(例如光谱和能谱等性质主要与单电子的跃迁有关)，定域轨道模型常不能给出满意的结果。在这种情况下，一般应采用非定域轨道模型。

## 5.7 缺电子分子和多中心键

铍、硼、铝等原子所含有的价电子数少于其价轨道的数目，这类原子常统称为缺电子原子。氢、碳、硅等原子含有的价电子数等于其价轨道的数目，这类原子常称为等电子原子，当缺电子原子与等电子原子结合成分子时，其中价电子数少于分子价轨道的数目，这样的分子叫做缺电子分子。缺电子分子的电子结构有其自身的特点，有必要在此单独讨论。

### 5.7.1 硼烷的电子结构

硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )分子是典型的缺电子分子，关于  $\text{B}_2\text{H}_6$  的几何构型，曾发生过长时期的争论。后来经电子衍射实验、光谱实验和核磁共振等实验都证实  $\text{B}_2\text{H}_6$  是桥式构型，其键长和键角示于图 5.12。  $\text{B}_2\text{H}_6$  分子的两个 B 原子和两侧的四个 H 原子在同一平面上，形成四个 B—H 键；另外两个 H 原子分别位于该平面的上方和下方，形成了 B—H—B 桥键。这种桥键是两电子三中心的离域键，可用杂化轨道理论来说明这种键的形成。

在  $\text{B}_2\text{H}_6$  中，B 原子采用  $sp^3$  杂化轨道与另一 B 原子的  $sp^3$  杂化轨道以及 H 原子的  $1s$  轨道互相重叠组成了桥式三中心分子轨道，有两个电子填充成键，即生成双电子三中心桥键。每个 B 原子的其余两个  $sp^3$  杂化轨道分别与两端的两个 H 原子的  $1s$  轨道形成正常  $\sigma$  键，每个  $\sigma$  键上有两个电子。图 5.13 表示了三中心分子轨道的模型和 12 个价电子的填充情况。

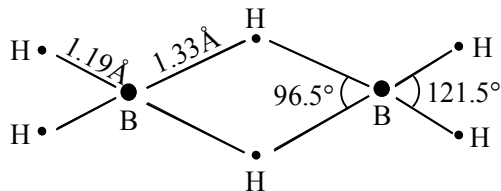


图 5.12  $\text{B}_2\text{H}_6$  的构型

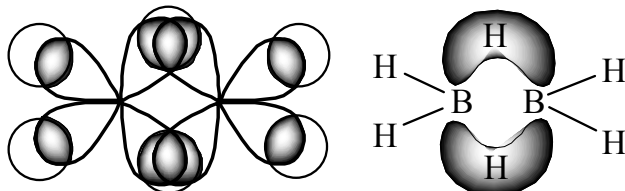


图 5.13  $\text{B}_2\text{H}_6$  分子三中心轨道和三中心键模型

这种三中心的分子轨道是一种离域轨道，其上的两个电子在三个原子间运动，不是只定域在两个原子之间，可以仿照对离域  $\pi$  键的处理，用 HMO 方法定性地计算这种三中心分子轨道的能级，设  $\phi_{\text{B1}}$  和  $\phi_{\text{B2}}$  分别表示两个 B 原子的一个  $sp^3$  杂化轨道， $\phi_{\text{H}}$  表示位于桥键上的 H 原子的  $1s$  轨道，则三中心的分子轨道可表示为

$$\psi = c_1 \phi_{\text{B1}} + c_2 \phi_{\text{B2}} + c_3 \phi_{\text{H}} \quad (5-114)$$

若令  $\alpha_B$  和  $\alpha_H$  分别表示 B 原子  $sp^3$  杂化轨道和 H 原子  $1s$  轨道的 Coulomb 积分,  $\beta$  表示 B 原子  $sp^3$  杂化轨道与 H 原子  $1s$  轨道的交换积分, 忽略两个 B 原子  $sp^3$  杂化轨道间的变换积分, 即可得到与(5-59)式相似的久期方程:

$$\begin{vmatrix} \alpha_B - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_H - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5-115)$$

由此方程可解出

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_H) + \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_B - \alpha_H}{2\beta}\right)^2 + 2} & \epsilon_2 &= \alpha_B \\ \epsilon_3 &= \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_H) - \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_B - \alpha_H}{2\beta}\right)^2 + 2} \end{aligned} \quad (5-116)$$

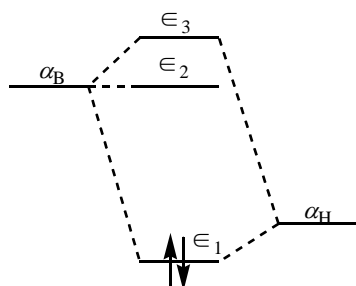


图 5.14 B-H-B 离域轨道的能级图

B—H—B 离域轨道的能级图示于图 5.14. 有两个电子填充在  $\epsilon_1$  能级轨道上, 形成双电子三中心桥键.

从这个 HMO 定性的能级图可以看出, 虽然 B-H-B 是一种缺电子键, 但填充更多的电子并不能增加键的强度, 这可以解释缺电子分子普遍存在的原因. 除了  $B_2H_6$  以外, 硼氢类缺电子分子还有  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_5H_{11}$ ,  $B_6H_{12}$  等, 并都已经由实验确定了其几何构型.

## 5.7.2 其它缺电子分子

不仅硼氢类化合物可形成缺电子分子, 铍和铝原子也能形成缺电子分子, 例如  $Be(BH_4)_2$ ,  $Al(BH_4)_3$ ,  $Be_2(CH_3)_4$  和  $Al_2(CH_3)_6$  等分子都是缺电子分子.  $Be(BH_4)_2$  分子中的 Be 原子缺少两个价电子; 每个 B 原子缺少一个价电子, 总共缺少四个价电子, 应形成四个双电子三中心键, 其中 Be 和 B 原子都采用  $sp^3$  杂化轨道成键. 图 5.15 是  $Be(BH_4)_2$  的成键示意图, 在  $Al(BH_4)_3$  分子中, Al 原子采用了  $d^2sp^3$  杂化轨道, 故缺少三个价电子, 三个 B 原子缺少三个价电子, 共缺少六个价电子.  $Al(BH_4)_3$  形成六个双电子三中心键, 图 5.16 是其成键示意图.

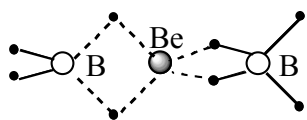


图 5.15  $Be(BH_4)_2$  成键示意图

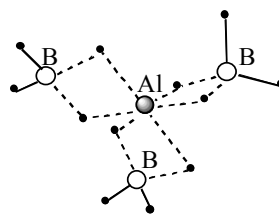


图 5.16  $Al(BH_4)_3$  的成键示意图

在二甲基铍和三甲基铝的蒸气中可形成二聚分子, 其中甲基中 C 的一个  $sp^3$  杂化轨道可与 Be 或 Al 的  $sp^3$  杂化轨道形成双电子三中心桥键. 这两种分子的成键示意图分别示于图 5.17 和图 5.18 中.

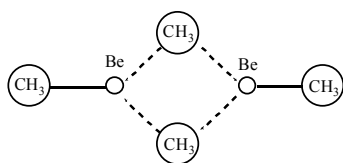


图 5.17  $Be_2(CH_3)_4$  的成键示意图

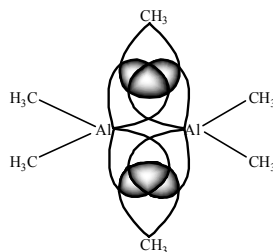


图 5.18  $Al_2(CH_3)_6$  的成键示意图

## 5.8 分子的几何构型

分子几何构型的确定既可以采用实验方法也可以采用理论方法。实验方法包括，电子衍射，X 射线衍射、红外光谱等，理论方法主要是计算分子的总能量。在不同的键长键角下计算分子的总能量，总能量最低时所对应的键长键角。即为分子的稳定几何构型—这些确定分子几何构型的方法都是精确而有效的。并且已经积累了大量的分子几何构型的数据，需要者可从一般的《化学和物理手册》中查到。本节的目的在于给出一些简单判据，以定性判断一些简单分子的构型。

### 5.8.1 三原子分子的几何构型—沃尔斯(Walsh)规则

实验和理论计算都表明， $\text{CO}_2$  在基态时是直线形的，而在某些激发态时则是三角形的。这一事实提示我们：分子的几何构型与分子的电子组态有某种联系。为此，我们来考察一下  $\text{CO}_2$  分子的能级和分子轨道图形。图 5.19 是直线形和三角形的  $\text{CO}_2$  分子价轨道的图形。图中的  $2sp_\sigma$  是  $2s$  和  $2p$  的  $sp$  杂化轨道， $2p_\sigma$  是可形成  $\sigma$  键的  $2p$  轨道， $2p_\pi$  是可形成  $\pi$  键的  $2p$  轨道。

$5\sigma_g$			$7a_1$
$2\pi_u$			$6a_1$
			$2b_1$
$1\pi_g$			$4b_2$
			$1a_2$
$1\pi_u$			$5a_1$
			$1b_1$
$3\sigma_u$			$3b_2$
$4\sigma_g$			$4a_1$
$2\sigma_u$			$2b_2$
$3\sigma_g$			$3a_1$

图 5.19 直线形(a)和三角形(b)  $\text{CO}_2$  价轨道图形

图 5.19 表明，在三角形构型下， $6a_1$  轨道是三原子的成键轨道，而其对应的直线形  $2\pi$  轨道是反键轨道，

所以  $6a_1$  轨道能量比  $2\pi_u$  轨道能量低。在三角形构型下，两个 O 原子的反键轨道  $1a_2$  和  $4b_2$ ，其能量应比对应的直线形轨道  $1\pi_g$  为高，这是因为三角形构型的两个 O 原子靠得近了。总之， $\text{CO}_2$  分子在几何构型变化时，其轨道能量要发生变化，图 5.20 是键角  $\angle\text{OCO}$  分别为  $90^\circ$ ， $120^\circ$ ， $180^\circ$  时的轨道能量相关图。

当  $\text{CO}_2$  在基态时，直线的最高占据轨道是  $1\pi_g^4$ 。在三角形构型下，低于  $1\pi_u$  的轨道能量或升高或降低，而  $1\pi_g$  的轨道能量则升高较大，所以在  $\text{CO}_2$  基态时，直线构型的总能量较低  $\text{CO}_2$  应为直线形。

对于  $\text{CO}_2$  的第一激发态： $1\pi_g^3 2\pi_u^1$ ，直线形的  $2\pi_u$  能量比三角形的  $6a_1$  能量高得多，以致其三角形构型更稳定，实际上激发态  $\text{CO}_2$  的键角  $\angle\text{OCO}$  约为  $122^\circ$ 。

图 5.20 的这种能级与构型的关系，也适用于含有  $s$ ， $p$  轨道成键的其它较轻的三原子分子。

对于含有 12~16 个价电子的基态三原子分子，其  $2\pi_u$  轨道是空轨道，其直线构型的能量应低于三角形构型的能量，这些分子应是直线形的。如基态分子  $\text{C}_3$ ， $\text{C}_2\text{N}$ ， $\text{CN}_2$ ， $\text{NCO}$ ， $\text{CO}_2^+$ ， $\text{CO}_2^-$  等。

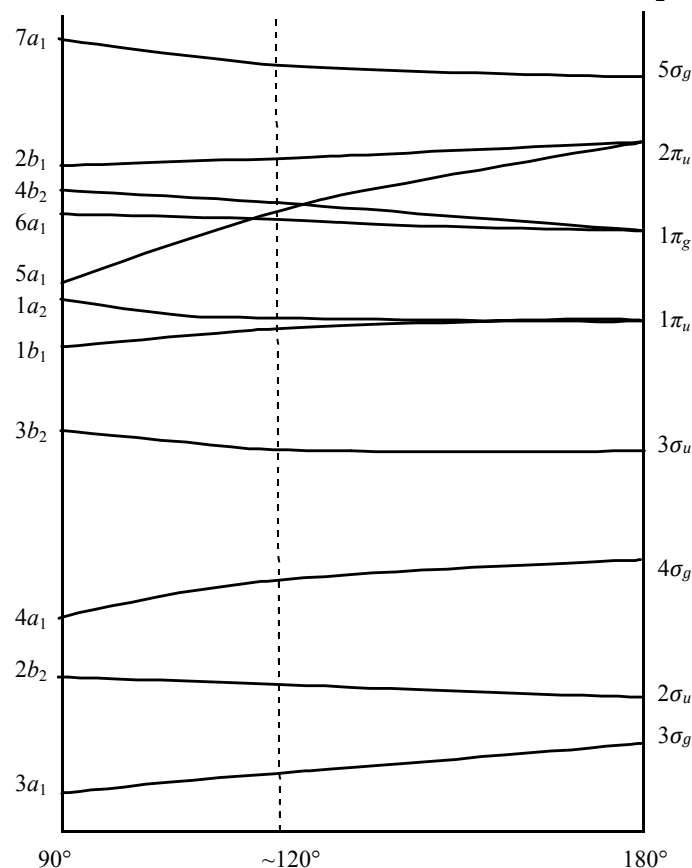


图 5.20  $\text{CO}_2$  轨道能量与键角  $\angle\text{OCO}$  的关系

对于含有 17~20 个价电子的基态三原子分子，其  $2\pi_u$  轨道是占据轨道，三角形构型的能量应低于直线形构型的能量，这些分子应是三角形的，如基态分子  $\text{NO}_2$ ， $\text{O}_3$ ， $\text{ClO}_2$ ， $\text{Cl}_2\text{O}$  等。

这就是 Walsh 规则，最初以这种定性的方式提出，后为实验和理论计算所证实。Walsh 规则只适用于  $s$  和  $p$  轨道参与成键的分子。当  $d$  轨道参与成键时，能级与构型的关系将更为复杂。图 5.20 已不再实用，Walsh 规则也不再成立。

### 5.8.2 多原子分子的几何构型——价电子对互斥理论

价电子对包括成键电子对和孤对电子对。价电子对互斥理论认为各价电子对之间存在着相互排斥作用，相距越远越稳定。这就要求分布在中心原子周围的各电子对尽可能互相远离。虽然这个理论是定性的，但可以解释许多简单分子的几何构型。

(1) 分子中只含有形成单键的电子对，没有孤对电子对和双键电子对，则各个单键的电子对尽量互相远

离，由中心原子形成单键的数目可知其分子构型。

(2)孤对电子对相当于单键电子对，但因孤对电子更靠近核而对其它键电子对排斥较强，故孤对电子能使各单键的键角变小。

(3)双键和三重键的电子对，只看成是一个电子对，但对其它单键电子对的排斥作用更强，故使其它单键的键角变得更小。

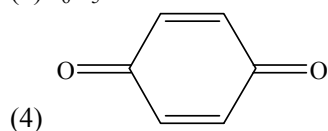
表 5-4 列出了一些简单分子的构型。

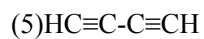
表 5-4 简单分子的几何构型

几何构型	分 子
直线形	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2, \text{HgCl}_2, \text{HCN}, \text{ICl}_2^-, \text{I}_3^-, \text{XeF}_2$
正三角形	$\text{NO}_3^-, \text{SO}_3, \text{BX}_3 (\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
三角形（弯曲形）	$\text{SnX}_2, \text{NO}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{SCl}_2, \text{NH}_2^-, \text{H}_2\text{S}$
四面体形	$\text{NH}_4^+, \text{CH}_4, \text{SiF}_4, \text{SO}_4^{2-}, \text{TeCl}_4, \text{SbF}_4^-, \text{SF}_4$
三角锥形	$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+, \text{NF}_3, \text{SO}_3^{2-}$
三方双锥形	$\text{PCl}_5, \text{PF}_5, \text{SF}_4\text{O}$
T 形	$\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$
八面体形	$\text{SF}_6, \text{PCl}_6^-, \text{AlF}_6^-$
四方锥形	$\text{SbF}_5^{2-}, \text{IF}_5, \text{BrF}_5$
四方形	$\text{ICl}_4^-, \text{XeF}_4$
五角双锥形	$\text{IF}_7$
五角锥形	$\text{SbBr}_6^{3-}$

## 习 题

1. 设  $\text{H}_3$  和  $\text{H}_3^+$  均为三角形构型，试用简单分子轨道理论（HMO）讨论  $\text{H}_3$  和  $\text{H}_3^+$  的相对稳定性。
2. 设环丁二烯是四方形构型，用 HMO 法计算环丁二烯的  $\pi$  电子能级。
3. 用 HMO 法计算丙烯基分子  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$   $\pi$  电子能级和分子轨道，计算电荷密度、键级、自由价，作出分子图。
4. 用 HMO 法比较丙烯基分子  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 、丙烯基阳离子  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2]^+$  和丙烯基阴离子  $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2]^-$  的相对稳定性。
5. 设丁二烯分子中有一个电子从最高占据轨道跃迁到最低空轨道，试计算这种激发态丁二烯分子的电荷密度、键级、自由价。
6. 试写出一个在  $\theta=45^\circ$ ， $\phi=45^\circ$  方向上的  $sp^3$  杂化轨道。
7. 若令一个杂化轨道的方向与  $z$  轴正方向同向，另外两个杂化轨道在  $xoz$  平面上，求  $sp^2$  三个杂化轨道。
8. 试估计  $\text{BF}_4^-$  的几何构型并说明其成键情况。
9.  $\text{B}_3\text{H}_9$  分子尚未制备出来，试判定它的可能结构。
10. 下列分子中哪些有大  $\pi$  键，并用  $\Pi_n^m$  符号表示之。
  - (1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
  - (2)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$
  - (3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$





11. 令  $s-p$  杂化轨道

$$\phi = c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z$$

的极大值方向的单位矢量为  $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$ , 若  $s$  轨道的成键能力为 1,  $p$  轨道的成键能力为  $\sqrt{3}$ , 则杂化轨道  $\phi$  的成键能力  $f_\phi$  为

$$f_\phi = c_1 + \sqrt{3}(c_2x_1 + c_3y_1 + c_4z_1)$$

试证明:

$$(1) f_\phi = c_1 + \sqrt{3(1 - c_1^2)}$$

(2) 等性杂化轨道  $sp, sp^2, sp^3$  的成键能力都大于  $\sqrt{3}$ 。

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的是使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，以使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系



第六章 络合物结构和配位场理论 .....	149
6.1 络合物的价键理论 .....	149
6.1.1 价键理论 .....	149
6.1.2 价键理论的成功和局限性 .....	150
6.2 晶体场理论 .....	150
6.2.1 正八面体配位场的势能函数 .....	150
6.2.2 在正八面体配位场中 $d$ 轨道的能级分裂 .....	151
6.2.3 正四面体场中 $d$ 轨道的能级分裂 .....	154
6.2.4 高自旋态和低自旋态 .....	155
6.2.5 晶体场稳定化能(CFSE) .....	156
6.2.6 络合物的畸变和姜-泰勒(Jahn-Teller)效应 .....	157
6.3 络合物的分子轨道理论 .....	157
6.3.1 配位体群轨道 .....	157
6.3.2 络合物的分子轨道 .....	159
6.3.3 络合物中的 $\pi$ 键 .....	159
习题 .....	160

# 第六章 络合物结构和配位场理论

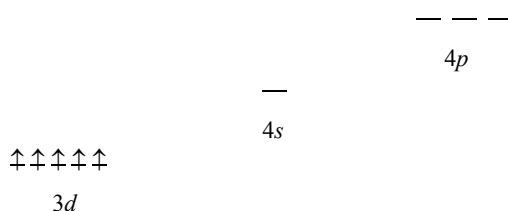
由中央原子（或离子）和其周围的若干分子或离子所组成的化合物叫络合物，中央原子或离子称为络合物的核，与核相结合的分子或离子称为配位体。根据络合物所含核的数量可以分为单核络合物和多核络合物。带有电荷的络合物称为络离子，络合物的接通常过渡金属原子或离子，配位体通常是含有孤对电子或  $\pi$  键的分子或离子。

## 6.1 络合物的价键理论

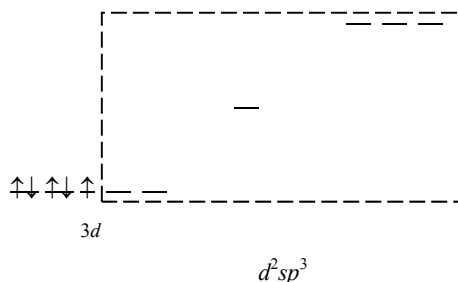
### 6.1.1 价键理论

本世纪 30 年代，L.Pauling 提出：络合物的中央离子（或原子）和配位体之间的化学键可分为电价配键和共价配键两种，相应的络合物称为电价络合物和共价络合物。在电价络合物中，带正电的中央离子和带负电或具有偶极矩的配位体之间是靠静电引力结合成键，这种静电引力不会影响中央离子的电子结构，故中央离子的电子排布将按 Hund 规则，即电子尽可能分占不同的轨道而且自旋相互平行，这样电价络合物往往含有较多的自旋平行电子，而呈高自旋状态，一般来说，当中央原子和配位体原子的电负性相差较大时，则容易形成电价络合物。故含氟、氧等原子的配位体（如  $F^-$ ， $H_2O$  等）常与金属离子生成电价络合物。 $[FeF_6]^{3-}$ ， $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ， $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ， $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ， $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$  等都是电价络合物。

在共价络合物中，配位体的孤对电子和中央离子空的杂化价轨道形成共价  $\sigma$  配键。在这些杂化轨道中以  $d^2sp^2$ ， $dsp^2$ ， $d^4sp^3$ ， $sp^3$ ， $sp^2$  和  $sp$  杂化为常见，相应络合物的几何构型分别为正八面体、平面正方形、正十二面体、正四面体、正三角形和直线形。为了腾出空  $d$  轨道参与杂化， $d$  电子常被挤到少数  $d$  轨道中而成自旋相互反平行的自旋配对状态，这样，自旋平行的电子则较少，故共价络合物一般为低自旋络合物。有时少数  $d$  电子还要激发到较高能级的空轨道上去，以腾出足够多的空  $d$  轨道参与杂化，其升高的激发能量将被较多的成键面带来的较多的能量下降所补偿。 $Fe^{3+}$  的电子结构是  $3d^5 4s^0 4p^0$ ，即



当它与六个  $CN^-$  配位体形成  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  络离子时， $Fe^{3+}$  的 5 个  $d$  电子被挤到三个  $d$  轨道中，空出两个  $d$  轨道和  $4s$ ， $4p$  轨道形成  $d^2sp^3$  杂化轨道。这六个指向正八面体顶点的杂化轨道容纳六个  $CN^-$  配位体上的孤对电子，形成六个共价配键，这可表示为



由于这六个共价配键的形成，使分子体系的能量显著降低而稳定。

$\text{Co}^{2+}$ 含有七个  $d$  电子, 当六个  $d$  电子挤到三个  $d$  轨道中之后, 为了采用  $d^2sp^5$  杂化, 则需要将一个  $d$  电子激发到能量较高的  $5s$  轨道上去, 因此  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  很容易失去一个电子而变成  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , 所以  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  是一个很强的还原剂, 它能把水中的  $\text{H}^+$  还原成  $\text{H}_2$ , 自己则变成三价钴络离子  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

含有  $d^8$  结构的  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  和  $\text{Au}^{3+}$  等离子在形成络合物中需要 4 个  $d$  轨道容纳 8 个  $d$  电子, 所以只能以一个空  $d$  轨道和  $s, p$  轨道杂化形成  $dsp^2$  杂化轨道, 它接受配位体的孤对电子而形成平面正方形络合物, 如  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  和  $[\text{AuCl}_4]^-$  等都是具有  $dsp^2$  杂化的平面正方形络合物. 在这类络合物中, 中心离子空的  $p$  轨道还可与配位体的  $\pi$  轨道重叠而形成离域键.

含有  $d^9$  电子结构中心离子的络合物如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  等, 中央离子将一个  $d$  电子激发到  $4p$  轨道上去, 采用  $dsp^2$  杂化, 故也是平面正方形构型. 在  $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{2-}$  中, 未参加杂化的  $4p$  轨道还可以和  $\text{CN}^-$  中的  $\pi$  轨道作用形成离域  $\pi$  键  $\Pi_9$ , 这就增加了络合物的稳定性.

含有  $d^{10}$  电子结构的  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  和  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  分别果用  $sp$  和  $sp^3$  杂化而成直线型和正四面体的络合物.

## 6.1.2 价键理论的成功和局限性

络合物的价键理论说明了高自旋络合物和低自旋络合物产生的原因, 对络合物的磁性和几何构型也都给予了一定的说明. 但价键理论截然将络合物划分为电价和共价两类, 并把高自旋络合物看成是电价的, 低自旋络合物看成是共价的, 这种方法有时和实验事实并不完全符合, 例如三价铁的乙酰丙酮络合物  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]^{3+}$ , 实验测得有五个未配对电子, 应属高自旋的电价络合物一类, 但它易挥发、易溶于非极性有机溶剂的性质却是共价化合物的特性, 价键理论还无法解释络合物的颜色, 络合物的稳定性随中央离子  $d$  电子数变化而变化的现象, 以及有些络合物几何构型会发生变形等现象.

## 6.2 晶体场理论

为解释络合物的一系列性质, 在络合物的价键理论之后, 贝特(H. Bethe) 和范夫利克(J. H. Van Vleck) 于 1932~1935 年提出了晶体场理论(CFT). 晶体场理论把配位体和中央离子的静电作用看成是各配位体叫点电荷形式同中央离子的作用, 使得中央离子能量简并的  $d$  轨道发生分裂.

### 6.2.1 正八面体配位场的势能函数

设络合物中心离子位于直角坐标系的原点, 六个配位体位于  $x, y, z$  轴上和中心离子等距离的六个顶点上, 其几何构型为正八面体, 如图 6.1 所示. 每个配位体  $L$  与原点的距离为  $a$ , 它在空间某点  $Q(x, y, z)$  处产生的势场为  $V_i$ , 计算出各配位体的  $V_i$ , 再把六个配位体的  $V_i$  相加便可得到所有配位体在  $Q(x, y, z)$  点的势场.

设点电荷  $L_1$  且在相距为  $R$  的  $Q$  处产生的静电势为  $V_1$ , 则

$$V_1 = \frac{-q}{R} \quad (6-1)$$

其中  $-q$  为配位体  $L_1$  的负电荷. 由于

$$R = (a^2 + r^2 - 2ar\cos\theta)^{1/2} \quad (6-2)$$

式中  $r$  为  $Q(x, y, z)$  点的矢径,  $a$  为  $r$  和  $z$  轴的夹角, 如图 6.2 所示, 忽略中心离子在半径为  $a$  的球外部分的影响, 即只考虑  $r < a$  的区域, 并由 Legendre 多项式的母函数的定义, 有

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\sqrt{a^2[1+(r/a)^2-2(r/a)\cos\theta]}} = \frac{1}{a} \frac{1}{(1-2gt+g^2)^{1/2}} = \frac{1}{a} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t)g^l \quad (6-3)$$

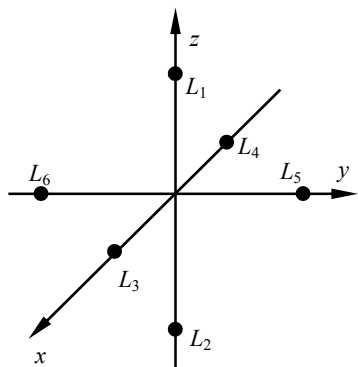


图 6.1 正八面体场坐标

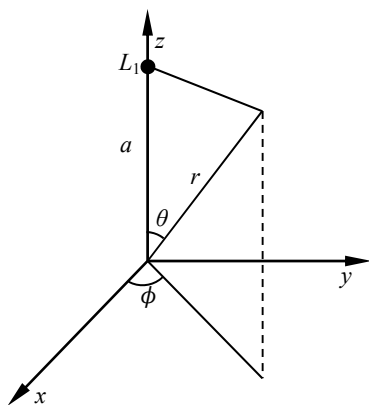


图 6.2 正八面体络合物的极坐标

$$\text{其中, } g = r/a, \quad t = \cos\theta \quad P_l(t) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dt^l} (t^2 - 1)^l \quad (6-4)$$

$P_l(t)$  是  $l$  次的 Legendre 多项式. 将(6-3)和(6-4)代入(6-1)得

$$V_1 = -\frac{q}{a} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos\theta) \quad (6-5)$$

前几个  $P_l(\cos\theta)$  为

$$\begin{aligned} P_0(\cos\theta) &= 1 & P_1(\cos\theta) &= \cos\theta & P_2(\cos\theta) &= \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \\ P_3(\cos\theta) &= \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) & P_4(\cos\theta) &= \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \end{aligned} \quad (6-6)$$

可以证明高于五次的项如  $P_5(\cos\theta)$ ,  $P_6(\cos\theta)$  等对  $d$  电子在配位场中能量计算中的贡献为零, 所以可以取

$$V_1 = -\frac{q}{a} \left[ 1 + \left(\frac{r}{a}\right) P_0(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta) \right] \quad (6-7)$$

$L_2$  位于  $z$  轴上  $(0, 0, -a)$  处, 计算  $V_2$  时只须将  $V_1$  中的  $\cos$  换成  $\cos(\pi - \theta)$  即可, 注意到

$$\cos^n(\pi - \theta) = (-1)^n \cos\theta \quad (6-8)$$

可得

$$V_2 = -\frac{q}{a} \left[ 1 - \left(\frac{r}{a}\right) P_0(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta) - \left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta) \right] \quad (6-9)$$

故可得

$$V_1 + V_2 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta) \right] \quad (6-10)$$

注意到(6-6)式和

$$\cos\theta = z/r \quad (6-11)$$

有

$$V_1 + V_2 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35z^4}{r^4} + \frac{30z^2}{r^2} - 3\right) \right] \quad (6-12)$$

从(6-12)式看出, 位于  $z$  轴上的两个配位体  $L_1$  和  $L_2$  在  $Q(x, y, z)$  点产生的势能只和  $Q$  点到原点的距离  $r$ ,  $Q$  点在  $z$  轴上的投影  $z$ , 以及  $L_1$  和  $L_2$  到原点的距离  $a$  有关. 据此可得

$$V_3 + V_4 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3x^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35x^4}{r^4} + \frac{30x^2}{r^2} - 3\right) \right] \quad (6-13)$$

$$V_3 + V_4 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3y^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35y^4}{r^4} + \frac{30y^2}{r^2} - 3\right) \right] \quad (6-14)$$

最后可得六个配位体点电荷在  $Q(x, y, z)$  点的配位场势能函数为

$$V_1 = \sum_{i=0}^6 V_i = -\frac{6q}{a} - \frac{35q}{4a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) \quad (6-15)$$

$V$  中的第一项与  $Q$  点坐标无关, 相当于配位体的  $-6q$  电荷均匀分布在以原点为球心, 半径为  $a$  的球壳上对球壳内部产生的电势, 它对于中央离子来说是球对称的, 它只会使中央离子的 5 个  $d$  轨道都提高到同一能量水平,  $V$  中的第二项与配位体的空间排布有关, 正是它, 才使得简并的中央离子  $d$  轨道产生分裂.

## 6.2.2 在正八面体配位场中 $d$ 轨道的能级分裂

配位体相同的正八面体络合物属于  $O_h$  点群, 因  $O_h$  群的最高不可约表示为三维, 如果以中央离子的五个  $d$  轨道为基底, 所求得的是此点群的一个五维可约表示, 它可以分解为若干不可约表示的和. 逸就表明了中央离子的  $d$  轨道在  $O_h$  配位体场作用下的分裂.  $O_h$  的不可约表示分为偶表示( $g$ )和奇表示( $u$ )两种, 它们在中心反演操作下不改变和改变符号. 以偶函数为基底的表示一定是偶表示, 以奇函数为基底的表示一定是奇表示, 五个  $d$  轨道都是偶函数, 所以以五个  $d$  轨道为基底的表示也一定为偶表示. 于是只需用  $O_h$  群的子群  $O$  群就可以确定  $d$  轨道的分裂情况.

O 群的特征标表如表 6-1 所示

表 6-1 O 群的特征标表

$O$	$E$	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2'$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2+z^2)$
$A_2$	1	-1	1	1	-1	$\begin{pmatrix} 2z^2 - x^2 - y^2 \\ x^2 - y^2 \end{pmatrix}$
$E$	2	0	2	-1	0	
$T_1$	3	1	-1	0	-1	$(xy, yz, xz)$
$T_2$	3	-1	-1	0	1	

原子轨道也可以取

$$\phi_{nlm} = R_n(r)\theta_{lm}(\theta)\left(\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\right) \quad (6-16)$$

同一壳层的五个  $d$  轨道其  $m$  分别为 2, 1, 0, -1 和 -2, 对应的  $d$  轨道记为  $d_2, d_1, d_0, d_{-1}$ , 和  $d_{-2}$ . 它们和五个实的  $d$  轨道间有下面的  $U$ , 变换关系

$$\begin{bmatrix} d_{z^2} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} \quad (6-17)$$

若将任意的转动轴选为原子轨道的  $z$  轴, 则对绕此轴的转动而言, 只有  $\varphi$  角变化, 径向函数  $R_n(r)$  及  $\theta_{lm}(\theta)$  都保持不变. 转动  $\hat{C}(\alpha)$  作用于  $\phi_{nlm}$  上有

$$\hat{C}(\alpha)\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r)\theta_{lm}(\theta)\frac{e^{im(\varphi+\alpha)}}{\sqrt{2\pi}} = e^{im\alpha}\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (6-18)$$

于是

$$\hat{C}(\alpha) \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i2\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i2\alpha} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} \quad (6-19)$$

这个转动操作的特征标  $\chi(\alpha) = \chi(\alpha) = e^{i2\alpha} + e^{i\alpha} + e^{i0\alpha} + e^{-i\alpha} + e^{-i2\alpha} = 2\cos 2\alpha + 2\cos \alpha + 1$  (6-20)

当  $O$  群的纯转动操作  $\hat{E}, \hat{C}_4, \hat{C}_2, \hat{C}_3$  和  $\hat{C}_2'$  作用于  $d$  轨道上时, 其变换矩阵的特征标分别为

$$\chi(E)=5 \quad \chi(C_2)=\chi(C_2')=1 \quad \chi(C_3)=-1 \quad \chi(C_4)=-1$$

利用点群的可约表示向不可约表示分解的公式  $a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_i(R)$  (6-21)

将以五个  $d$  轨道为基底的可约表示  $\Gamma$  分解为不可约表示

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 6 \times 1 \times 1] = 0 \\ a_{A_2} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 1 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 6 \times 1 \times (-1)] = 0 \\ a_E &= \frac{1}{24} [5 \times 2 + 6 \times (-1) \times 0 + 3 \times 1 \times 2 + 8 \times (-1) \times (-1) + 6 \times 1 \times 0] = 1 \\ a_{T_1} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times (-1) + 8 \times (-1) \times 0 + 6 \times 1 \times (-1)] = 0 \\ a_{T_2} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 1 \times (-1) + 8 \times (-1) \times 0 + 6 \times 1 \times 1] = 1 \end{aligned}$$

这可表示为

$$\Gamma = e + t_2 \quad (6-22)$$

在(6-23)式中以小写英文字母  $e$  和  $t_2$  表示用不可约表示  $E$  和  $T$  来划分相应的原子轨道. 由于  $d$  轨道在正八面体  $O_h$  群中都是偶表示, 故在  $O_h$  配位场中, 中央离子  $d$  轨道分裂为:

$$\Gamma = e_g + t_{2g} \quad (6-23)$$

这表明, 中央离子的  $d$  轨道在正八面体配位场作用下分裂成了两组, 一组属于  $e_g$  不可约表示, 由表 6-1 可知,  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  属于  $e_g$  不可约表示. 另一组属于  $t_{2g}$  不可约表示, 由表 6-1 可知,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , 和  $d_{yz}$  属于  $t_{2g}$  不可约表示.

在正八面体配位场中,  $d_{z^2}$  轨道的能量 (以其自由离子为能量零点) 由下列积分给出

$$\Delta E(d_{z^2}) = \int d_{z^2} V d_{z^2} d\tau \quad (6-24)$$

为计算方便, (6-15) 式可化为球坐标系的相应表达式

$$V = -\frac{6q}{a} - \frac{35q}{4a^5} [r^4 \sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + r^4 \cos^4 \theta - \frac{3}{5} r^4] = r_0 + Dr^4 [\sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + \cos^4 \theta - \frac{3}{5}] \quad (6-25)$$

式中

$$r_0 = -\frac{6q}{a} \quad (6-26)$$

$$D = -\frac{35q}{4a^5} \quad (6-27)$$

则

$$\Delta E(d_{z^2}) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n2}^2(r) \frac{5}{8} (3\cos^2 \theta - 1)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^2 \{r_0 + Dr^4 [\sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + \cos^4 \theta - \frac{3}{5}]\} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \Delta E_0 + \Delta E_1 \quad (6-28)$$

式中

$$\Delta E_0 = r_0 \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^2 dr \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{5}{8} (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (6-29)$$

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^4 \cdot r^2 dr \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + \cos^4 \theta - \frac{3}{5}] \times \frac{5}{8} (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta d\varphi \quad (6-30)$$

由于

$$\int d_{z^2} d_{z^2} d\tau = 1 \quad (6-31)$$

$$\int_0^\pi \sqrt{\frac{5}{8}} (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta \quad (6-32)$$

$$\int_0^{2\pi} (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{3 + \cos 4\varphi}{4} d\varphi = \frac{3}{4} \times 2\pi \quad (6-33)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^n \theta d\theta = \frac{n-1}{n} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{n-2} \theta d\theta = \begin{cases} \frac{n-1}{n} \cdot \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{4}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot 1, & n \text{ 为奇数} \\ \frac{n-1}{n} \cdot \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{2}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2}, & n \text{ 为偶数} \end{cases} \quad (6-34)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{n+1} \quad (6-35)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n \theta \sin^{2m+1} \theta d\theta = \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots 2m}{(n+1)(n+3) \cdots (n+2m+1)} \quad (6-36)$$

可得

$$\Delta E_0 = r_0 = -\frac{6q}{a} \quad (6-37)$$

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^4 \cdot r^2 dr \cdot \frac{5}{8} \left\{ \int_0^\pi \left( \frac{3}{4} \sin^4 \theta + \cos^4 \theta \right) (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta - \frac{3}{5} \right\} \quad (6-38)$$

对于  $\theta$  部分的积分有  $\int_0^\pi \left( \frac{3}{4} \sin^4 \theta + \cos^4 \theta \right) (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{3}{4} \sin^4 \theta + \cos^4 \theta \right) (3\cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta$

$$= 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{27}{4} \cos^4 \theta \sin^5 \theta - \frac{9}{2} \cos^2 \theta \sin^5 \theta + \frac{3}{4} \sin^5 \theta + 9 \sin \theta \cos^8 \theta - 6 \cos^6 \theta \sin \theta + \sin \theta \cos^4 \theta \right) d\theta$$

$$=2 \times \left[ \frac{27}{4} \times \frac{2 \times 4}{5 \times 7 \times 9} - \frac{9}{2} \times \frac{2 \times 4}{3 \times 5 \times 7} + \frac{3}{4} \times \frac{4}{5} \times \frac{2}{3} + 9 \times \frac{1}{9} - 6 \times \frac{1}{7} + \frac{1}{5} \right] = \frac{8}{7} \quad (6-39)$$

于是

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \left( \frac{5}{8} \times \frac{8}{7} - \frac{3}{5} \right) = \frac{4}{35} D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \quad (6-40)$$

令

$$q = \frac{2}{105} D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \quad (6-41)$$

则

$$\Delta E_1 = 6Dq = 6Dq \quad (6-42)$$

于是

$$\Delta E(d_{z^2}) = r_0 + 6Dq \quad (6-43)$$

$d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  是属于同一不可约表示，它们在正八面体配位场中有相同的能量

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = r_0 + 6Dq$$

用同样的办法可以计算出  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{xz}$  这一单轨道在正八面体配位场中的能量，

$$\Delta E(d_{xy}) = r_0 - 4Dq \quad (6-44)$$

令

$$\Delta = \Delta E(d_{z^2}) - \Delta E(d_{xy}) = r_0 + 6Dq - (r_0 - 4Dq) = 10Dq \quad (6-45)$$

$\Delta$  称为分裂能，结果可用图 6.3 来表示。

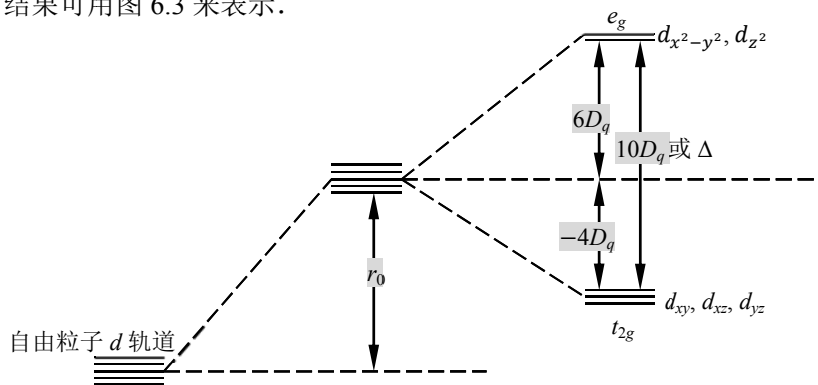


图 6.3 在八面体场中  $d$  轨道能级的分裂

用点电荷模型求得的  $\Delta$  不够准确。一般可把能量表达为含有几个参量的函数，由实测一条或几条谱线的波数，定出这几个参数。[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 在紫外可见吸收光谱中，于 20300 cm<sup>-1</sup> 处有一吸收峰，它被解释为一个  $d$  电子由  $t_{2g}$  能级向  $e_g$  能级的跃迁，这种跃迁称为  $d-d$  跃迁。在 [Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 的  $d-d$  跃迁中，

$$\Delta = 20300 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ eV}.$$

### 6.2.3 正四面体场中 $d$ 轨道的能级分裂

正四面体属于  $T_d$  群，它和  $O$  群同构，五个  $d$  轨道要分裂为  $e$  轨道和  $t_2$  轨道。 $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  属于  $e$ ， $d_{xy}$ ， $d_{yz}$  和  $d_{xz}$  属于  $t_2$ 。用相似的计算方法可得

$$\Delta E(d_{z^2}) = r'_0 + 6D'_q \quad (6-46)$$

$$\Delta E(d_{xy}) = r'_0 - 4D'_q \quad (6-47)$$

$$\Delta' = \Delta E(d_{xy}) - \Delta E(d_{z^2}) = 10D'_q = \frac{4}{9} \Delta \quad (6-48)$$

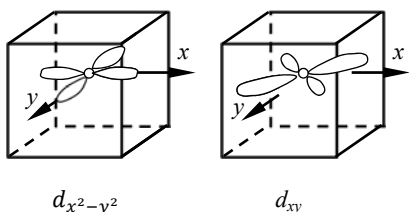


图 6.4 正四面体中  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$  轨道

用直观的静电相互作用物理图象也可以说明中心离子的  $d$  轨道在  $T_d$  配位场中的分裂情况。图 6.4 表示了  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道在  $T_d$  场中的取向。 $d_{xy}$  轨道的极大值指向立方体四条棱的中点，而  $d_{x^2-y^2}$  轨道的极大值指向立方体的面心。前者离配位体较近，后者离配位体较远。轨道上的电子和配位体负电荷之间的静电排斥作用较大，能量较高，轨道上的电子和配位体负电荷之间静电排斥作用较小，能量较低。 $d_{yz}$ ， $d_{xz}$  和  $d_{xy}$  三个轨道与四个配位体的相对位置相同，所以是简并的，同样  $d_{x^2-y^2}$  和

$d_{z^2}$ 也是简并的，量子力学可以证明，若选择与配位体电荷总量相等但呈均匀分布的球形对称的配位场中  $d$  轨道能级为零点，则分裂后  $d$  轨道的能量和等于零，由此可得

$$E_{t_2} - E_e = \Delta' \quad (6-49)$$

$$3E_{t_2} + 2E_e = 0 \quad (6-50)$$

$$\Delta' = 10D'_q \quad (6-51)$$

解由(6-49)、(6-50)、(6-51)所组成的方程组可得

$$E_{t_2} = \frac{2}{5}\Delta' = 4D'_q \quad (6-52)$$

$$E_e = -\frac{3}{5}\Delta' = -6D'_q \quad (6-53)$$

在正四面体场中，无论  $t_2$  轨道还是  $e$  轨道都没有处于象正八面体场中那样的与配位体迎头相碰的位置，所以在配位体和中央离子的距离相同时，应有  $\Delta' < \Delta$ ，由(6-48)式计算可得

$$\Delta' = \frac{4}{9}\Delta = \frac{4}{9} \times 10D_q = \frac{40}{9}D_q \quad (6-54)$$

将(6-54)代入(6-52)和(6-53)式可得

$$E_{t_2} = 1.78D_q \quad (6-55)$$

$$E_e = -2.67D_q \quad (6-56)$$

正四面体场中  $d$  轨道的能级分裂如图 6.5 所示。使用同样的方法，可以得到其它点群配位场中  $d$  轨道的能级分裂大小，其主要结果列于表 6-2 中。从中可知，场的对称性越低， $d$  轨道分裂的组数越多。

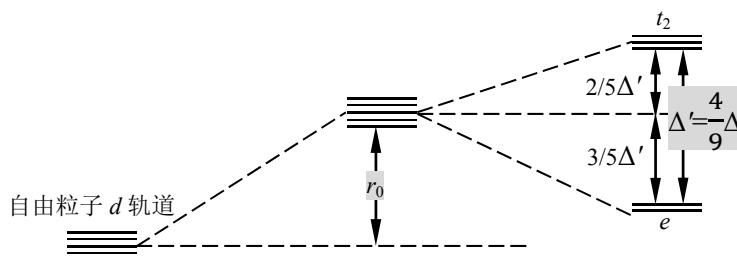


图 6.5 正  $T_d$  场中  $d$  轨能级的分裂

表 6-2 各种对称性场中  $d$  轨道的能量( $D_q$ )

配位数	场的对称性	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$
2	直线型	-6.28	10.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角形	5.46	-3.21	5.46	-3.86	-3.86
4	正四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	正方形	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14
6	正八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00

## 6.2.4 高自旋态和低自旋态

对于同一能级上不同  $d$  轨道上的电子的排布，根据洪特规则，这时  $d$  电子将尽可能分占不同的  $d$  轨道而保持自旋相互平行，量子力学计算表明，满足洪特规则的体系能量最低。这表明当一个轨道已被一个电子占据之后，若将第二个电子填入此轨道并与之配成对时，要克服电子之间的排斥而使体系能量增加（保持电子总数不变）。这种克服电子间相互排斥作用所需要的能量称为电子成对能，以符号  $p$  表示。络合物中心离子  $d$  电子的排布将要考虑到两种因素的影响，即能级分裂和电子成对能的影响，分离能  $\Delta$  的影响使电子优先占据能量较低的轨道，电子成对能  $p$  的影响使电子尽可能分占不同的  $d$  轨道并保持自旋平行，当这两种因素不发生矛盾时，只能得到一种电子排布。在正八面体场中， $d^1$ ， $d^2$ ， $d^3$ ， $d^8$ ， $d^9$  和  $d^{10}$  的电子排布分



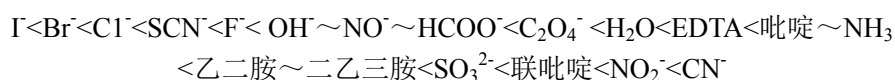
别为:  $(t_{2g})^1(e_g)^0$ ,  $(t_{2g})^2(e_g)^0$ ,  $(t_{2g})^3(e_g)^0$ ,  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ ,  $(t_{2g})^6(e_g)^3$  和  $(t_{2g})^6(e_g)^4$ . 当这两种因素矛盾时, 根据  $\Delta > p$  还是  $\Delta < p$  可得到两种电子排布, 正八面体场中  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  和  $d^7$  便属于这种情形. 当  $\Delta > p$  时, 电子应尽可能填入能量较低的轨道, 这时来配对电子数较少, 属于低自旋态. 当  $\Delta < p$  时, 电子应尽可能分占不同的  $d$  轨道并保持自旋平行, 这时来配对电子数较多, 属于高自旋态, 在  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  中,  $\Delta(10400\text{cm}^{-1}) < p(15000\text{cm}^{-1})$ , 是弱场络合物, 中心离子  $d$  电子采取  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  排布, 属高自旋态. 在  $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$  中,  $\Delta(33000\text{cm}^{-1}) > p(15000\text{cm}^{-1})$ , 是强场络合物, 中心离子  $d$  电子采取  $(t_{2g})^6(e_g)^0$  排布, 属于低自旋态, 一些正八面体络合物的自旋态如表 6-3 所示.

表 6-3 某些正八面体络合物的自旋状态

$d^n$	中央离子	$p(\text{cm}^{-1})$	配位体	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	自旋状态	
					理论	实验
$3d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	23500	$6\text{H}_2\text{O}$	13900	高	高
	$\text{Mn}^{2+}$	28000	$6\text{H}_2\text{O}$	21000	高	高
$3d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	25500	$6\text{H}_2\text{O}$	7800	高	高
	$\text{Fe}^{3+}$	30000	$6\text{H}_2\text{O}$	13700	高	高
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	15000	$6\text{H}_2\text{O}$	10400	高	高
	$\text{Fe}^{2+}$	15000	$6\text{CN}^-$	33000	低	低
	$\text{Co}^{3+}$	21000	$6\text{F}^-$	13000	高	高
	$\text{Co}^{3+}$	21000	$6\text{NH}_3$	23000	低	低
$3d^7$	$\text{Co}^{2+}$	22500	$6\text{H}_2\text{O}$	9300	高	高

在配位体场的作用下, 中央离子  $d$  轨道能级发生分裂. 这就可能发生电子在不同能量  $d$  轨道之间的跃迁, 这种跃迁称为  $d-d$  跃迁.  $d-d$  跃迁的频率一般在紫外及可见波段, 所以过渡金属的络合物一般都具有颜色, 颜色的不同和分裂能的大小直接有直接关系, 例如水溶液中络离子  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  在  $4927\text{\AA}(20400\text{cm}^{-1})$  处有一最大吸收峰, 因而分裂能  $\Delta$  为  $20400\text{cm}^{-1}$ , 这就是电子从  $t_2$  轨道跃迁到  $e_g$  轨道所吸收的能量. 因为它吸收了蓝绿光, 所以它呈紫红色.

对于同一金属离子, 分裂能  $\Delta$  随配位体不同而变化, 其大致顺序为:



这个顺序称为光谱化学顺序.

对相同的配位体和同一金属离子, 高价离子的分裂能比低价离子的大, 例如  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $\Delta$  值分别为  $13700\text{cm}^{-1}$  和  $10400\text{cm}^{-1}$  故前者的颜色比后者的深.

## 6.2.5 晶体场稳定化能(CFSE)

中央离子  $d$  电子处于未分裂的  $d$  轨道的总能量和它们进入分裂的  $d$  轨道后的总能量之差, 即  $d$  电子从未分裂的  $d$  轨道进入分裂的  $d$  轨道所产生的总能量下降值称为晶体场稳定化能(CFSE).

它表征了络合物的稳定性, 例如  $\text{Fe}^{2+}$  在弱正八面体配位场中, 采取  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  的高自旋态排布, 故其晶体场稳定化能为

$$\text{CFSE} = 0 - (4E_{t_{2g}} + 2E_{e_g}) = -4 \times (-4D_q) - 2 \times 6D_q = 4D_q \quad (6-57)$$

$\text{Fe}^{2+}$  在强正八面体配位场中, 采取  $(t_{2g})^6(e_g)^0$  的低自旋排布态其晶体场稳定化能为

$$\text{CFSE} = 0 - 6E_{t_{2g}} - 2p = 0 - 6 \times (-4D_q) - 2p = 24D_q - 2p \quad (6-58)$$

络合物的热力学稳定性可用晶体场稳定化能来解释, 第三周期过渡元素二价离子六水合物  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的水化热  $(-\Delta H)$  可表示为



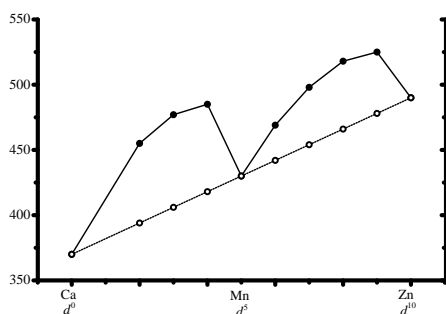


图 6.6 离子水化热与  $d$  电子数的关系

实验测定结果如图 6.6 所示（实线）。

由于中央离子核电荷从 Ca 到 Zn 逐步增加， $3d$  电子壳层逐步缩小，因而极性水分子和中央离子的距离就逐渐缩短，故水化作用也应逐渐加强。从静电作用来看，其水化热应随  $d$  电子数的增加而逐渐上升，呈一平滑曲线（图 6.6 中的虚线）。但实际的曲线却是一条双峰曲线，将图 6.6 中的平滑虚线对应的  $-\Delta H$  值，加上各  $d^n$  组态在弱正八面体场中的各 CFSE 值，结果正好就是实验测得的双峰曲线。

## 6.2.6 络合物的畸变和姜-泰勒(Jahn-Teller)效应

1937 年 H.A.Jahn 和 E.Teller 指出：在对称的非线性分子中，如果体系的基态有几个简并能级，则体系是不稳定的，它一定要发生畸变，使体系简并解除，而稳定于较低能级的构型。这就是 Jahn-Teller 效应，具有  $d^9$  结构的中央离子，在正八面体配位场中，具有  $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$  和  $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$  两种可能的排布，它们具有相同的能量，即体系处于二度简并状态，按 Jahn-Teller 效应，体系几何构型要发生畸变而稳定于一种构型。 $d^9$  比  $d^{10}$  少 1 个电子， $d^{10}$  具有理想的正八面体构型。

如  $d^9$  是去掉  $d^{10}$  中  $e_g$  上的一个电子，即  $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$  排布，这就减小了对  $x$  轴和  $y$  轴上配位体的排斥力，使  $\pm x$  和  $\pm y$  方向上四个配位体能够内移，形成四个较短的键；而在  $z$  轴上的两个配位体则相对要到了较大的排斥力而形成两个较长的键，这样的畸变使得  $d_{z^2}$  轨道的能量升高， $d_{x^2-y^2}$  轨道能量下降，消除了简并。对于采取  $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$  排布的  $d^9$  结构，类似的讨论得出应形成四个较长的键和两个较短的键，正八面体络合物中央离子  $t_{2g}$  轨道出现简并时，也会发生畸变，但其畸变程度较小。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的几何构型为拉长了的八面体，其稳定化能比正八面体的稳定化能高，因而  $\text{Cr}^{2+}$  的水化热也大。这就解释了图 6.6 中双峰曲线在  $d^4$  处有一最大值这一现象。

晶体场理论在解释络合物的颜色，磁性和立体构型方面取得了很大成功，但在解释光谱化学顺序、有机络合物的形成、羰基络合物的稳定性方面还显得无能为力。为了说明这些现象，络合物的分子轨道理论产生了。

## 6.3 络合物的分子轨道理论

### 6.3.1 配位体群轨道

按照分子轨道理论，络合物的单电子波函数（分子轨道）是中央原子的原子轨道和配位体的原子轨道（或分子轨道）的线性组合，它属于络合物所属点群的不可约表示。于是络合物的分子轨道必须由属于同一不可约表示的中心原子（或离子）的轨道和配位体的轨道线性组合而成，正八面体络合物是属于  $O_h$  点群，由  $O_h$  群的特征标表可知，中央原子的  $ns$  轨道属于  $a_{1g}$  不可约表示， $np_x, np_y, np_z$  属于  $t_{1u}$  不可约表示， $(n-1)d_{z^2}$  和  $(n-1)d_{x^2-y^2}$  属于  $e_g$  可约表示， $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  属于  $t_{2g}$  不可约表示，将配位体轨道线性组合成属于  $O_h$  群不可约表示的群轨道，最后将属于同一不可约表示的中心原子的原子轨道和配位体群轨道线性组合成络合物的分子轨道，下面讨论正八面体络合物的  $\sigma$  轨道。

坐标系如图 6.7 所示，现说明如下：

(1) 中心原子  $M$  的坐标系  $x, y, z$  采用右手定则。

(2) 六个配位体位于中心离子坐标系的坐标轴上，并将  $x, y, z$  轴正方向上的配位体编号为  $L_1, L_2$  和  $L_3$

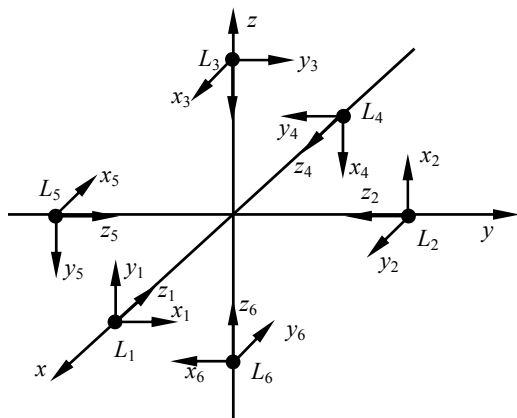


图 6.7  $AB_6(O_h)$ 型分子坐标

负方向上的配位体编号为  $L_4$ ,  $L_5$  和  $L_6$ .

(3) 配位体坐标系采用左手定则, 并规定所有配位体的  $z$  轴都指向中心离子,  $L_1$ ,  $L_2$  和  $L_3$  的  $x$ ,  $y$  轴的正方向与中心离子  $x$ ,  $y$ ,  $z$  轴的正方向一致, 而  $L_4$ ,  $L_5$  和  $L_6$  的  $x$ ,  $y$  轴的正方向和中心离子的  $x$ ,  $y$ ,  $z$  轴负方向一致.

六个配位体共有六个  $\sigma$  轨道, 以这六个  $\sigma$  轨道为基时有

$$\hat{C}_4 \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6-59)$$

这表示  $C_4$  作用于 6 个  $\sigma$  轨道, 只有  $z$  轴上的  $L_3$  和  $L_4$  配位体的  $\sigma$  不动, 故其特征标  $\chi$  等于 2. 同理可得  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $\sigma_h$  等的特征标, 即

	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

应用(6-21)式可得

$$\Gamma = a_{1g} + e_g + t_{1u} \quad (6-60)$$

把投影算子  $p^{a_1}$ ,  $p^e$  和  $p^{t_1}$  作用于这些  $\sigma$  轨道就可以得到属于  $a_{1g}$ ,  $e_g$  和  $t_{1u}$  的配位体群轨道. 也可以直接从轨道的对称性匹配原理得到各不可约表示的群轨道.

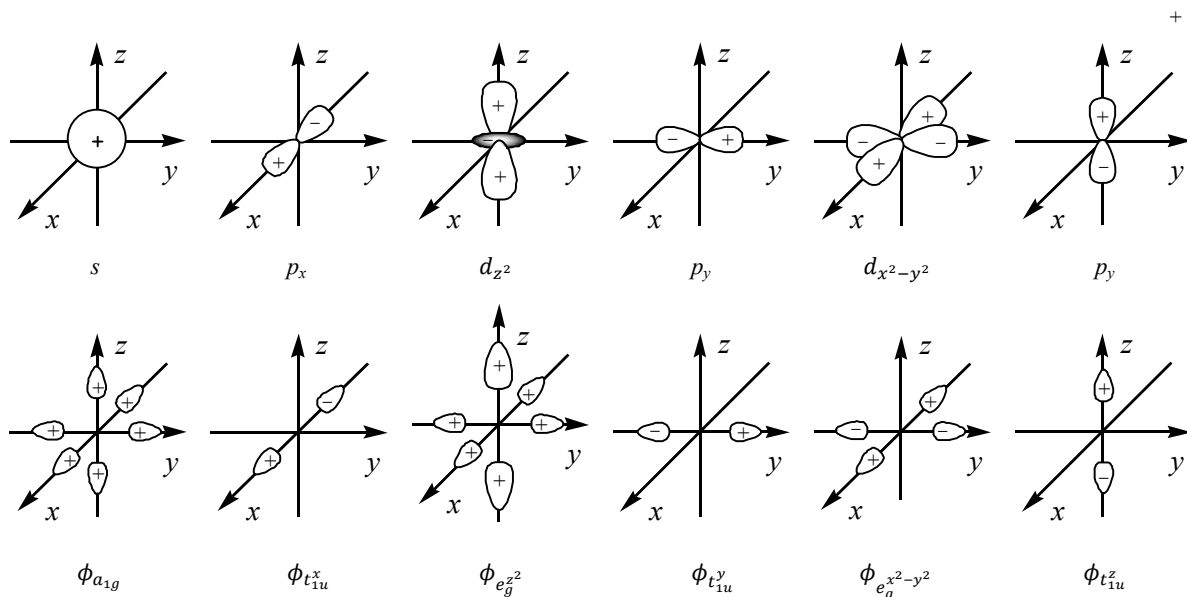


图 6.8 正八面体络合物的群轨道

由图 6.8 看出, 和中央离子  $s$  轨道( $a_{1g}$ )对称性匹配的  $a_{1g}$  配位体群轨道为

$$\phi_{a_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \quad (6-61)$$

同理可得  $\phi_{t_{1u}^x}$ ,  $\phi_{t_{1u}^y}$  和  $\phi_{t_{1u}^z}$ .

$$\phi_{t_{1u}^x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4) \quad (6-62)$$

$$\phi_{t_{1u}^y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5) \quad (6-63)$$

$$\phi_{t_{1u}^z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6) \quad (6-64)$$

因为  $d_{z^2}$  轨道具有如下形式  $3z^2 - r^2 = 3z^2 - x^2 - y^2 - z^2 = 2z^2 - x^2 - y^2$  (6-65)

相应前配位体群轨道为  $\phi_{e_g^{z^2}} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$  (6-66)

$$\phi_{e_g^{x^2-y^2}} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5) \quad (6-67)$$

### 6.3.2 络合物的分子轨道

属于  $a_{1g}$  的络合物的分子轨道为  $\psi_{a_{1g}} = c_1\phi_s + c_2\phi_{a_{1g}}$  (6-68)

应用变分法, 可得络合物属于  $a_{1g}$  不可约表示的能量较低的成键分子轨道  $a_{1g}$  和能量较高的反键分子轨道  $a_{1g}^*$ .

同理可得属于  $t_{1u}^x$ ,  $t_{1u}^y$ ,  $t_{1u}^z$ ,  $e_g^{z^2}$ ,  $e_g^{x^2-y^2}$  的分子轨道分别为

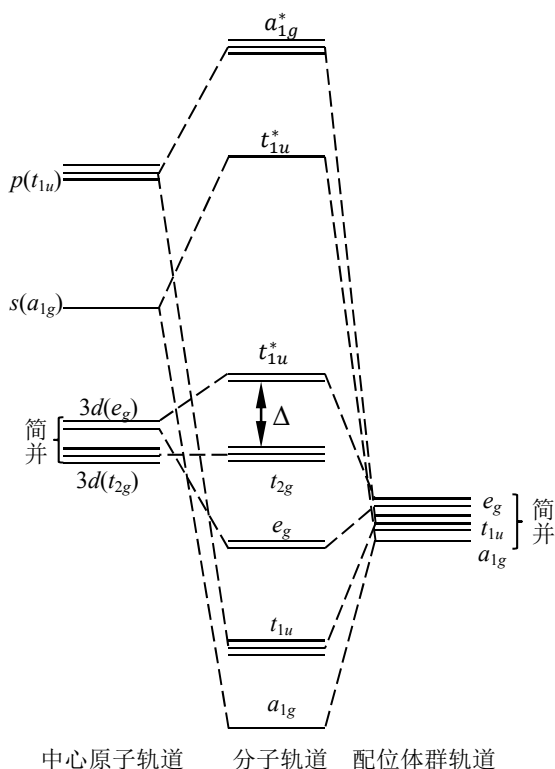
$$\psi_{t_{1u}^x} = c_3\phi_{p_x} + c_4\phi_{t_{1u}^x} \quad (6-69)$$

$$\psi_{t_{1u}^y} = c_5\phi_{p_y} + c_6\phi_{t_{1u}^y} \quad (6-70)$$

$$\psi_{t_{1u}^z} = c_7\phi_{p_z} + c_8\phi_{t_{1u}^z} \quad (6-71)$$

$$\psi_{e_g^{z^2}} = c_9\phi_{d_{z^2}} + c_{10}\phi_{e_g^{z^2}} \quad (6-72)$$

$$\psi_{e_g^{x^2-y^2}} = c_{11}\phi_{d_{x^2-y^2}} + c_{12}\phi_{e_g^{x^2-y^2}} \quad (6-73)$$



中心原子轨道 分子轨道 配位体群轨道

图 6.9  $AB_6(O_h)$  型分子能级图

它们组成成键的分子轨道  $t_{1u}$ ,  $e_g$  和反键分子轨道  $t_{1u}^*$ ,  $e_g^*$ , 其中  $t_{1u}$  是三度简并,  $e_g$  是二度简并. 中央离子的  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  轨道具有面对称性而属于  $\pi$  型轨道, 它无法和具有轴对称性的  $\sigma$  轨道组成络合物的分子轨道, 而是作为非键轨道存在, 进一步还可以计算这些分子轨道的能量, 我们在此从略, 根据以上所述, 可得络合物的能级图如图 6.9 所示.

确定了络合物的分子轨道之后, 就可以讨论络合物电子的排布, 六个配位体提供的 12 个电子正好填满一个  $a_{1g}$ , 三个  $t_{1u}$  和两个  $e_g$  分子轨道, 来自中央离子  $d$  轨道上的电子填充在分裂的  $t_{2g}$  和  $e_g^*$  轨道上. 我们看到, 分子轨道理论的结论和晶体场理论大致相同.

### 6.3.3 络合物中的 $\pi$ 键

中央离子的  $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$  虽然不能和配位体的  $\sigma$  轨道组成有效的分子轨道, 但可以和配位体的  $\pi$  轨道 ( $p, d$  原子轨道或配位基团的  $\pi$  分子轨道) 组成  $\pi$  型分子轨道, 图 6.10 是中央离子的  $d_{xy}$  轨道和配位体的  $p_x$ ,  $p_y$  轨道对称性匹配组成  $\pi(pd_{xy})$  键的情形.

中央离子的  $t_{2g}$  轨道和配位体  $\pi$  轨道在形成  $\pi$  键时, 配位体  $\pi$  轨道的能级的高低和占有情况对分裂能产生较大的影响.

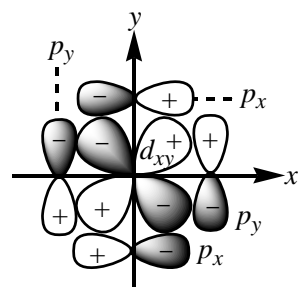


图 6.10 络合物中  $\pi(pd_{xy})$  键

当配位体  $\pi$  轨道能量高于中央离子的  $t_{2g}$  轨道能量，且  $\pi$  轨道处于未占状态时，它们组成的分子轨道如图 6.11 (a)所示，这时中央离子的  $d(t_{2g})$  电子进入能量降低了的络合物的  $t_{2g}$  分子轨道，这就扩大了  $e_g^*$  和  $t_{2g}$  轨道间的能级间隔，增加了分裂能，因此这类络合物大部分采取低自旋构型，这种由中央离子提供电子的共价键叫做反配位键。CN<sup>-</sup> 等就属于这类配位体。

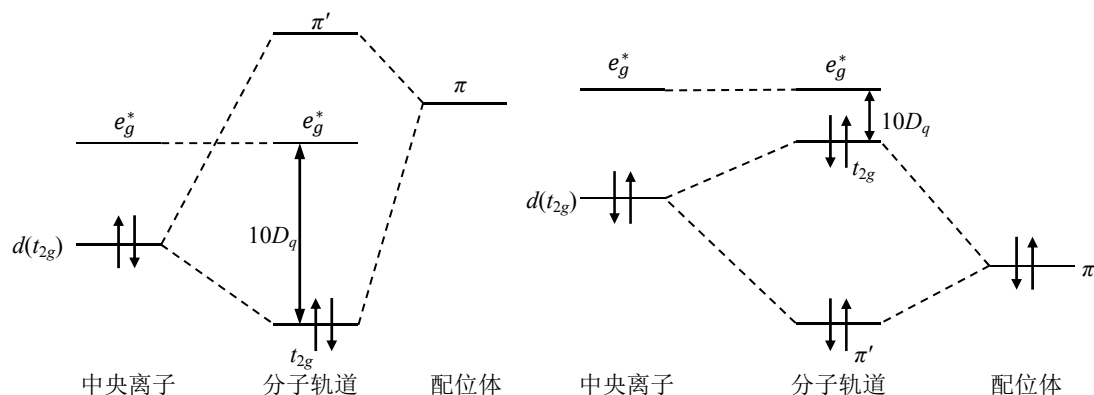


图 6.11 八面体络合物中  $\pi$  键的形成

当配位体的  $\pi$  轨道能量低于中央离子  $t_{2g}$  轨道能量，而且处于占据状态时，这时中央离子的  $d(t_{2g})$  电子，进入能量升高了的络合物的  $t_{2g}$  分子轨道，这就缩小了  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道间的能级间隔，减小了分裂能，因此这类络合物多属于高自旋构型，过渡金属离子和氟离子所形成的络离子就属于这种类型。结果如图 6.11(b)所示。

## 习题

1. 分别求出正四面体场强场和弱场中  $d^5$ ,  $d^6$  和  $d^7$  组态的稳定化能。
2. 解释五个  $d$  轨道在平面正方形场中能量的相对高低。
3. 为什么正八面体络合物弱场的  $d^4$  组态，强场的  $d^7$  组态有 Jahn-Teller 效应。按配位场理论，在正四面体场中， $d$  轨道的哪些组态没有高低自旋络合物之分。