

46

目 录

| | |
|-----------------------------|----|
| 结论 | 1 |
| 第一章 量子力学基础和原子结构 | 8 |
| § 1-1 经典物理学的困难和量子论的诞生 | 9 |
| 1. 三个著名实验导致“量子”概念的引入和应用 | 10 |
| 2. 旧量子论的局限性要求对实物微粒本性的进一步认识 | 17 |
| 3. 物质波实验证明及其统计解释 | 19 |
| 4. 波粒二象性的必然结果——“不确定关系” | 23 |
| § 1-2 实物微粒运动状态的表示法及态叠加原理 | 27 |
| 1. 波函数 ψ | 27 |
| 2. 波函数的性质 | 28 |
| 3. 自由粒子波函数——德布罗意波函数 | 29 |
| 4. 经典波的叠加原理与驻波的性质 | 31 |
| 5. 量子力学态叠加原理 | 34 |
| § 1-3 实物微粒的运动规律——薛定谔方程 | 35 |
| 1. 定态薛定谔方程及含时薛定谔方程 | 35 |
| 2. 实例——在势箱中运动的粒子 | 40 |
| § 1-4 定态薛定谔方程的算符表达式 | 47 |
| 1. 算符和力学量的算符表示 | 47 |
| 2. 能量算符本征方程、本征值和本征函数 | 50 |
| 3. 动能算符在结构研究中的作用 | 52 |
| § 1-5 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程及其解 | 53 |
| 1. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程 | 53 |
| 2. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程的球极坐标表达式 | 55 |
| 3. 基态的解 | 57 |
| 4. 变数分离法 | 60 |
| 5. $\Phi(\phi)$ 方程的解 | 62 |
| 6. $\Theta(\theta)$ 方程的解 | 64 |
| 7. $R(r)$ 方程的解 | 65 |

| | |
|---|-----|
| § 1-6 氢原子及类氢离子的解的讨论 | 69 |
| 1. 量子数 | 69 |
| 2. 波函数的特点 | 73 |
| 3. 实波函数和复波函数 | 75 |
| § 1-7 波函数和电子云的图形表示 | 78 |
| 1. 氢原子基态的各种图示 | 78 |
| 2. 径向分布图 | 81 |
| 3. 角度分布图 | 84 |
| 4. 空间分布图 | 90 |
| ✓ § 1-8 <u>多电子原子结构理论的轨道近似模型——原子轨道</u> | 90 |
| 1. 中心力场近似 | 95 |
| 2. 半经验处理方法——屏蔽模型 | 96 |
| 3. 定量处理方法——自洽场模型 | 99 |
| § 1-9 <u>电子自旋</u> | 101 |
| 1. 电子自旋问题的提出 | 101 |
| 2. 自旋波函数和自旋-轨道 | 103 |
| 3. 全同粒子和保里 (W. Pauli) 不相容原理 | 106 |
| 4. <u>自旋相关效应</u> | 110 |
| § 1-10 原子整体的状态与原子光谱项 | 115 |
| 1. 原子的量子数与角动量的耦合 | 116 |
| 2. 原子光谱项 | 121 |
| 3. 原子光谱项对应能级的相对大小 | 124 |
| 4. 原子能级和原子光谱的关系 | 126 |
| 5. 原子光谱项的推求法 | 128 |
| § 1-11 原子内电子的排布和元素周期律 | 132 |
| 1. 原子轨道的能量次序 | 132 |
| 2. 原子核外电子排布的原则 | 137 |
| 3. 离子的电子层结构 | 140 |
| 思考题与习题 | 144 |
| 本章主要参考书目 | 148 |
| 第二章 共价键理论和分子结构 | 150 |
| § 2-1 H_2^+ 中的分子轨道及其共价键本质 | 151 |

| | |
|---|-----|
| 1. 定核近似和 H_2^+ 的薛定谔方程 | 152 |
| 2. 变分原理及线性变分法 | 155 |
| 3. 用线性变分法对 H_2^+ 的第一步近似处理—— H_2^+ 中分子轨道的第一步 近似 | 157 |
| 4. 对 H_2^+ 的第一步近似分子轨道的讨论——离域效应 | 161 |
| 5. 对 H_2^+ 中共价键较全面的分析——收缩效应及极化效应 | 167 |
| § 2-2 分子轨道理论 | 173 |
| 1. 分子中的单电子波函数——MO | 173 |
| 2. 原子轨道线性组合为分子轨道法——LCAO-MO | 176 |
| 3. LCAO-MO的基本原则 | 176 |
| 4. 分子轨道的类型、符号和能级顺序 | 184 |
| 5. 电子填充(构造)原则 | 187 |
| § 2-3 双原子键和双原子分子结构 | 187 |
| 1. 组态、键级和轨道能 | 188 |
| 2. 同核双原子分子举例 | 190 |
| 3. 异核双原子分子举例 | 195 |
| § 2-4 饱和分子的离域轨道和定域轨道 | 200 |
| 1. 离域分子轨道和离域键 | 201 |
| 2. 定域分子轨道和定域键 | 207 |
| 3. 离域和定域轨道的关系 | 209 |
| 4. 用杂化轨道近似地构造定域分子轨道模型 | 212 |
| § 2-5 离域 π 键与共轭分子结构 | 219 |
| 1. σ - π 分离与 π 电子近似 | 220 |
| 2. 休克尔分子轨道法 | 221 |
| 3. 休克尔 $4m+2$ 规则与非苯类的芳香烃 | 232 |
| 4. 电荷密度、键级与自由价、分子图 | 234 |
| 5. 无机共轭分子 | 242 |
| 6. 离域 π 键形成的条件、类型与HMO法的局限性 | 244 |
| § 2-6 多中心键与缺电子分子结构 | 247 |
| 1. 缺电子分子 | 248 |
| 2. 三中心键与硼烷分子结构 | 249 |
| 3. 其它缺电子分子 | 256 |

| | |
|---|------------|
| § 2-7 分子对称性和分子点群 | 259 |
| 1. 对称元素和对称操作 | 259 |
| 2. 分子点群 | 266 |
| 3. 分子点群的确定 | 276 |
| 4. 分子对称性和分子的物理性质 | 278 |
| § 2-8 群表示理论初步 | 281 |
| 1. 各点群的对称性匹配线性组合(简称 S A L C)或群轨道及其按对称性分类和名称 | 281 |
| 2. 不可约表示及其命名 | 286 |
| 3. 特征标及特征标表 | 288 |
| 4. 如何用特征标表推求 S A L C, 投影算符的简单用法 | 291 |
| § 2-9 前线轨道理论及分子轨道对称性守恒原理的理论基础 | 295 |
| 思考题及习题 | 299 |
| 本章主要参考书目 | 303 |
| 第三章 配位场理论和络合物结构 | 305 |
| § 3-1 晶体场理论 | 307 |
| 1. d 轨道能级的分裂 | 307 |
| 2. d 轨道中电子的排布——高自旋态和低自旋态 | 314 |
| 3. 晶体场稳定化能 | 324 |
| 4. 络合物畸变和姜-泰勒效应 | 328 |
| § 3-2 络合物的分子轨道理论 | 334 |
| 1. 正八面体络合物中的 σ -配键 | 335 |
| 2. 正八面体络合物中的 π -配键 | 342 |
| 3. 氮分子络合物的结构 | 350 |
| 4. 过渡金属的离子半径 | 355 |
| § 3-3 晶体场理论与分子轨道理论的比较及配位场理论 | 357 |
| § 3-4 有机金属络合物 | 359 |
| 1. 不饱和烃络合物—— π 络合物的结构 | 359 |
| 2. 环多烯和过渡金属的络合物 | 367 |
| 3. 夹心化合物——二茂铁的结构 | 367 |
| § 3-5 原子簇化合物的结构简介 | 371 |
| 1. 原子簇化合物的分类及金属-金属成键的判据 | 371 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| 2. 原子簇化合物的成键理论简介 | 374 |
| 思考题及习题 | 379 |
| 本章主要参考书目 | 380 |
| 第四章 分子结构测定方法的原理及应用 | 382 |
| § 4-1 分子光谱 | 382 |
| 1. 分子光谱的分类及其所在的波段 | 382 |
| 2. 分子的转动光谱 | 386 |
| 3. 分子的振动光谱 | 393 |
| 4. 双原子分子的电子谱项及其电子光谱 | 404 |
| § 4-2 分子的磁性和磁共振谱 | 412 |
| 1. 分子的磁性 | 412 |
| 2. 核磁共振(NMR) | 421 |
| 3. 电子自旋共振(ESR) | 436 |
| § 4-3 光电子能谱(PES) | 446 |
| 1. X光电子能谱(XPS) | 447 |
| 2. 紫外光电子能谱(UPS) | 460 |
| 思考题及习题 | 472 |
| 本章主要参考书 | 475 |
| 第五章 晶体结构 | 477 |
| § 5-1 晶体的点阵理论 | 477 |
| 1. 晶体的点阵理论 | 477 |
| 2. 晶胞及晶胞的二个基本要素 | 481 |
| 3. 晶面和晶面指标 | 485 |
| 4. 晶体的特性和晶体的缺陷 | 489 |
| § 5-2 晶体的对称性 | 493 |
| 1. 晶体的宏观对称性 | 491 |
| 2. 晶体的微观对称性 | 504 |
| § 5-3 金属晶体和晶体结构的能带理论 | 514 |
| 1. 晶体结构的密堆积原理 | 514 |
| 2. 金属晶体的堆积型式和金属原子半径 | 522 |
| 3. 晶体结构的能带理论 | 523 |
| 4. 金属键的本质和金属的一般性质 | 530 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 5. 合金的结构 | 532 |
| § 5-4 离子晶体和离子键 | 535 |
| 1. 离子键及典型离子化合物 | 536 |
| 2. 离子键理论 | 536 |
| 3. 复杂离子化合物及其结构简介 | 549 |
| § 5-5 共价键型晶体和混合键型晶体 | 556 |
| 1. 共价型原子晶体——金刚石的结构 | 556 |
| 2. 混合键型晶体——石墨的结构 | 561 |
| § 5-6 分子型晶体和分子间作用力 | 562 |
| 1. 分子型晶体和原子(或基团)的范德华半径 | 563 |
| 2. 氢键和氢键型晶体 | 567 |
| § 5-7 X-射线晶体结构分析原理 | 570 |
| 1. X-射线在晶体中的衍射 | 571 |
| 2. 衍射方向与晶胞参数 | 573 |
| 3. 衍射强度与晶胞中原子的分布 | 579 |
| 4. 晶体结构分析方法简介 | 586 |
| 思考题与习题 | 589 |
| 本章主要参考书目 | 592 |

本书附录:

| | |
|---|-----|
| A-1 一些基本的物理常数以国际单位制基本单位 | 593 |
| A-2 自由粒子波函数归一化系数及动能平均值 计算公式(1-3.5)式的简易推导 | 594 |
| A-3 ∇^2 算符的球极坐标变换 | 603 |
| A-4 积分 S_{ab} 、 H_{aa} 和 H_{ab} 的计算 | 606 |
| A-5 能带理论中能量公式(5-3.9)式的简单推导 | 610 |
| A-6 化学上重要对称群的特征标表 | 612 |
| A-7 离子的晶体半径 | 622 |
| A-8 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径..... (插页) | |

| | |
|----------|-----|
| 索引 | 627 |
|----------|-----|

绪 论

§ 1 “物质结构”的主要内容及研究途径

“物质结构”主要研究原子、分子及晶体的结构以及它们和性质间的关系。这里的所谓结构就是指它们是由哪些更基本的质点构成的？怎样构成的？这些质点的运动及相互作用的情况如何？所以，实际上就是指它们的几何结构和电子结构。当然，这两者是密切联系在一起的，有怎样的几何结构，特别是其对称性如何，就决定有怎样的电子运动状态和能级，而后者则决定了何种几何结构为最稳定。“物质结构”课程就着重在这两种结构有相互关系的基础上探讨这两种结构的规律。

当物质的内部结构处于稳定状态时，它将不随时间而变化，称之为静态结构。如果我们要进而研究物质的化学反应是如何发生的，由怎样的微观状态，经过哪一条途径变成另一种微观状态，那就要研究反应物分子如何因相互作用（如碰撞）使其原来的静态结构转变为另一种新的静态结构。而在这个过程中所产生的那些过渡态、激发态、中间产物、……等就称之为动态结构。很明显，研究动态结构要以静态结构的成果为基础。本课程作为一门基础课将主要探讨物质的静态结构以及它是如何决定着物质的性质的。至于动态结构仅就一些最重要的典型作初步介绍。

研究物质结构的途径主要有二：其一以演绎法为主，即从微观质点的本性及其运动普遍规律，即量子力学规律出发，通过逻辑思维和数学方法处理，弄清楚存在于原子内的电子和核之间的各种复杂的相互作用，并由此推论原子的性质和电子结构的关系，

特别要阐明元素周期律的本质。在此基础上进一步研究两个或多个原子（或离子）又是如何组成分子或晶体的，由此探讨化学键的本质。如要研究动态结构，则还应注意电子运动状态是如何随原子核的相对运动而发生变化以及这种变化又如何制约着化学反应的进行。

其二是以归纳法为主，凭籍一些物理测试手段，如X-射线结构分析、原子光谱、分子光谱、磁共振谱和光电子能谱等，以及通过对物质的电学、磁学、光学等性质的测定来了解物质内部原子排列及其中电子运动状态等，然后再把这些数据总结成规律。

前一条途径涉及到量子化学的基础内容，后一条则主要是物理测试方法的基本原理。这两者彼此密切联系。前者的基本理论都来源于实践。在由实践总结成基本理论时，归纳法也起了很为重要的作用。后者又依靠前者作为理论基础，在由基本理论指导新实验技术的建立和发展时，演绎法也有重要的作用。

本课程在量子化学方面着重介绍其实验基础、基本概念和基本方程的意义，以及一些简单的数学处理方法，以能较系统地阐明元素周期律的本质及较深入地、定性地阐明化学键的本质为主要目标。致于其更加细致而全面的数学分析方法则留待量子化学课程中去介绍。对于物理测试方法方面，除对X-射线结构分析方法作比较系统的介绍以外，对其他方法则着重介绍其基本原理及所能提供的结构信息。

§ 2 发 展 简 史

远在公元前古希腊时，某些唯物主义哲学家，例如德模克利特等，就对物质结构的研究提出很多有意义的设想。他们提出原子等概念，至今仍对人们很有启发意义。但人们对于物质结构系统、科学的研究是在十九世纪末逐步发展起来的。当时由于生产

力的不断提高，实验技术有了很大的发展。有一些物理学家观察到许多现象，用当时已很成熟、理论体系非常完整的经典物理学是无法加以证明的，甚至与其推论完全相反。这就迫使人们必须对经典物理学的体系提出革命性的见解，并逐步发展新的理论体系。1900年普朗克（M. Planck）提出量子论，是在微观领域内对经典物理学第一次强有力的冲击，且为以后量子力学理论的建立作了良好的开端。1905年爱因斯坦（A. Einstein）提出相对论，在高速运动的物体的力学方面对经典力学提出重要修正与补充。过后他又在量子论和相对论基础上以光电现象作为实验基础，提出光的量子论，把对微观世界物质运动的规律的研究又推进了一大步。玻尔（N. Bohr）则把他们的理论与卢瑟福（E. Rutherford）的原子有核模型巧妙地结合起来，第一次提出原子结构的量子理论，即原子内部电子运动状况具有不连续性的量子化特性的思想，并成功地提出定态而又“定而不死”的概念，把氢原子光谱和“原子不塌缩”之谜初步揭开了，为运用光谱现象研究原子内部结构提供了理论基础与成功经验。波尔理论的发展，使化学键电子理论的建立以及化学基础理论的发展步入了一个新的阶段。

由于玻尔原子结构理论在进一步发展中遇到难以克服的困难，1924年法国青年物理学家德·布罗意（de Broglie）用与光的量子论相类比的方法提出电子等微观质点的运动兼具波动性的见解，后来他的这一假说得到实验的证明，于是薛定谔（E. Schrödinger）、海森堡（Heisenberg）、狄拉克（Dirac）等在这一假说的基础上，各自运用了微分方程或矩阵等数学工具，有选择地吸取了经典物理学的光辉成就，建立了量子力学理论。从此，物质微观结构的研究获得了比较可靠而有效的理论基础。

第二年，即1927年开始，化学家海特勒（W. Heitler）和伦敦（F. London）等人马上成功地用这一理论解释了 H_2 的形成

原因，有力地推动了化学键理论和其它基础理论的研究，它标志着——门新兴的量子化学新学科就此诞生。从此，化学学科开始有了可靠而坚实的理论基础，量子力学与热力学及统计热力学相结合、宏观与微观紧密配合的完整理论体系逐步形成了。

正如1986年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授所说的：“化学的规律是有的，那就是量子力学。所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”^①事实也正是这样。一旦将量子力学和复杂的化学现象结合起来，就能产生许多新概念、新思想和新的理论体系。

继1927年海特勒-伦敦处理 H_2 获得成功，1929年开始伦敦又研究了三电子体系 $H: H + \cdot D$ 的问题。如果前者使斯莱特(J. C. Slater)、泡令(L. Pauling)等人发展了化学键理论，则后者已被艾林(H. Eyring)、沙托(Sato)、卡普拉斯(M. Karplus)等人用来开创势能面工作的新局面，因而大大地促进了化学键和化学反应理论的研究工作。

与此同时，种种物理测试方法也先后建立起来了。于是慕利肯(R. S. Mulliken)、洪特(F. Hund)等人就在分子光谱基础上提出了分子轨道理论。这个理论解释了价键理论所无法解决的许多问题，并且后来在处理大量有机共轭分子时得到了大大的简化，成为有名的休克尔(Hückel)分子轨道法(简称HMO法)，从而使整个有机化学的面貌焕然一新。

在分子轨道理论发展过程中，人们意识到紧紧抓住分子轨道对称性这一关键，可以推断一类基元反应进行的条件和方式。50年代初福井谦一提出了“前线轨道”概念。1965年霍夫曼(R. Hoffmann)和伍德沃德(R. B. Woodward)又进一步提出分子轨道对称守恒原理，从而为研究化学反应开创一条新的理论途径，

① “李远哲教授答大学生问”，《大学化学》，1987年第二卷，第五期。

该理论现已被应用到有机化学(如电环合、环加成和 σ 迁移反应)、无机化学、生物化学等各领域,极大地促进了这些领域内基础理论的研究,并为合成一些新的化合物探索实验条件、提供理论基础。

目前,由于电子计算机的迅速发展,对于中等以上分子进行较严格的量子化学计算日益成为可能;同时各种物理测试手段也得到突飞猛进的发展,特别是光电子能谱技术的兴起,以无可辩驳的实验事实直接证明了量子化学所用的轨道近似模型的合理性,使理论计算和现代实验方法在更精确、更完美的高度上结合起来。所有这些对微观领域内理论与实验的重大成就与宏观的热力学理论相结合,互相支持相得益彰。可以预见,两个世纪内发展起来的传统实验方法和化学理论,在有了如此坚实的系统理论方法及能观察入微的实验方法后,将如虎添翼,取得更加光辉的成就,为经济建设服务。

§ 3 学习方法上应注意之点

1. 要重视理论与实践之间的密切联系。“物质结构虽是一门理论性较强的科学,但决不是科学家们凭空想象抑或是用数学推导推出来的,它象其它学科一样,来源于实践,来源于对实验现象的分析、思考,且要用实践来检验其结论正确与否。由于它的研究对象是微观质点的运动规律,与宏观物体的运动既有质的差异,又有密切的联系,故在理论与实践的关系上表现有更不寻常的特点,往往需要通过建立模型,作出近似、假定等,经过一番逻辑论证、数学运算后,才能得到可与实验相比较的结论。例如原子光谱和原子结构理论,分子光谱和分子结构参数之间的关系就是如此。

因此在学习过程中, 必须十分注意问题提出的实验基础; 建立模型、近似的实践依据, 以使我们的讨论建立在可靠的基础上,

同时应该特别注意所得结论的实际意义与应用场合，并努力摆脱植根于宏观现象的传统概念的束缚，在实践基础上去接受新概念。

2. 要学会抽象思维和运用数学工具处理问题的方法。在表达量子力学基本规律、从量上反映各种因素所起的作用及其相互关系时，除了阐明其所用的前提及假设外，还要进行一些数学上的推演，这就要求我们要努力把物理概念和数学表达式密切联系起来；在由基本方程推得具体结论时，也要运用数学方法，这时要密切注意“起始条件”和“边界条件”的具体意义，并要明确所得结果的物理意义。在“物质结构”中，由于计算比较复杂的问题会要遇到难以克服的数学上的困难，这时就要采用一些简化的模型，突出地反映其中某一个因素或某几个因素所起的作用。对这些简化的模型进行理论计算，可得到一些新的概念和规律，我们就可运用这些概念和规律分析比较复杂的问题。

例如，把金属中自由电子或共轭体系中 π 电子的运动抽象化为一种“势箱中运动的粒子”模型，然后经过数学推演，从所得结果中抽提出“离域”、“量子化能级”等概念来进一步讨论金属和共轭分子的结构，就是一个很好的例子。

因此，我们要学会抽象思维，善于掌握所用模型的具体含义，特别要明确其所突出表现的因素以及结果可靠性的合理估价，以期和实验事实结合起来分析比较复杂的问题。

3. 要恰当地运用类比、模拟及其它科学方法。上面已经提到微观世界的现象与宏观现象之间既有本质差异、又有密切联系，而且正是这种联系，驱使我们可以通过类比、模拟等方法去认识微观现象的某些特点。到目前为止，我们对微观质点的具体特点及其二象性的本质还认识得很不全面、很不具体，所以类比法具有特殊意义。我们可以利用类比的方法从宏观的粒子运动及波动的规律得到启发去掌握量子力学的基本概念、所用模型及某些数

学运算的物理意义。当然，我们要注意，这种类比的逻辑根据是不够充分的，所得结果正确与否或其可靠程度均得由实践来检验。但是由于这种方法立足于已有知识基础之上，同时兼有启发思路，提供线索，举一反三，触类旁通的作用，因此常在获得科学新发现中起着重要的作用。

4. 要努力把理论知识与生产实践及高技术紧密地结合起来，在为国民经济建设、发展服务中进一步完善某些理论。

第一章 量子力学基础和原子结构

自从1911年卢瑟福的原子结构有核模型建立以来，人们就提出一个非常重要的问题，那就是：原子为什么能稳定存在？根据经典物理学理论，一个绕核急速旋转的电子必定要连续不断地发射出辐射能，直到电子落入原子核，使原子失去原有的特性为止。那么，是什么性质的排斥因素，使电子能够克服核对它的强大吸引作用，而不致被吸入核中去呢？

此外，19世纪中叶以来，人们就已熟知，每一种元素的原子都有其特征的线状光谱，可用来鉴定这种原子的存在（就像每个人都有特定的指纹一样）。1913年丹麦物理学家玻尔又提出原子中电子运动的“定态”概念，用以表达它的各种能级，并进而用电子在各定态间的跃迁，阐明原子光谱线发生的原因。玻尔的这种理论极其准确地概括了许多光谱实验事实，从而确立了原子中电子运动状态不连续的观点。

这都表明：在原子内，存在于电子与核之间的各种吸引与排斥作用，与宏观质点的运动是有质的差异，单用经典物理学的规律是无法说明的，必须以一种新的力学理论来加以研究。于是就建立和发展了量子力学理论。

本章将首先在人们对电子等实物微粒本性逐步深入了解的基础上，建立起量子力学的基本概念，其中着重用类比法讨论微粒运动的基本规律。进而深入剖析氢原子和类氢离子这个典型而又简单的体系的结构及其电子运动的图象。然后，用模型和近似的方法来处理多电子原子的结构，从而为深入了解元素周期系，化学键和分子结构、分子间力和晶体结构及其与性能的关系打下基础。

这里，我们既要注意微观世界中物质运动的规律与宏观世界中存在本质的差异，也要注意它们之间有密切的联系。而且正是这种联系，常常成为我们深入了解微观现象的基础。另一方面，我们既要掌握建立量子力学理论所依据的大量实验事实，又应注意在这过程中，理论和实验的关系更为复杂的特点，往往要把很多事实联系起来，经过抽象的思维，建立理想化的模型或同时运用数学推演的方法。因此作为整本教材开始，本章涉及到的数学、物理新概念特别多，也比较集中，希望能注意它的研究方法，尽快适应其所用逻辑思维及数学方法较多的特点。

§ 1-1 经典物理学的困难和量子论的诞生

在人们认识物质运动所遵循的普遍规律的漫长道路上，经典力学作为物理学的一个分支，在研究宏观物体的运动状况时，曾经起着极为重要的作用。例如，从 y 高处水平发射一颗子弹，只要知道它的初速 v_0 ，就可以计算它的落地处离发射处的水平距离 x ，因为它遵循由经典力学推导出来的平抛物体运动规律：

$$y = \left(\frac{g}{2v_0^2} \right) x^2$$

式中 g 为重力加速度。大量实验可以证明，对速度不是太大的宏观物体而言，经典的牛顿 (Newton) 力学恒是正确的。其它理论，如麦克斯威 (Maxwell) 的电磁理论和玻尔兹曼 (Boltzmann)、吉布斯 (Gibbs) 等人建立的统计物理学，则都能很成功地解释常见的许多电、磁、光、热现象。这些理论统称为经典物理学理论。

在科学发展的过程中，人们总习惯于将已经确立的科学理论用于尚未被仔细研究过的新领域。于是，经典物理学理论也无例外地被推广到高速运动和小线度范围。但是结果都失败了。

1. 三个著名实验导致“量子”概念的引入和应用

第一个实验是：黑体辐射。 据此，普朗克提出“量子论”，主张振子能量有不连续性。

德国物理学家普朗克于1900年敏锐地意识到，一直认为物体只能连续地发射或吸收不同频率的辐射能的经典物理学，是无法解释黑体辐射时能量密度按频率（或波长）分布的实验事实。于是，他果断地假设，黑体都是由不同频率的谐振子组成，每个谐振子的能量 E 总是按某个“能量子”的整数倍变化着，而这个能量子 ε_0 的数值与谐振子的固有频率 ν_0 之间的关系由

$$\varepsilon_0 = h\nu_0 \quad (1-1.1)$$

来确定。式中 h 为比例因子，其值为 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ，称为普朗克常数。而某种特定频率的谐振子能够具有的各能量值，只能为 $h\nu_0, 2h\nu_0, 3h\nu_0, \dots, nh\nu_0$ 中的一个。因此，黑体只能不连续地以 ε_0 的整数倍一份一份地发射或吸收辐射能。这就是说，振子能量是量子化的，每一个可能的能量状态为一个量子态，其中确定状态能量值的整数 n 称为量子数。运用普朗克的量子论来解释黑体辐射中能量密度随频率变化的规律，可以得到与实验事实非常符合的结果（见参考书[5]）。

普朗克的能量量子化概念第一次冲击了经典物理学对微观领域的束缚，开创了对小线度的微观粒子用量子论处理的新时代。尽管普朗克自己起初并不明确他所引进的常数 h 究竟只是一个数学上的技巧，还是有深刻物理意义的，而且试图使量子概念适合经典理论。但是，却受到物理学家爱因斯坦的重视，他以当时无与伦比的洞察力，看到了作为普朗克工作的一个结论是——在经典统计力学和电磁学中需要进行一个深刻的改革。于是他进一步发展了普朗克的量子论观点，提出光除了波动性外还有微粒性的学说。

第二个实验是：光电效应。 据此，爱因斯坦提出“光子说”，

主张光兼有粒子性。

如图1-1.1, 当合适频率的入射光经石英窗照射到金属极A时, 会有电子(称为光电子)从A释放出来。如果在金属杯B和A间加以电压 V 时, 就可在灵敏电流计G中检测到光电流*i*的大小。实验发现光电流*i*和外加电压 V 之间关系如图1-1.2所示。当外加电压 V 足够大时, $i \rightarrow i_{\max}$, 表明A发射的光电子全部被B所吸收。但当电压 V 减小到零并逐渐变负时, $i \neq 0$, 表明A发

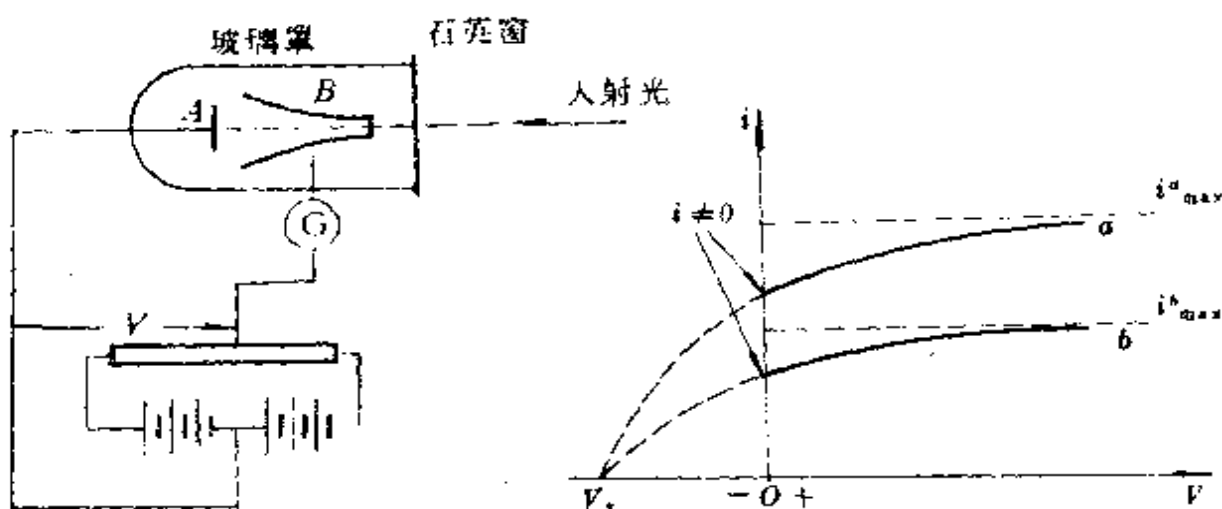


图 1-1.1 光电效应实验装置示意图

图 1-1.2 光电流*i*和外加电压 V 的关系

射的光电子具有动能, 故能克服反向电场力的作用而仍向B杯运动。只有当 V 负得足够大, 才使 $i = 0$ 。这个电压就称为遏止电压 V_s 。显然 V_s 和电子电荷的乘积, 就是发射出光电子的最大动能

$K_{\max} = \frac{1}{2} m v^2 = e V_s$ 。实验发现, 这个最大动能(或遏止电压

V_s)和光强无关, 即使将光强减小到原来的一半(如图1-1.2中曲线b), 但遏止电压 V_s 仍然不变。出人意料之外的是 V_s 却随入射光频率 ν 的增加而增大。对应于 $K_{\max} = 0$ 的频率 ν_0 , 称为临阈频率, 是一个表征电极A材料特性的一个极限频率。若入射光的频率 $\nu < \nu_0$, 则无论光强多大, 照射时间多长, 都不会发生光电效

应。当 $\nu = \nu_0$ 时，光电子跃跃欲射。

按照光的电磁波理论，光的能量是由光的强度决定的。光强度越大，射在 A 上打出来的光电子动能应该也越大；只要光足够强，足以供应发射光电子所需要的能量，那末光电效应理应对各种频率的光都发生。但实际上 K_{\max} 和光强无关，并且有一个临阈频率 ν_0 存在。可见经典物理学在解释光电效应上又遇到了困难。

就在普朗克量子论的启发下，1905年爱因斯坦发表了他的光子学说，圆满地解释了这个实验现象。他的光子说认为：

(1) 光的能量是不连续的，也是量子化的。其最小单位为 $h\nu$ ，取决于光的振动频率 ν ，称为一个光量子或简称“光子”。光子能量 ϵ_0 为

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-1.2)$$

(2) 光为一束以光速 c 行进的光子流。其强度取决于单位体积内光子的数目；即光子的密度 ρ ，空间中任一点的光子密度可表示为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-1.3)$$

式中 ΔN 为体积元 $\Delta\tau$ 中的光子数目。

(3) 光子不但有能量 ϵ_0 ，还有质量 m 。因为根据相对论的质能联系定律 $\epsilon_0 = mc^2$ ，有能量的粒子必然具有质量。光子的质量 m 为

$$m = \frac{\epsilon_0}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} \quad (1-1.4)$$

式中用到

$$\lambda\nu = c \quad (1-1.5)$$

可见不同频率 ν 或波长 λ 的光子，其质量是不同的。不过，按照相对论力学，物体的质量 m 和它的运动速度 v 有着这样的关系

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad (1-1.6)$$

此处 m_0 为物体的静止质量。对光子来说， $v=c$ ，所以 m_0 必为 0，即光子虽有质量却没有静止质量。

(4) 既然光子有质量，就必有动量 p ，并由 (1-1.4) 式即得

$$p = mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1.7)$$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒与动量守恒定律。

“光子说”表明了：光不仅有波性，以一定的振动频率 ν 及光速 c 在空间传播着，而且有微粒性，在被发射或吸收时表现为具有一定能量（为 $h\nu$ ）和动量（为 $\frac{h}{\lambda}$ ）的微粒流。这就是光的波粒二象性思想。据此，光电效应的实验规律可说明如下：

当没有外界激发时，金属中的自由电子只能在原子和金属正离子间作自由运动，即使处于表面的电子也要克服附近和内部的金属离子对它的吸引，才能逸出金属表面。但当光照以后，光子的能量 $h\nu$ 就被电子所吸收，其中一部分用来克服表面对它的吸引（所需能量称为逸出功 W_0 ），另一部分就是电子离开金属表面后所具有动能，根据能量守恒原理，即有

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_0 \quad (1-1.8)$$

当入射光的频率 ν 较小，不足以克服电子逸出功 W_0 时，是不会有光电流产生的。在极限情况下， $h\nu_0 = W_0$ ，这时表面的电子处于跃跃欲射的情况，所以就存在一个极限的临阈频率 ν_0 。

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2}mv^2 = eV_s$$

如果入射光频率越大，电子逸出金属表面后的动能也越大，要使光电流 $i=0$ ，所需外加的反向电压也较大，所以遏止电压 V_s 和频

率成线性关系： $K_s = \frac{h}{e} \nu - \frac{h}{e} \nu_0$ 。如果光的强度越大，则单位体积内通过的光子数目就越多，因而光电流也越大。这样，光子学说就成功地解释了光电效应。

第三个实验是：氢原子光谱。据此，玻尔提出原子结构理论，主张原子能量具有不连续性。

当原子被电火花、电弧、火焰或其它方法激发时，能够发出一系列具有一定频率（或波长）的光谱线，这些光谱线就构成了原子光谱。氢原子是最简单的原子。宇宙中有很大部分是由孤立氢原子构成，因此氢光谱很早就受到人们的重视。约在1885年时，巴耳麦(J. Balmer)就把当时已知的在可见区中的十四条氢谱线

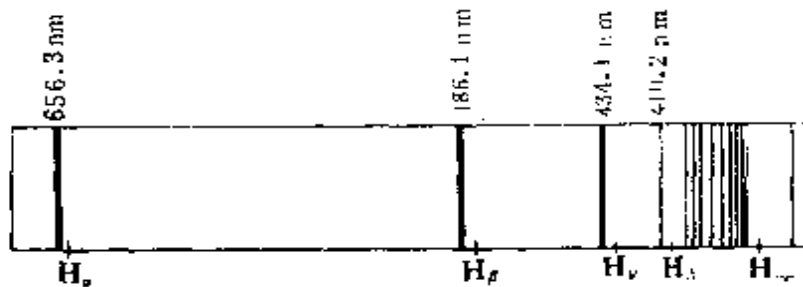


图 1-1.3 氢原子在可见和近紫外区域的发射光谱

归纳成一个经验公式，进而又被里德伯 (J. R. Rydberg) 用波数 $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$) 表示出来，于是巴耳麦公式可写成

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 = 3, 4, 5, \dots \quad (1-1.9)$$

式中 \tilde{R}_H 称为里德伯常数，其值为 $\tilde{R}_H = 1.096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。到了二十世纪初，又在远紫外区和红外区发现了许多新的氢谱线，上述公式又推广为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 \geq n_1 + 1 \quad (1-1.10)$$

为了解释这些结果，1913年玻尔综合了普朗克的量子论、爱因斯坦的光子说以及卢瑟福的原子有核模型，提出：

(1) 原子存在于具有确定能量的稳定态（简称定态），定态中的原子不辐射能量。能量最低的叫基态，其余叫激发态。

(2) 只有当电子从一个定态（如 E_2 ）跃迁到另一定态（ E_1 ）时，才发射或吸收辐射能。其频率满足于

$$\nu = \frac{1}{h} |E_2 - E_1| \quad (1-1.11)$$

称为玻尔频率规则

基于玻尔这两大著名的假说所表述的思想，使他在以后一系列论文中发表了关于氢原子定态的理论。

对应于原子各可能存在的定态，其电子的轨道运动角动量 M 必等于 $h/2\pi$ 的整数倍。即

$$M = \frac{nh}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1.12)$$

n 称为量子数。玻尔在经典物理学基础上运用了这个假设计算了氢原子定态的轨道半径及能量，圆满地解释了氢原子光谱(1-1.10)式。

设氢原子中电子在半径为 r 的圆形轨道上绕核运动(如图1-1.4所示)。在定态时，电子和核之间的库

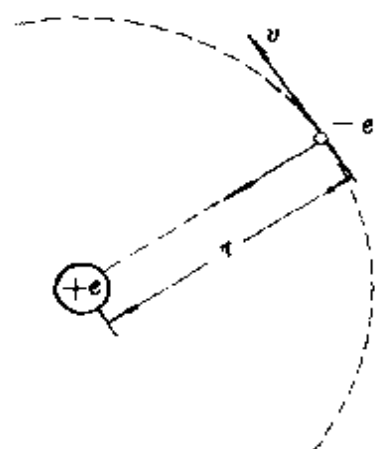


图 1-1.4 玻尔理论分析氢原子中电子受力情况

仑引力 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 应被电子作圆周

运动的离心力 $\frac{mv^2}{r}$ 所平衡，即

● 此为国际单位制(SI)中库仑定律的表达式，其中 ϵ_0 为真空电容率其精确值为 $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^{-2} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

$$n = \frac{nh}{2\pi} = mvr, \quad r =$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-1.13)$$

由 (1-1.12) 式

$$M = \frac{nh}{2\pi} = mvr \quad (1-1.14)$$

上述两式消去 v ，可得

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 = 52.9 n^2 (\text{pm}) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-1.15)$$

当 $n=1$ 时，即得氢原子的最小轨道半径 $r = 52.9 \text{ pm}$ ，称为

玻尔半径，用 a_0 表示之。

氢原子总能量 E 应为其动能 $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ 和势能 $\left(\int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} dR = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)$ 之总和，即

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right) = \frac{1}{2}V_{\text{静}}$$

将 (1-1.13)、(1-1.15) 式代入，即得氢原子的总能量 E

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -R \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1-1.16)$$

其中

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (1-1.17)$$

当 $n=1$ 时， $E = -R = -13.6 \text{ eV}$ ，即为氢原子基态能量。

相应于量子数 $n = 2, 3, \dots$ 诸定态的能量为 $-R/4$ 、 $-R/9$ 、 \dots 等等，分别为各激发态的能量，构成了由低到高的诸能级。当电子在定态 n_1 和定态 n_2 间跃迁时，放出或吸收的辐射，其频率应满足

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

故

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{R}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-1.18)$$

于是

$$\bar{R}_H = \frac{R}{hc} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = \underline{1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} \quad (1-1.19)$$

可见,根据玻尔理论计算而得的里德伯常数 \bar{R}_H 和实验值基本上是一致的。由于电子实际上不是绕核而是绕着整个体系的质心而运动(参看§1-5,图1-5.1),故若以约化质量 $\mu = \frac{mM}{M+m}$ (又称折合质量, m 和 M 分别为电子和原子核的质量)代替上述公式中的 m 、将可得到非常符合于实验值的结果。

这样,当原子处在定态情况下,电子在量子化的轨道上运动,既不辐射能量,也就没有能量损失,电子自然不会坠毁在原子核中,原子可稳定地存在下去。当原子得到外界能量而被激发时,电子就在不同能级间进行跃迁而表现出线状光谱。

玻尔的定态而又“定而不死”的假设成功地解释了氢原子光谱,开辟了用光谱数据研究各原子的电子能级的道路。这是他最了不起的功绩之所在。其成功的关键就在于抓住了微观世界中普遍存在的量子化特征。

但是,玻尔理论也遇到很大的困难,若用它来进一步研究氢光谱的精细结构和多电子原子的光谱现象,就遇到无法克服的矛盾。实际上,“轨道”仍然是宏观世界的概念,它本质上仍然属于经典力学范畴(故称为旧量子论)。为此,我们必须进一步从电子本性及其运动规律入手,去探求这量子化条件的内部原因,建立更新的原子结构理论。

2. 旧量子论的局限性要求对实物微粒本性的进一步认识

爱因斯坦在1905年提出的光子说成功地解释了光电效应这一

· 17 ·

事实，迫使人们第一次不得不对同一客体使用两种图象来描述：即光虽然确定是一种电磁波，但同时亦是一束由光子组成的微粒流。振动频率为 ν 的光的每一光子不单具有能量 ($E = h\nu$)，而且还具有动量 ($p = h/\lambda$)，表征微粒性的量 E 和 p 与表征波动性的量 ν 和 λ 又通过普朗克常数 h 定量地联系起来。

这种微粒和波动的矛盾统一，在不同场合下，可以呈显出不同的性质。就好象一个物体，有时它让这一面向着我们，有时又让另一面向着我们。在光的发射过程中，或在与实物相互作用时，光的微粒性表现较突出，因此有关原子光谱、光电效应、黑体辐射等现象就从微粒观点来解释；而当光在空间传播时，就应从波动观点来解释有关光的偏振、干涉和衍射等现象。但是作为一束光的整体，光的微粒性和波动性两者是密切联系在一起的。

那么，对于电子等实物微粒是否具有类似情况呢？能不能借助于光的二象性作出某种推断或扩大呢？

就在1923年前后，玻尔原子结构理论一方面取得很大的成功，但却同时遇到严重困难的时候。很多物理学家都在为探索发展玻尔原子结构理论的道路而作出努力，其中有唯物论思想倾向的法国年青物理学家德布罗意 (L. de Broglie) 就是一个杰出的代表。他在光的波粒二象性思想的启发下，指出：“几个世纪以来，在光学方面，人们过于重视波动的研究方法，而过于忽视粒子的研究方法；在实物的理论（例如原子结构理论）方面，是否犯了相反的错误呢？是否我们过多地围绕着粒子的图象作思考，却过分地忽视了波的图象？”于是，他大胆地提出了一般被看成是物质微粒的电子，其实具有波动性的观点。并且指出适合于光的两个著名关系式也同样适合于电子等实物微粒，即

$$\varepsilon = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-1.20)$$

这就是说，实物微粒和辐射一样，其总能量 ε 和动量 p 以及

伴随它运动的波的频率 ν 和波长 λ 也是由这个普适常数 h 定量地联系起来。| 一定的物质微粒流将有相应的物质波控制它的运动，正如辐射的光量子流有一个波伴随着并控制它的运动一样。

对于一个质量为 m ，运动速度为 v 的实物微粒，其动量 $p = mv$ ，故上式又可写成

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-1.21)$$

这种形式又叫做德布罗意关系式。它表示，物质波的波长可以通过实物微粒的质量及其运动速度来求得。| 对于宏观物体而言，由于物质波的波长很短，通常不会显出其波性。对于微观粒子而言，虽 λ 的大小和微粒本身的线度可以比拟，但其数量级仍很小。例如，原子内运动的电子的速度一般在 $\sim 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，电子质量在 $\sim 10^{-30} \text{ kg}$ ，故其 λ 只有 $7 \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右。因此可以理解，这种物质波的假设开始时很难被人们所注意。可是，爱因斯坦却立刻看出它可能有很大的重要性，并热情地加以支持使其受到应有的重视。这就为革新玻尔原子结构理论以及建立量子力学理论，开辟了前进的道路。

3. 物质波实验证明及其统计解释

1927年，德布罗意的假设分别被戴维逊 (C. Davisson) - 革末 (L. H. Germer) 的电子束在镍单晶上反射以及汤姆逊 (G. P. Thomson) 的电子衍射实验所证实。

如图 1-1.5 所示，戴维逊-革末发现，当一束 54 eV 的电子垂直地射在镍单晶表面上时，在和入射束成 $\varphi = 50^\circ$ 角的方向上表现出反射出来最多的电子数。这类似于 X-射线在晶体表面上反射时所产生的衍射图象。假定只考虑晶体衍射图象的第一级极大，则在被两相邻晶面所衍射的电子射线的光程差正好等于入射电子波波长 λ (如图 1-1.6 所示)

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-1.22)$$

式中 θ 为半衍射角, $\theta = \frac{1}{2}(\pi - \varphi) = 65^\circ$, d 为镍原子晶面间距, 由 X-射线衍射法可测得 $d = 0.91 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$), 故可算得

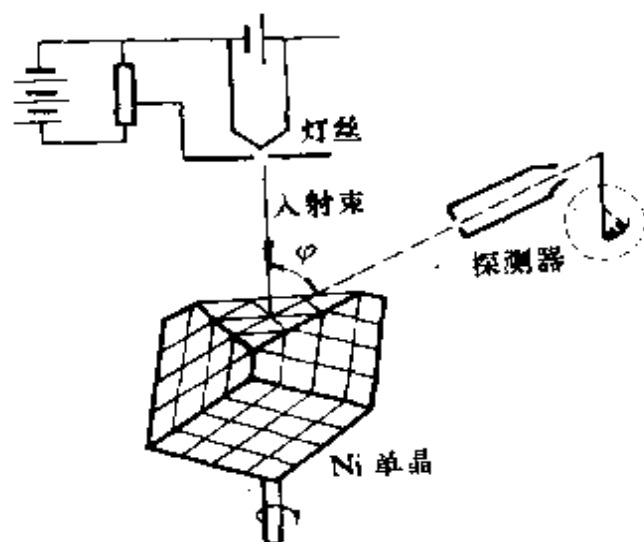


图 1-1.5 戴维逊 革末实验示意

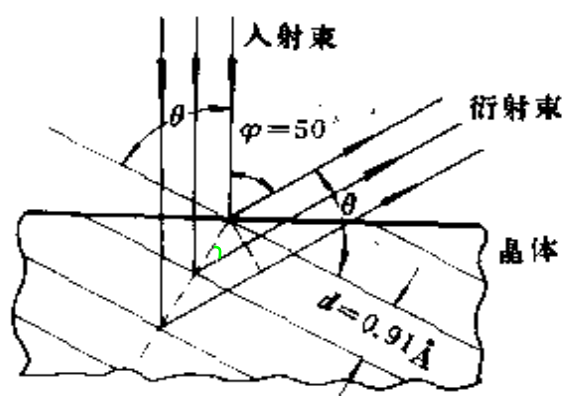


图 1-1.6 衍射束的方向性

$\lambda = 1.65 \text{ \AA}$ 。另一方面, 54 eV 的电子具有动量 p

$$p = (2mE)^{1/2} = 3.97 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

根据德布罗意关系式 $\lambda = h/p$, 可得 $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$, 同实验结果很好地符合。

就在这一年, G. P. 汤姆逊使用了能量较大的电子, 足以穿透如金、铝、铂等金属薄膜, 结果也得到了类似 X-射线衍射的花纹(如图 1-1.7, 1-1.8 所示)。

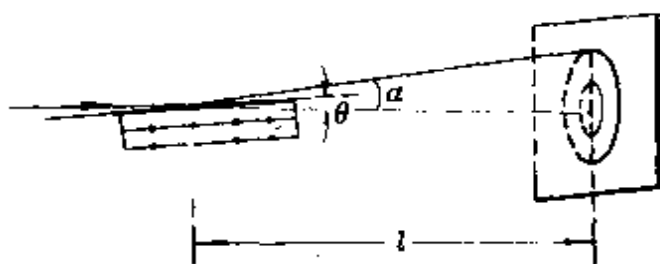


图 1-1.7 汤姆逊电子衍射示意图

从环纹半径以及薄膜和屏的距离可以计算出衍射角 α , 根据 α 和晶格距离 d , 用布拉格 (Bragg) 公式

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2}$$

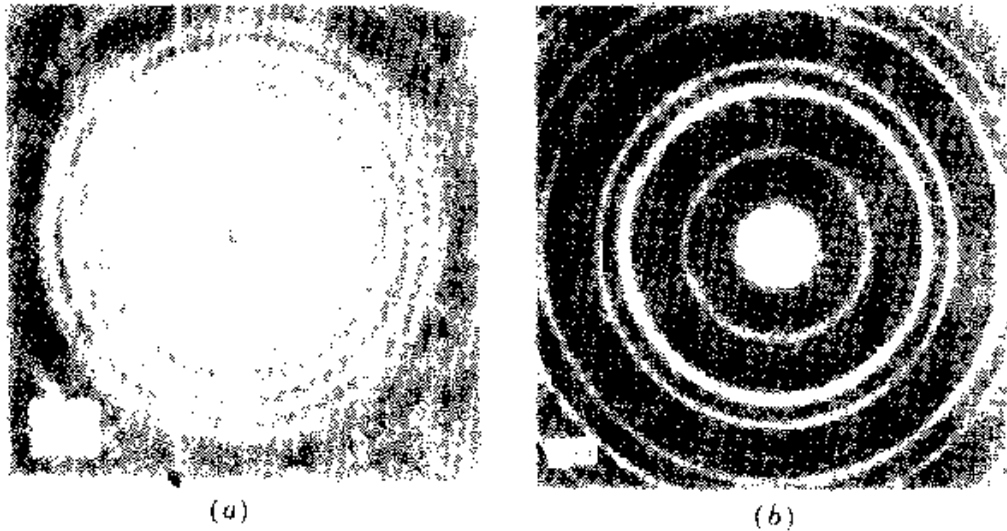


图 1.1.8 X-射线衍射与电子衍射比较

- (a) 氧化铁晶体作X-射线衍射
- (b) 金晶体作电子衍射

可算得电子射线波长 λ ，式中 $n=1$ 表示图中最小同心圆，其次 $n=2, \dots$ 。另一方面，电子射线从阴极射线管产生，当其在电势差等于 V 的电场中加速时，其速度可达到 v ， $eV = \frac{1}{2}mv^2$ 。在测定了电子的运动速度后算得的波长和上面的波长很符合。从而也证明了德布罗意波的存在。这样，父亲J. J. 汤姆逊 (J. J. Thomson) 因证实电子是粒子而在1906年获诺贝尔物理学奖，儿子G. P. 汤姆逊因证实电子具有波动性而在1937年获诺贝尔物理学奖。

1928年后，实验进一步证明，分子、原子、质子、中子、 α 粒子等一切微观质点都无不具有波动性，而且都符合德布罗意关系式，这就最终肯定了物质波的假设适用于一切物质微粒。

二象性的统计联系

电子衍射的实验无可争辩地证明了电子确实具有波动性。这种波性和宏观的波有相似的地方，例如：都是实物或场的某种性质在空间和时间方面周期性的扰动的表现；能够发生衍射本身就

说明了这种波具有波的通性，即相干性。现在的问题是：究竟怎样把以连续分布于空间为特征的波动性和以分立分布为特征的粒子性统一起来呢？玻恩（M. Born）提出了较为合理的“统计解释”。

我们还是从电子的衍射实验出发。当电子流强度很大时，人们可以在较短时间内就得到一个衍射环的完整图形。但是，Л. 比贝曼^①等的电子衍射实验表明，当电子接连两次穿过衍射系统之间的时间大约为一个电子穿过整个仪器所需时间的30 000倍（即电子流强度很小，小到电子一个一个地达到底片或屏上），这时底片上就会出现一个个衍射斑点的位置，当然，一开始这些斑点的位置是无法预言的，看起来似乎毫无规则地散布于屏上。可是只要时间足够长，这些逐渐增多的斑点所形成的衍射图样和强度大 10^7 倍的电子束所形成的图样完全相同。

这就有力地说明了电子衍射不是电子间相互作用的结果，而是个别电子本身的波动性所表现的相干效应造成的，是大量彼此独立而又在完全相同条件下的电子运动或是一个电子在多次相同实验中运动的统计结果。就大量粒子行为而言，衍射强度大的地方，表明出现的粒子数多，小的地方，出现的粒子数就少；就一个粒子的行为来说，衍射强度大的地方，表明粒子出现的几率大，小的地方，粒子出现的几率就小。统计解释就认为空间任一点波的强度是和粒子出现的几率成正比。

目前，人们对物质波的本质，即它究竟由粒子的何种性质的扰动产生的，没有象对经典的机械波或电磁波那样了解得具体。说电子的运动表现有波性，决不能理解为一个电子象一个波那样分布于一定的空间区域，或理解为电子在空间的振动。现在，只能把它理解为电子运动时，它在空间不同区域出现的几率是由其波

① 参看Л. Биберац, И. Сушкин и В. Фабрикант, Доклады Академии наук СССР, Т. LXVI, 185 (1949)。

动性所控制的。但是，有一点和经典波是相似的，即都表现有波的相干性。

同样，当说到电子等实物微粒具有微粒性时，也要注意它不同于经典的“质点”。因为从经典力学的“质点”观点来看，电子在同样条件下，通过晶体应该到达照相底片上同一位置，而不应该表现有衍射现象。但是，也有一点，如果狭缝的宽度不是太小，则电子通过狭缝时其衍射现象就可忽略不计，电子的运动仍可用经典力学规律来精确表达。

所有这些和经典力学既有本质的差异又有密切联系的现象，正是微观体系本性特点之所在。是由“不确定关系”所精确地表达的。

4. 波粒二象性的必然结果——“不确定关系”

经典力学认为质点的运动总有一个确定的可以预测的轨道存在。就是说，它在任一瞬间，同时有确定的坐标、速度或动量。而实物微粒的运动既然具有波动性，而这种波动又有统计性质，所以我们可以料想，它可能不会同时具有确定的位置和确定的动量。

让我们通过电子束的单缝衍射来说明这种“不确定关系”的确是存在的。

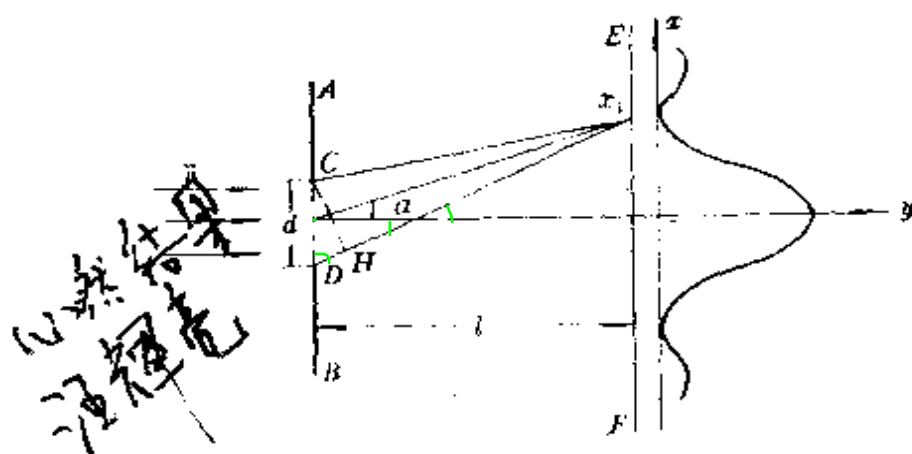


图 1-1.9 电子束单缝衍射

如图1-1.9所示,当速度为 v 的一束电子沿 z 方向通过宽度为 d 的狭缝后,就会在屏 FF 上观察到和光的单缝衍射相似的衍射花样或强度分布。其零级极大在 $\alpha = 0$ 方向上,其它方向上也有强度分布,但和中心极大处相比,这些次级的极大都是比较小的。假定 Cx_1 和 Dx_1 分别为单缝的上缘 C 和下缘 D 到屏上 x_1 处的距离,并设法使单缝和屏的距离 $l \gg d$,则通过 C 作 Dx_1 的垂线时所得 DH 的长度就可以近似认为等于 Cx_1 ,而 DH 就可近似看作物质波通过单缝时,缝的上缘和下缘到达屏上同一点 x_1 时所走过的路程差。如果这个路程差 DH 恰好等于一个波长 λ 时

$$DH = d \sin \alpha = \lambda \quad (1-1.23)$$

则从缝的中央发出的物质波到 x_1 的距离就比下缘(或上缘)发出的物质波到达 x_1 的距离减少(或增加) $\lambda/2$,于是在 x_1 处即互相抵消。同样,从中心和下缘分别向上再移动一些所得各对应点发出的物质波在 x_1 处也会互相抵消,因此屏上 x_1 就成为第一级极小的位置。由(1-1.23)式

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d}$$

显见,狭缝越小的话,电子经单缝后散射得越厉害。我们可以进一步分析其坐标和动量间的关系:

实际上,由于电子的衍射使粒子的速度发生了方向的改变,也就是它的动量在 x 方向上出现了分量 p_x 。假若我们只考虑在这个极小处和零级极大区间内的电子,则 p_x 应在这样范围内变化: $0 \leq p_x \leq p \sin \alpha$ 。由此可见,动量在 x 方向上的分量 p_x 是不确定的,其不确定程度

$$\Delta p_x = p \sin \alpha = \frac{h}{\lambda} \sin \alpha = \frac{h}{d} \quad (1-1.24)$$

式中第二个等号是考虑了德布罗意关系式,第三个等号是由(1-1.23)式的关系而得。当然,就在电子通过单缝而引起动量不

确定的同一时刻，它在 x 轴上的位置也有一个不确定程度 Δx ，即为单缝宽度 d 。故可得到

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = d \cdot \frac{h}{d} = h$$

若将所有次级极大也考虑在内，则应有

$$|\overline{\Delta x}| \cdot |\overline{\Delta p_x}| \geq h \quad (1-1.25)$$

其中 $|\overline{\Delta x}|$ ， $|\overline{\Delta p_x}|$ 分别表示位置偏差及动量偏差绝对值的平均值。这就是所谓的“不确定关系”（一般书上常叫“测不准关系”），是由海森堡（W. Heisenberg）首先提出来的。它告诉我们，具有波性的粒子，不能同时有精确确定的坐标和动量。当它的某个坐标被确定得愈精确，则其相应的动量就愈不确定，反之亦然。而两个量的不确定程度的乘积约为普朗克常数 h 的数量级。这个定量关系也暗示我们：对于宏观物体，它所可能引起坐标和动量的不确定量的数量级实在太小了，以至对我们所讨论的问题常常不起任何实际作用，故可认为宏观物体的运动同时有确定的位置和动量， h 可以近似当作零看待，波性不明显，因而服从经典力学的规律。

例如，质量为 0.05 kg 的子弹，运动速度为 $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，如果速度的不确定程度为其原来运动速度的 0.01% ，则其位置的不确定程度

$$\Delta x = \frac{h}{m \cdot \Delta v} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{0.05 \times 0.01\% \times 300} = 4.4 \times 10^{-31} \text{ m}$$

这是可以忽略不计的。可是对于定态中原子内的电子，其位置的不确定程度为 10^{-10} m 左右，故 $\Delta p = 6.6 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\Delta v = 7 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，这是不容忽视的（参看表1-1.1）。

当然，我们不能由此得出结论，凡是微观质点的运动，在任何条件下都不能在一定程度上满足经典质点的要求。例如，一个速度为 $10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高能质子，其动量 p 可为 $p = mv = 1.67 \times$

$10^{-20} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 它对应的德布罗意波长 $\lambda = h/p = 4 \times 10^{-11} \text{ m}$, 所以当它通过晶体时衍射现象就可完全忽视了。某些特定条件下的电子的运动也可用经典力学处理。

表 1-1-1 不确定关系在某些粒子运动中的影响

| 粒子运动情况 | 原子内电子运动 | 分子内原子振动 | 空气中尘埃 |
|------------|---|---|---|
| 质量 m | $\sim 10^{-30} \text{ kg}$ | $\sim 10^{-26} \text{ kg}$ | $\sim 10^{-15} \text{ kg}$ |
| 速度 v | $\sim 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\sim 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 设 $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| Δx | $\sim 10^{-10} \text{ m}$ | $\sim 10^{-10} \text{ m}$ | 10^{-8} m |
| Δv | $\sim 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\sim 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\sim 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 不确定关系 | 不可忽略 | 不可忽略 | 完全可以忽略 |

应该指出, 不确定关系只说明同时精确确定微观粒子的位置和动量是不可能的。但这并不排除在特定条件下, 非常精确地测量某些个别物理量的可能性。例如, 很多原子或分子发出的光谱线的波长和频率就是当今科学界测量到的最精确可靠的物理量之一。现在的国际标准“米”被定义为Kr-86原子在真空中发射的橙色光谱波长的1 650 763.73倍。国际标准“秒”被定义为Cs-133原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的电磁波周期的9 192 631 770倍。但是, 不确定关系也告诉我们, 在原子或分子内运动的电子, 由于它是被局限在线度为 10^{-10} m 的空间内运动, 如上所述, 其速度方面的不确定性达 $7 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果它被限制的空间范围愈小, 则其速度方面的不确定量将会愈大。显然, 它的运动已不可能再用“轨道”的概念来描述了。故要建立新的概念表达微观世界内特有的规律性, 特别是其中吸引与排斥相互作用的规律性, 这正是量子力学的任务。

-34

§ 1-2 实物微粒运动状态的表示法及态叠加原理

1. 波函数 Ψ

经典力学认为，任何质点的运动都有一定的轨迹，在每一个时刻，它的坐标和动量都同时具有确定值。因此，如果知道了某一时刻质点的运动状态，就可预知其在另一时刻的状态，并推算其未来状态的各种力学量，如动量、能量、…等。

对于在原子或分子中运动的电子来说，由于受不确定关系的限制，微观粒子不能同时具有确定的位置和速度。因此，当粒子处于某一状态时，它的力学量一般可有许多可能值，这些可能值各自以一定的几率出现。我们需要算出这些几率。为此，实物微粒的运动状态应另谋途径加以描述。显然，新途径的出发点应该如实地考虑微粒的波动性及其与微粒性间的密切联系。

在经典物理学中，常通过一个函数形式来描述波的运动状态。例如弦振动的驻波就用弦上各点的垂直位移随时间和点的水平位置而变的函数来表示。电磁波可以用 t 时刻在 (x, y, z) 点的电场或磁场强度 $U(x, y, z, t)$ 来描述， $|U|^2$ 就代表 t 时刻在该点波的强度。由于光的波粒二象性， $|U|^2$ 也可以表示 t 时刻光子在 (x, y, z) 位置上出现的几率密度。实物微粒的波虽然和经典的波有所不同，但凭其相干性可以产生衍射现象这个共性，以及这种波所代表的几率意义，也有必要采用波函数的概念来代替“轨道”，以表示微粒的运动状态。

当然这种波也应该是时间 t 和空间位置 \vec{r} 的函数。我们不妨把它记作 $\Psi(x, y, z, t)$ 或 $\Psi(\vec{r}, t)$ ，称作波函数 Ψ 。用 Ψ 来描述任何微观体系的运动状态，以 $|\Psi|^2$ 正比于物质波的强度作为对物质波的定量数学表示。这样，波函数 Ψ 也是有统计含义的。即在

某一时刻，空间某点粒子出现的几率密度正比于该时、该点的波函数绝对值平方 $|\psi|^2$ 。

对于化学上常见的稳定原子、分子体系，它们都是处于能量有确定值的“定态”。这意味着它们内部的电子在空间某处单位体积内出现的几率将不随时间而变化。故可用不包含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 来描述这些定态。通常称之为定态波函数的振幅函数，或简称定态波函数。由于这是最常见的波函数，习惯上如不另加说明，波函数都是表示定态波函数。

2. 波函数的性质

在一般情况下，波函数是复数，但几率却必须是实正数，所以波函数绝对值的平方应等于 ψ 与其共轭复数 ψ^* 的乘积，即 $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ 。

基于用波函数 $\psi(\vec{r})$ 可以完满地来描述具有统计规律性的物质波的状态，又可通过它的绝对值平方代表体系几率密度分布的性质，所以我们不难想到波函数应该具有下列性质：

(1) 合格波函数的条件

① ψ 必须是连续的。因为粒子在空间各处出现的几率是连续变化的，且在某点处几率的值应为一个确定值，故 ψ 本身以及 ψ 随坐标的变化都应是坐标的连续函数。

② ψ 必须是单值的。因为 $|\psi|^2$ 表示几率密度，实物微粒在 $d\tau$ 内出现的几率 $|\psi|^2 d\tau$ 应该只有一个值，而不能同时取几个值。

③ ψ 必须是有限的。否则由 $|\psi|^2$ 所代表的几率密度将为无限大。 ψ 又必须是平方可积的，否则总几率将不可能为1(参看下面(1-2.3)式)。

(2) $c\psi(\vec{r})$ 和 $\psi(\vec{r})$ 描写同一个状态(c 为常数)。既然 $|\psi|^2$ 所代表的是粒子在空间某点附近出现的几率密度，所以起决定作用的是 $|\psi|^2$ 在空间不同点的比值，而不是各点 ψ 的绝对值大小。

粒子在空间各点出现的几率密度之比等于波函数 ψ 在这些点的模的平方比，故 ψ 乘上一个常数 c 后，粒子在空间各点出现的几率密度之比不变，于是粒子所处的物理状态也不会改变。

对 ψ 应加以归一化正是波函数的这个性质的要求。 $|\psi(x, y, z)|^2$ 正比于粒子出现在空间 (x, y, z) 这一点的几率，故在该点附近 $d\tau$ 微体积内粒子出现的几率 $d\omega$ 为

$$d\omega = k |\psi(x, y, z)|^2 d\tau$$

由于在全空间内找到一个粒子的几率恒等于 1，即

$$\int_{\infty} d\omega = k \int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1 \quad (1-2.1)$$

比例常数 k

$$k = \frac{1}{\int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau} \quad (1-2.2)$$

如果能使

$$\int_{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = 1$$

则 $k = 1$ ，于是

$$d\omega = |\psi(x, y, z)|^2 d\tau \quad (1-2.3)$$

满足 (1-2.3) 式的 ψ 称为归一化了的波函数， $|\psi(x, y, z)|^2$ 则为几率密度。由 (1-2.2) 式可求出归一化常数 \sqrt{k} ，故 $\psi_{\text{归一化}} = \sqrt{k} \psi_{\text{未归一化}}$ 。

3. 自由粒子波函数——德布罗意波函数

自由粒子是不受任何外界力场作用的粒子。显然，它的运动方向及速度和动量的大小必为恒定不变。为方便计可把它的运动方向规定为 x -方向，其动量即为 p_x 。根据德布罗意关系式 (1-1.20) 式，其波长 λ 应为 $\lambda = h/p_x$ ，也为一定。同时，它的动能 $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$ 也必一定。（ m 是粒子的质量，在其速度比光速 c 为很小时，

m 与其静止质量 m_0 近乎相等。由于它不受任何力场的作用故其位能 V 也必恒定不变。根据相对论质能相互联系定律，粒子的总能量还应包括对应于静止质量 m_0 的能量 $m_0 c^2$ 。故粒子的总能量 ϵ 应是

$$\epsilon = E_{kin} + V + m_0 c^2$$

式中 m_0 及 c 都为常数。故对自由粒子而言， ϵ 必为一个定值。故根据(1-1.20)式，其频率 $\nu = \epsilon/h$ 也必为定值。故自由粒子所表现的波动，是波长和频率都为确定值的波动。

在波动学中凡是频率和波长都为确定值的波动都称之为简谐波。这是一种最简单的波动，其波函数可用正弦或余弦函数加以表达

$$\Psi(x, t) = A \sin 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

或

$$\Psi(x, t) = A \cos 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$$

这是最简单的在空间和时间方面都是周期性的函数，在空间方面， x 每经过 λ ，在时间方面， t 每经过 $1/\nu = T$ ，便重复原来的行为。

在波动学中，人们久已用复指数函数的形式表达简谐波

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= A \exp 2 \pi i (x/\lambda - \nu t) \\ &= A [\cos 2 \pi (x/\lambda - \nu t) + i \sin 2 \pi (x/\lambda - \nu t)] \end{aligned}$$

式中 $i = \sqrt{-1}$ 。这样做，在数学处理方面可大大简化。在量子力学中，人们就沿用这种方法表达自由粒子波函数。经过实践逐步发现，量子力学中的这种做法，不但是方便的，也是必要的。这将在以后详加讨论。

若把德布罗意关系式(1-1.20)代入上式，可得自由粒子波函数

$$\Psi_{p_x}(x, t) = A \exp \frac{2 \pi i}{h} (p_x \cdot x - \epsilon t) \quad (1-2.4a)$$

在 Ψ 的右下标以 p_x ，是表示对某一特定的自由粒子波函数而言，其最重要的特征是其动量 p_x 。

对在三度空间内任意方向上运动的粒子则应有

$$\Psi_p(\vec{r}, t) = A \exp\left[\frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \cdot \vec{r} - \epsilon t) \right] \quad (1-2.4)$$

(1-2.4)式通常称之为德布罗意波函数。它是量子力学中最简单的波函数，也是最基本、最重要的波函数。

4. 经典波的叠加原理与驻波的性质

任何波动都具有这样一种非常重要的性质：如果有两个或多个波同时通过空间中某一区域，则在该区域内的波动状态可用这几个波的波函数的和来描述。这种加和便是波的叠加。例如设有两个波动，其波函数各可用 $\Psi_1(x, t)$ 及 $\Psi_2(x, t)$ 来描述，则当它们同时通过空间同一区域时，就叠加为

$$\Psi(x, t) = \Psi_1(x, t) + \Psi_2(x, t)$$

由于波函数的数值可正可负，因此，两束波叠加的结果就可能在某些区域加强，而在另外一些区域则相消。例如，设 Ψ_1 和 Ψ_2 都是简谐波，它们的振幅、波长及频率都相同，仅“位相”有所不同，

$$\Psi_1(x, t) = A \cos\left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

$$\Psi_2(x, t) = A \cos\left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) + \delta \right]$$

若 δ 为 2π ，则 $\Psi_1(x, t) \equiv \Psi_2(x, t)$ ，二者相互加强。若 δ 为 π ，则 $\Psi_2(x, t) \equiv -\Psi_1(x, t)$ ，二者适好相消。这便是波的“干涉效应”的原因。其他例如§1-1.3及§1-1.4所述的波的“衍射现象”实际上都是波的叠加的结果。

又例如，在声学中，被束缚于长度为 l 的弦的两端的驻波，可视为在弦上进行的，振幅和波长都相等，沿相反方向进行的两

个行波，即向右的 $\Psi_{\text{右}}(x, t)$ 及向左的 $\Psi_{\text{左}}(x, t)$ 的叠加，

$$\Psi_{\text{右}}(x, t) = a_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

$$\Psi_{\text{左}}(x, t) = a_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + \nu t \right) + \alpha \right]$$

式中 a_0 为振幅， λ 为波长， ν 为频率， α 为位相差初值。叠加后的驻波波函数为

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \Psi_{\text{右}}(x, t) + \Psi_{\text{左}}(x, t) \\ &= 2a_0 \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \frac{\alpha}{2} \right) \cos \left(2\pi \nu t - \frac{\alpha}{2} \right) \end{aligned} \quad (1-2.5)$$

通常令

$$\psi_{\text{振幅}}(x) = 2a_0 \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \frac{\alpha}{2} \right)$$

它只是 x 的函数，称为驻波的振幅函数。

设弦的两端各用 $x=0$ 及 $x=l$ 表示。则根据边界条件，在两端被束缚，因而在两端必有 $\psi_{\text{振幅}}(0) \equiv 0, \psi_{\text{振幅}}(l) \equiv 0$ 。由 $\psi_{\text{振幅}}(0) \equiv 0$ ，可知 $\frac{\alpha}{2} = \frac{\pi}{2}$ 。这样应有

$$\psi_{\text{振幅}}(x) = 2a_0 \sin \left(2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \quad (1-2.6)$$

由 $\psi_{\text{振幅}}(l) \equiv 0$ ，可知应有 $2\pi \frac{l}{\lambda} = k\pi$ 或

$$\lambda = \frac{2l}{k}, \quad \nu = \frac{u}{\lambda} = \frac{k u}{2l}, \quad k=1, 2, \dots \quad (1-2.7)$$

式中 u 表示波在弦上传播的速度。

由上可见，在两端固定，长度为 l 的弦上，并不是任意波长或频率的驻波都会产生的，只有满足波长为弦长两倍被某一整数 k 除的驻波才能发生。因此它所允许的频率是量子化的。这些频

率是由束缚条件及传播波的介质的

本性所决定。例如 $k=3, \lambda = \frac{2}{3}l$

的驻波如图 1-2.1 所示。弦上四点 A_1, A_2, A_3, A_4 始终静止不动，称为波节，而 B_1, B_2, B_3 三点可达最大振幅 $2a_0$ ，称为波腹。其它各点的振幅则在 $0 \sim 2a_0$ 之间。好象整个弦是在分段振动着，每段内各点都作振幅不同、周相相同的振动。以上事实，实际上就是拉小提琴时能够发生美妙动人的乐曲的基本原因（参看图 1-2.2 左）。

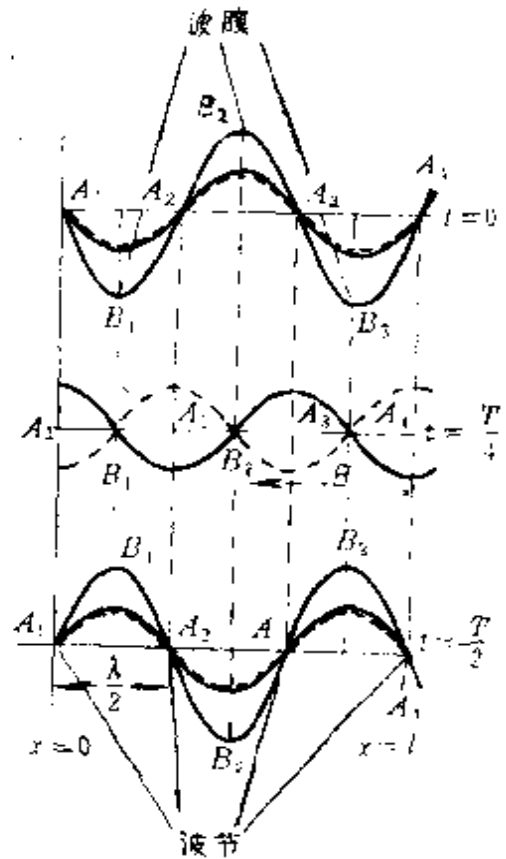


图 1-2.1 驻波

经典的波动理论进而由波的叠加原理得出结论：任何波动如被束缚在一定空间范围内进行作为边界条件，则恒表现为驻波，其特点有二：

(1) 它的波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 可分解为振幅函数 $\psi_{\text{振幅}}(x, y, z)$ 与时间函数 $f(t)$ 的乘积，其一维空间的特例参看 (1-2.5) 式，三维空间内的通式为

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi_{\text{振幅}}(x, y, z) f(t) \quad (1-2.8)$$

(2) 允许发生的驻波的频率是量子化的，其特例参看 (1-2.7) 式。击鼓时鼓膜的振动是二维空间中驻波的例子（图 1-2.2 右）。

在声学及光学中，波的叠加原理还可以解释波的干涉、衍射等现象。

波的叠加原理的精髓是波函数的相加。由于波函数的函数值有时为正、有时为负，且在作周期性的重复变化，故波函数的相加就可能导致相互加强或减弱。这就是波的相干性的数学表达形

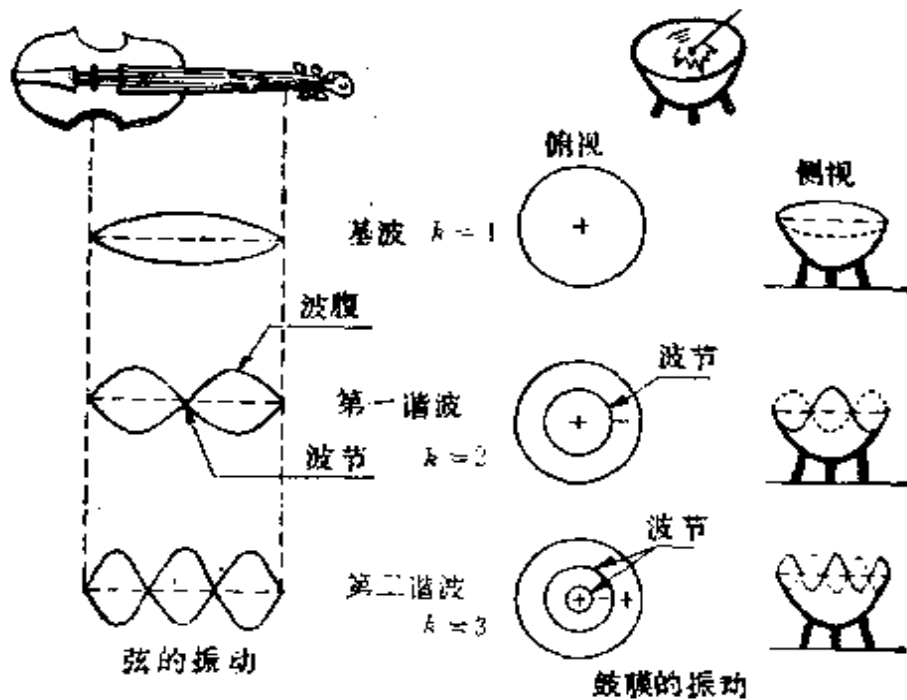


图 1-2.2 驻波示意图

式，也就是各种各样波的现象的内在原因。

5. 量子力学态叠加原理

在§1-1中已明确，有确凿的实验事实表明，电子等实物微粒也有波动性，即也表现有可相干性，这说明物质波也服从叠加原理。如果用 ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) 描写微观客体的 n 个可能状态，则由它们的线性叠加所得波函数

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad (1-2.9)$$

也描写这个体系的一个可能状态。这就是量子力学最基本的原理——态的叠加原理。

例如§1-1.4中所讨论的单缝衍射实验（图1-1.9）中单缝 CD 把从左射过它的平面单色波，即自由粒子态转变为一个新态 ψ_0 ，它可看成为由单缝上各点向各个方向发射的很多自由粒子态 ψ_i ；

的线性叠加，即其互相干涉所产生的结果。在§1-1.4中正是应用了这种观点去说明衍射的效应，即 Ψ 的特点的。这种理论上的分析与可借屏幕 EF 观察到的结果一致。这种理论分析实际上就是把一个实际的态 Ψ 分解为很多个平面单色波，即自由粒子态 Ψ_i 的线性叠加。当然，这只是一种特殊的分解方法，但在量子力学系统理论方法的建立中起有很重要的作用（参看§1-3）。

又例如原子分子中，电子受原子核的吸引而被束缚在原子核紧邻的空间内运动。与弦上的驻波相类比，可知这些电子的运动状态也应表现有上述驻波的二大特征。必须注意，不同元素原子中各能级上电子所受核吸引和其它电子的排斥作用是不同的。正是由于电子所受束缚因素（边界条件）不同，它所表现的驻波就有不同的频率系列。根据德布罗意关系式，就有不同的能量系列。这就是原子中电子运动具有量子化特性的原因，也是原子光谱表现为线状特征光谱的原因。因此可以认为原子中电子运动的能级是和驻波的概念有密切联系的。

当然，原子中电子的运动状态及受束缚条件与弦上各点的情况并不相同；物质波与机械波也有本质上的差异。欲求得表达原子、分子内电子运动的波函数，必须建立专门适用于微观粒子波粒二象性的方程式来加以解出。

§ 1-3 实物微粒的运动规律——薛定谔方程

1. 定态薛定谔方程及含时薛定谔方程

以上讨论，使我们明确了微观体系的状态可以用波函数来定量表示，并且通过类比的方法，把原子中电子运动的定态看成为因束缚而产生的某种驻波性质的反映。然而，我们还不知道在微观体系中，这种束缚因素和受束缚状态之间究竟存在什么规律？这一节就要寻找这种规律并探索应该用怎样一种运动方程来表达

这种普遍规律。

对于所要求的运动方程式可由状态叠加原理 (1-2.9) 式结合自由粒子的波函数 (1-2.1) 式, 运用傅利叶 (Fourier) 变换的数学方法加以严格推导。在此我们仅以比较简洁的方法就最简单的特例加以引出, 着重阐明其物理意义。

前已提及, 通常都用德布罗意波函数表达自由粒子的运动状态 (1-2.4) 式。将其中 $\vec{p} \cdot \vec{r}$ 用坐标方式表达得

$$\vec{p} \cdot \vec{r} = p_x \cdot x + p_y \cdot y + p_z \cdot z \quad (1-3.1)$$

代入 (1-2.4) 式得

$$\Psi(x, y, z, t) = A \exp \left[2\pi i \left(\frac{p_x x}{h} + \frac{p_y y}{h} + \frac{p_z z}{h} - \frac{\epsilon}{h} t \right) \right] \quad (1-3.2)$$

其中 p_x 、 p_y 及 p_z 根据自由粒子的定义为常数, 为要满足归一化的要求, (1-3.2) 式中 A 应为 $h^{\frac{3}{2}}$ (其原因参看附录 A-2.1)。为要能简洁地引出所需要的运动方程可分别求 (1-3.2) 式两侧对 x 、 y 、 z 的两次偏导数, 得

$$\left. \begin{aligned} -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi &= p_x^2 \Psi \\ -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi &= p_y^2 \Psi \\ -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi &= p_z^2 \Psi \end{aligned} \right\} \quad (1-3.3)$$

将这三式相加, 并乘以 $1/2m$, 就得

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi &= \\ \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \Psi &= \frac{1}{2m} p^2 \Psi \end{aligned}$$

量子力学认为牛顿力学中粒子的动能 $E_{kin} = \frac{1}{2m} p^2$ 仍成立, 故有

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E_{kin} \Psi$$

数学上习惯用 ∇^2 代表 $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ 而称之为拉普拉斯 (Laplace) 算符, 故对自由粒子得

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \Psi = E_{kin} \Psi \quad (1-3.4)$$

对受力场作用的粒子, 其动量 \vec{p} 不再保持不变, 故其三个分量 p_x 、 p_y 、 p_z 不再为常数, 故 (1-3.3) 式及其推论 (1-3.4) 式并不必定仍能成立。

根据态的叠加原理, 任何波函数, 即一个态, 都可展开为很多个德布罗意波函数 (1-2.4) 或 (1-3.2) 式的线性叠加, 其 p_x 、 p_y 及 p_z 各可取 $-\infty$ 到 $+\infty$ 中任一确定值。用数学方法可严格地证明 (参看附录 A-2.2)。对于一个特定的态, 这种展开的方式必有一种, 而且也只有一种。这种数学上展开方式的单一性的物理意义是: 在确定的位置 (x, y, z) 上, 动量 (p_x, p_y, p_z) 是完全不确定的, 由 $-\infty$ 到 $+\infty$ 中任何值都有出现的可能 (不确定关系, 参看 §1-1.4), 不过每一组 (p_x, p_y, p_z) 的确定值都有一定的出现的几率, 对定态而言, 这几率与时间 t 无关。故在定态中在确定的位置 (x, y, z) 上 p_x 、 p_y 、 p_z 以及 p_x^2 、 p_y^2 、 p_z^2 等的平均值都是确定的,

$E_{kin} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ 的平均值 $\overline{E_{kin}}(x, y, z)$ 因而也是确定的。

量子力学进而用数学方法证明, 对受力场 $V(x, y, z)$ 作用的粒子可得

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi = \overline{E_{kin}}(x, y, z) \psi \quad (1-3.5)$$

对初学者来说,不宜立即探讨其具体的数学推导步骤(其简易推导参看附录A-2.3),可结合其一个特例,(1-3.4)式所表达的自由粒子的情况下的推导过程,理解其关键是德布罗意关系式的引用,从而体会其根源也是来自实践。进而体会,态的叠加原理是不确定关系进一步发展,精确地表达了在特定的条件下,很不确定的动量及其平方等,其平均值却是确定的,其确定的平均值隐含于波函数之中,通过(1-3.5)式及类似的公式,把其间的关系明显地表达出来。此外我们在今后还要从(1-3.5)式出发,推导出、或近似地推导出很多重要的结论、可用实验证明其为可信,从而理解它的正确性。

若从(1-3.5)式出发,对其两侧各加上 $V(x, y, z)\psi$,其中 $V(x, y, z)$ 代表粒子在 (x, y, z) 处的位能,由于粒子总能量的平均值 $\bar{E}(x, y, z) = \bar{E}_{kin}(x, y, z) + V(x, y, z)$,故有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi = \bar{E}(x, y, z) \psi \quad (1-3.6)$$

对定态而言,粒子的总能量必定是守恒的,这要求 $\bar{E}(x, y, z)$ 为一与位置 (x, y, z) 无关的常数 E 。这样就得到结论,定态波函数的振幅函数 $\psi(x, y, z)$ 必满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1-3.7)$$

式中 E 为一与 (x, y, z) 无关的常数。这就是著名的定态薛定谔方程。本书在今后主要以此方程为理论基础,探讨原子、分子及晶体中电子运动的定态及其与性质的关系。

由于根据德布罗意关系式, $h\nu = \epsilon$ 。由§1-2.3可知

$$\epsilon = E_{kin} + V + m_0 c^2$$

在非相对论量子力学中,不考虑质量与速度关系等相对论效应,在上式中 $m_0 c^2$ 仅以一常数项出现,可以适当选择计算势能的零

点，使此常数项包括在势能 V 中，这样，

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{kin}} + V = E$$

仿照 (1-3.2) 式，可以假定定态波函数中含时部分应是

$$\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}(\varepsilon t)\right] = \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}Et\right]$$

故定态波函数的完全形式为

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \exp\left[-\frac{2\pi i}{h}Et\right] \quad (1-3.8)$$

将 (1-3.8) 式两侧对 t 求偏导数得

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) = E\Psi(x, y, z, t) \quad (1-3.9)$$

若对 (1-3.7) 式两侧乘以 $\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}Et\right]$ ，考虑 (1-3.8) 式得

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z)\right] \Psi(x, y, z, t) = E\Psi(x, y, z, t) \quad (1-3.10)$$

比较 (1-3.9) 和 (1-3.10) 得

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z)\right] \Psi(x, y, z, t)$$

并假定此式也适用于非定态时的情况。式中 V 一般地同时也是 t 的函数，得

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, t) = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V(x, y, z, t)\right] \Psi(x, y, z, t) \quad (1-3.11)$$

(1-3.11) 式称做含时的薛定谔方程，应用它处理某些非定态问题，例如有关原子、分子辐射或吸收光子的跃迁几率等问题也获得与实验基本相符合的结果。由此可以证明上面的假定是符合实际的。

本书主要讨论定态问题。对非定态方程(1-3.11)式不作深入讨论。

薛定谔(1887~1961)是奥地利物理学家,自1926年1月到6月间,他连续发表了六篇关于量子理论的论文,运用微分方程为工具,建立了描述微观粒子运动的波动方程。就在这期间,德国物理学家海森堡和英国物理学家狄拉克等又用矩阵这个数学工具来研究微观粒子的运动,建立了“矩阵力学”。不过后来薛定谔发现,运用数学上的变换方法可以证明海森堡和狄拉克的理论实际上和波动理论是等价的。

从此,一个集前人研究成果之大成,在理论上又较为严谨自治、实际应用又更为广泛的波动力学大厦就此建成了。1933年11月,薛定谔和狄拉克因“发现原子理论的有效新形式”而分别获得1933年度的诺贝尔物理学奖。

2. 实例——在势箱中运动的粒子

现在我们要通过一个实际中重要而又简单的例子,看看如何运用量子力学的基本方程来处理一个势箱中运动的粒子。其中最主要的是如何确定 $V(\vec{r})$,如何考虑边界条件,以得到有关“量子化”等问题的信息。

我们知道,固体的许多属性(特别是其电和磁的性质)都是和其中电子的运动状态有关的。因此讨论金属中电子的运动就成为固体理论的基本问题之一。然而,要严格地按量子力学原理来处理实际金属的微观结构,从而推算其中电子的能级是困难的。如果采用粗略近似的方法先把它简化为一个势箱中运动粒子的模型,就可有一个良好的开端。为简单起见,我们先看一维情况。

我们注意到,金属中正离子是很有规律地排列着的,电子就在这种周期性结构中自由运动,除了互相碰撞的一瞬间以及处于接近金属表面的电子外,所受作用力或其位能 $V(x)$ 也将是周期性变化的(如图1-3.1所示)。由于逸出功,使处于 $x=0$ 和 $x=l$ 处

的金属表面的电子不能逸逃到金属外面去，好像被边界上突然矗立的位能“墙”阻拦一样。在平常的温度下，如果限制金属体外电子出现的几率为零（即 $\psi = 0$ ），又不仅只计及电子间相互作用所产生的平均场，且把位能的周期性变化“拉平”，于是就可把金属体内电子的运动抽象为一个势箱中粒子的运动。当势箱中运动的粒子模型被用于研究金属中电子的能级时，就称为自由电子模型。它在金属晶体的能带理论中得到进一步发展和很好的运用（可参见本书第五章）。

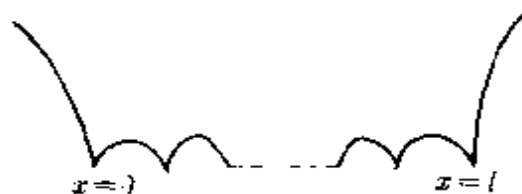


图 1-3.1 电子在金属内位能 $V(x)$ 变化示意图

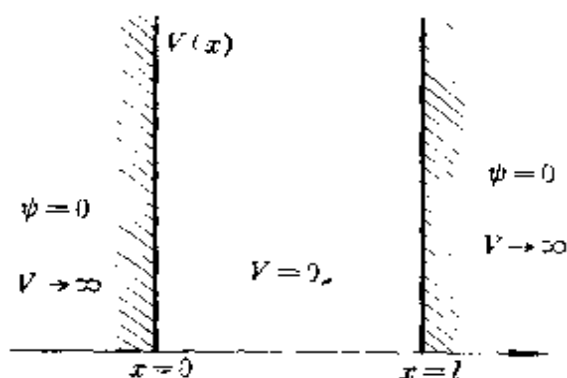


图 1-3.2 一维势箱模型

在 $x=0$ 和 $x=l$ 处， $V(x) \rightarrow \infty$ ，而在 $0 < x < l$ 间， $V(x) =$ 常数，为一直线。如果取金属体内的位能为零，则一维的势箱模型可图示于图1-3.2中。即

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < x < l \\ \infty & \text{当 } x \leq 0, x \geq l \end{cases}$$

由于箱外 $\psi = 0$ ，故不必求解薛定谔方程。箱内 $V = 0$ ，于是—维薛定谔方程即可写成如下形式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (1-3.12)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 。这是一个二阶常系数线性齐次方程，其通解应有形式为

$$\psi(x) = A \cos\left(\sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar}\right) + B \sin\left(\sqrt{2mE} \frac{x}{\hbar}\right) \quad (1-3.13)$$

根据 $\psi(x)$ 必须是连续化的要求，箱外 $\psi = 0$ ，则有非常重要的边界条件： $x = 0$ 和 $x = l$ 处， $\psi(x)$ 也应为零，故有

$$\psi(0) = A \cos 0 + B \sin 0 = 0$$

得 $A = 0$ ，还有 $\psi(l) = B \sin\left(\sqrt{2mE} \frac{l}{\hbar}\right) = 0$ ， $B \neq 0$ 。于是有

$$\sqrt{2mE} \frac{l}{\hbar} = n\pi \quad (n = \text{整数})$$

即能量

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad (1-3.14)$$

必须注意(1-3.14)式表示的能量是量子化的。这是边界条件的要求。将 E 代回(1-3.13)式，得 $\psi(x) = B \sin \frac{n\pi x}{l}$ ，既然粒子不能越“墙”逃逸出去，则其在金属体内各处出现几率的总和应满足归一化条件

$$\int_0^l |\psi(x)|^2 dx = B^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1$$

由此得

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

故波函数

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (n = \text{整数}) \quad (1-3.15)$$

下面我们将从(1-3.14)和(1-3.15)两式出发来讨论此解的物理意义。

在金属内部自由电子可有无穷多个定态 $\psi_n(x)$ ，每一个表示可能存在的一种状态。每一定态由一特征能量 E_n 来标志。 E_n 的取值是量子化的。 n 就称为量子数，每一个 E_n 称为一个能级； E_n 值的全体称为体系的能量谱，它概括了体系所有可能的能量值。这就不象经典理论中所设想的那样能量具有连续值，也不要象旧量子论那样勉强地引进量子化条件，而可由解薛定谔方程过程中根据 V 的特点及客观的边界条件自然地得到的。当然，这里给出的是其很粗略的近似解。

从能级公式(1-3.20)式可见，当粒子变得更重和箱子变得更大时，能级间隔就变得更小。只有当 ml^2 足够小时(例如对原子、分子那样大小的体系)，量子化能级才会在实验测量中显得重要起来。对宏观物体的运动来说， m 、 l 是如此之大，以至相邻 n 所对应 E_n 间隔可以当作零看待，于是就还原到能量连续变化的经典力学结论。

对于理想气体分子的平移运动动能以及金属内部电子的动能，由(1-3.14)式计算所得的能级差虽然很小，但其量子化特性对其各种性质都起有很重要的作用。这对热力学的发展起有关键性的作用。

能级公式还告诉我们，在一定条件下，如果粒子的活动范围扩大(即 l 增大)时，相应的能量值会降低的。这个结论就特别有用于有机共轭分子的情况。

例如丁二烯-[1,3]分子中， π 电子可以在遍布于整个分子的范围内运动，但总不能逃逸出分子外，因此可抽象为一维势箱中运动的粒子。当两对 π 电子通过 $\pi-\pi$ 共轭，使其活动范围分别从两对碳原子间扩大到包括四个碳原子的宽广区域时，丁二烯分子中四个 π 电子总能量就会比乙烯分子中两个 π 电子能量的两倍还要低，因此使丁二烯具有更好的稳定性。这种由于 π 电子活动范围扩大而产生能量降低的效应称为“离域效应”(参见§2-1)。在

有机化学中，“离域效应”是相当重要的。用一维势箱模型处理长链共轭多烯烃分子中 π 电子的运动，可以得到很多很有意义的结果。在本书第二章中，我们还要详细讨论离域 π 键的问题。

公式(1-3.14)和(1-3.15)式的又一特点是状态能量和波函数的节点数之间的关系。由于粒子在全空间出现的几率不可能为零， $\psi(x) \neq 0$ 就要求 $n \neq 0$ 。这说明体系最低能量不可能为零，这最低能量称为零点能。当 $n \neq 0$ 时，如果除去箱的两端（即 $x=0$ 和 $x=l$ ）时 $\psi(x)=0$ 外，尚有其它的 x 值处 $\psi(x)=0$ 的点，

这些波函数为零的点称为节点。例如 $n=2$ 时，在 $x = \frac{1}{2}l$ 处有一个

节点， $n=3$ 的态有两个节点，……， n 状态时就有 $n-1$ 个节点，但是能量是随着 n 的增加而增大的。故可得到：在箱的长度范围内，节点数愈多，波长愈短，粒子的能量和动量也将愈大，这和德布罗意关系式是完全一致的。对应于能量最低的基态，其波函数是没有节点的。

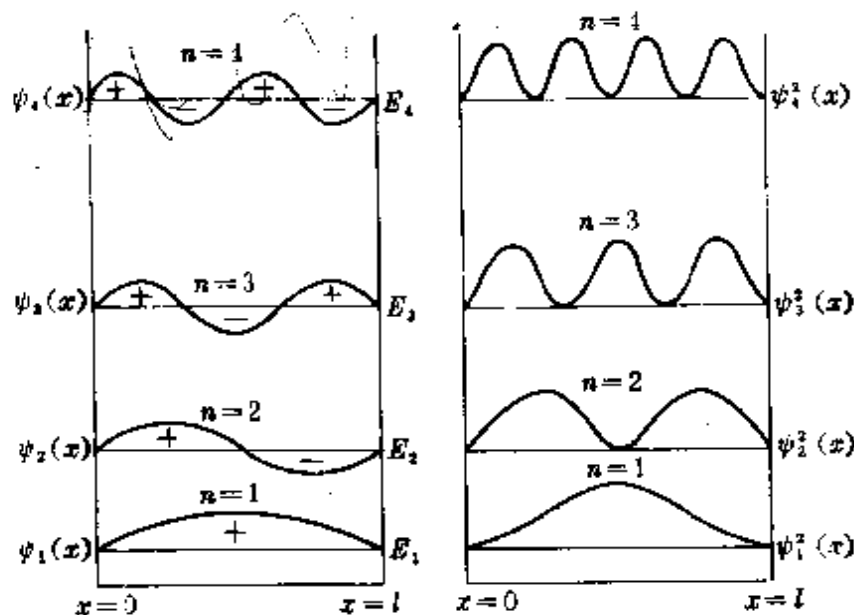


图 1-3.3 一维势箱中粒子的波函数、能级和几率密度

最后，定态波函数的公式还告诉我们：由不同能量 E_n 和 E_m

表征的波函数 ψ_n 和 ψ_m 满足

$$\int_0^l \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (m \neq n) \quad (1-3.16)$$

称为定态波函数的正交性。其中 ψ_m^* 为 ψ_m 的复数共轭。因为

$$\begin{aligned} \int_0^l \psi_m^* \psi_n dx &= \frac{2}{l} \int_0^l \sin\left(\frac{m\pi}{l}x\right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx \\ &= \frac{1}{l} \int_0^l \left[\cos\left(n-m\right)\frac{\pi x}{l} - \cos\left(n+m\right)\frac{\pi x}{l} \right] dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

于是有

$$\int_0^l \psi_m^* \psi_n dx = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & (\text{当 } m = n) \\ 0 & (\text{当 } m \neq n) \end{cases} \quad (1-3.17)$$

称为波函数的正交归一性。

以上讨论的是一维势箱，实际问题往往是三度空间中运动的粒子，于是需将薛定谔方程用变数分离法分解成三个一维的微分方程，然后分别求解，最后由

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \\ E &= E_x + E_y + E_z \end{aligned} \quad (1-3.18)$$

分别求得体系的完全波函数和能级。为

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (1-3.19)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1-3.20)$$

式中 a 、 b 、 c 分别为三维势箱中的三个长度。这时就需要三个量子数 n_x 、 n_y 、 n_z (都为正整数) 来同时描述一个状态。它暗示我们，对于原子核外电子的空间运动也需要有三个量子数才能确定其状态。关于变量分离法将在处理氢原子问题时详细介绍之。

在(1-3.20)式中,若 $a = b = c$ 时,则 $E_{112} = E_{121} = E_{211}$,象这种一个能级有两个或两个以上的状态和它对应,则称此能级为简并能级,相应的状态为简并态,简并态的数目称为简并度。上例能级的简并度为3。

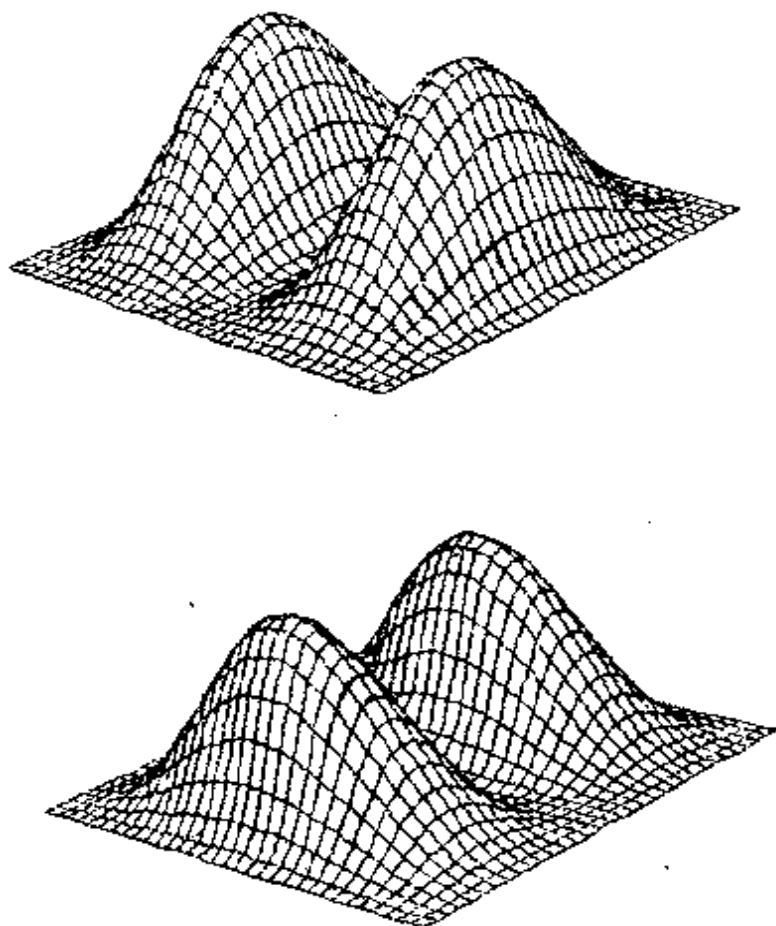


图 1-3.4 正方形势箱 ψ_{12}^2 , ψ_{21}^2 电子云立体图

对于二维的平面方势箱,可得简并度为2的二个状态 ψ_{21} 及 ψ_{12} 的电荷密度,如图1-3.4所示^①。图中隆起部分上的各点到底面坐标面上的距离表示各坐标点处的电荷密度。

这里主要通过一个最简单的实例说明如何求解定态薛定谔方程(1-3.7)式。请读者特别注意1.如何确定 V ; 2.如何确定并运用

^① 高剑南、林海伦、潘道颢、钮泽富,“计算机绘图辅助物质结构教学的尝试”《大学化学》1987年,第二卷,第二期。

边界条件；3. 能量量子化如何由 V 及边界条件自然地得出；4. 波函数正交归一化问题；5. 如何分离变量；6. 能量高低与节面数的关系；7. 零解的出现及其消除；8. 能量简并性及简并度等问题。以后将在各种实例中反复地遇到这些问题。

§ 1-4 定态薛定谔方程的算符表达式

在薛定谔方程(1-3.7)式中，左侧方括号内有一个运算符 ∇^2 ，即拉普拉斯算符。为便于讨论问题，通常把整个方括号的内容作为一个运算符，而用 \hat{H} 加以表示

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1-4.1)$$

式中 $(\hbar = \frac{h}{2\pi})$ 。由是得薛定谔定态方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-4.2)$$

\hat{H} 称之为哈密顿算符(Hamiltonian Operator)。

1. 算符和力学量的算符表示

所谓算符，就是指对一个函数施行某种运算（或动作）的符号，如 ∇ 、 \lg 、 $\frac{d}{dt}$ 、 $\frac{d^2}{dx^2}$ 、绕某轴旋转、... 等。一般情况下，一个算符 \hat{A} （如 $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ ）作用于一个函数 f_1 （如 $f_1 = bx^2 - 2x$ ），得到的将是另一个函数 f_2 ，即

$$\hat{A}f_1 = \frac{d}{dx}(6x^2 - 2x) = 12x - 2 = f_2$$

但在特殊情况下，存在有一个 f_1 （如 $f_1 = e^{2x}$ ），使得算符 \hat{A} 作用于 f_1 后，其结果等于一个常数 a 乘以 f_1 自身，即

$$\hat{A}f_1 = \frac{d}{dx}(e^{2x}) = 2e^{2x} = 2f_1 \quad (1-4.3)$$

于是就把 f_1 称为 \hat{A} 的本征函数，而把常数 a (此处为 2) 称为与 f_1 对应的本征值。 $\hat{A}f_1 = af_1$ 称为算符 \hat{A} 的本征方程。

那么，对任一力学量，怎样写出它对应的算符表达式呢？量子力学曾提出过坐标表象中的算符化规则：

(1) 时空坐标的算符就是它们自己

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z, \quad \hat{t} = t \quad (1-4.4)$$

(2) 动量的算符定义为

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-4.5)$$

其理由从下面(3)中可以看出。

(3) 其它物理量 Q 的算符表示法：可先将它写成关于坐标、时间和动量的函数，然后作如下代换：

$$Q(x, y, z, p_x, p_y, p_z, t) \Rightarrow \hat{Q}(x, y, z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, t) \quad (1-4.6)$$

例如，在经典力学中动能的表达式为

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (1-4.7)$$

故相应动能算符 \hat{K} ： $\hat{K} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$ ，以(1-4.5)式代入得

$$\hat{K} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-4.8)$$

此式与(1-3.5)式中计算平均动能所用算符是一致的。由此可以看出(1-4.5)式对于动量算符的定义是合理的。||

又如，在经典力学中一个质点绕 O 点转动的角动量矢量 \vec{M} (亦

称为动量矩), 它等于质点到O点的矢量 \vec{r} 和质点的动量 \vec{p} 的矢量积, 即

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1-4.9)$$

按矢量积的定义展开之

$$\vec{M} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$= (yp_z - zp_y)\vec{i} + (zp_x - xp_z)\vec{j} + (xp_y - yp_x)\vec{k}$$

则角动量在三个坐标轴上的分量 M_x, M_y, M_z 以及角动量平方 M^2 的经典表达式应为

$$M_x = yp_z - zp_y$$

$$M_y = zp_x - xp_z$$

$$M_z = xp_y - yp_x$$

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

其相应的算符即为

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{M}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1-4.10)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right] \quad (1-4.11)$$

至于位能 $V(x, y, z)$ 的算符, 就和它原来的形式完全一样

$$\hat{V}(x, y, z) = V(x, y, z) \quad (1-4.12)$$

此外, 微观体系里出现的某些新物理量 (如粒子的自旋), 在

经典力学中根本不存在它的相应表示式，这时上述规则就无法运用，就要用其它方法确定之。

2. 能量算符本征方程、本征值和本征函数

定态薛定谔方程的算符表达式说明了：一个哈密顿算符 \hat{H} 作用于波函数 ψ ，其结果等于总能量 E 乘以波函数 ψ 自身。为此，我们就将哈密顿算符 \hat{H} 称为能量算符，为使(1-4.2)式有非零合格解，参数 E 只能取能量的某些特定值。其中每一个可能取的值，称为能量算符 \hat{H} 的一个本征值，而与之相应的每一个解 ψ ，称为能量算符 \hat{H} 的、属于这个本征值的一个本征函数（或叫一个本征态）。方程(1-4.2)式就称为能量算符 \hat{H} 的本征方程。

要注意，只有当体系处于保守力场，即位能只是空间坐标的函数而和时间无关时，体系才有可能处于定态。故习惯上只把满足这种条件的 \hat{H} 称作能量算符。其本征值及本征态的具体实际意义为：能量算符 \hat{H} 的本征值与实验上观测到的粒子的总能量 E 的可能取值一致。即当对处于本征态 ψ_n 的物系测量时，其总能量就具确定值 E_n 。反之，当在任意状态（ ψ 不是 \hat{H} 的本征函数）测量时，能量不一定有确定值。因此，能量算符 \hat{H} 就通过它的本征方程给出了总能量 E 的可能取值和取确定值的状态。

量子力学从态的叠加原理出发可推导出结论把上述原理推广到其它力学量，即对微观粒子的任何一个力学量 Q ，总可以按照上述算符化规则求得相应的算符 \hat{Q} ，其全部本征值的集合（又称本征值谱，如能量谱）就是实验上可观测到的力学量 Q 的全部可能取值；而算符 \hat{Q} 的属于某一本征值 Q_n 的本征函数 ψ_n 所描写的状态，就是该力学量 Q 取确定值 Q_n 的状态。其相应本征方程的形式为

$$\hat{Q} \psi = Q \psi \quad (1-4.13)$$

假若 ψ 不是 \hat{Q} 的本征函数，则该物理量 Q 不具有确定值。但是，我们可以根据波函数模的平方所代表的几率分布性质求出它的平

均值。

为便于讨论,今把电子看成为按几率分布的一个弥漫云状物。设所讨论的物理量为坐标的函数,例如定态中电子的位能 $V(x, y, z)$,由于电子在 (x, y, z) 处 $d\tau$ 内出现的几率为 $\psi^* \psi d\tau$ (假定 ψ 已归一化, ψ^* 为 ψ 的共轭函数),故在这 $d\tau$ 内分布的电子云对体系平均位能的贡献为

$$\psi^* \psi d\tau \cdot V(x, y, z) = \psi^* V(x, y, z) \psi d\tau$$

如 ψ 尚未归一化,这种贡献应为

$$\frac{\psi^* V(x, y, z) \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

当所讨论的物理量为动能时,由(1-3.5)式可知

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{\psi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right]$$

故

$$\frac{\psi^* \psi d\tau \cdot \frac{1}{\psi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \right]}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\psi^* \hat{K} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

代表分布于这 $d\tau$ 内的电子云对平均动能的贡献。

故一般说来,分布于 $d\tau$ 内的电子云对任何物理量 Q 的平均值的贡献为

$$\frac{\psi^* \hat{Q} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

而任何物理量 Q 的平均值 \bar{Q} 即为所有 $d\tau$ 内电子云贡献的总和,即

$$\bar{Q} = \frac{\int \psi^* \hat{Q} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1-4.14)$$

如果 ψ 已归一化,则为

$$\bar{Q} = \int \psi^* \hat{Q} \psi d\tau \quad (1-4.15)$$

例如:根据氢原子 $1s$ 态的波函数表达式 ψ_{1s} ,就可求得其平均半径为

$$\bar{r} = \int \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau = \frac{3}{2} a_0$$

式中 a_0 为波尔半径 $= 0.529 \text{ \AA} = 52.9 \text{ pm}$, 详见(1-5.11)式。

3. 动能算符在结构研究中的作用

当体系给定后, 反映体系特征的 \hat{H} 形式就确定了。从能量本征方程(1-4.1)式可见, \hat{H} 中包含两项: 其一是反映位能 V 的, 其二即为动能算符[参见(1-4.8)式]。有时也将 \hat{H} 归结为吸引和排斥两个方面因素, 如原子体系中, 原子核对电子的库仑吸引就构成了主要的吸引因素, 而电子绕核运动的动能而产生的离心倾向、电子与电子之间的库仑排斥(在分子体系中还有核间斥力)就构成主要的排斥因素。以后, 我们将根据这些思路去写出各种体系的 \hat{H} 形式。

现在, 让我们根据动能算符和求平均动能的关系式来说明原子何以能够稳定存在的原因。

假设 ψ 为原子核外任一电子的波函数, 且是归一化的。则由力学量平均值公式(1-4.13)式可以写出平均动能

$$\begin{aligned} \bar{E}_{kin} &= \int \psi^* \hat{E}_{kin} \psi d\tau \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi dx dy dz \end{aligned}$$

在一维情况下, 由分部积分法可以得到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* d \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &= \left[\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \psi^* dx \end{aligned}$$

我们知道, 原子核外电子出现在无穷远处的几率应为 0, 所以当 $x \rightarrow \pm \infty$ 时, $\psi = 0$, 故

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 dx$$

而 $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ 就成为波函数 ψ 在 x 方向上的陡峭程度的定量表示, 所以动能的平均值又可表达为

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left(\left| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi}{\partial y} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi}{\partial z} \right|^2 \right) d\tau \quad (1-4.15)$$

它表明: 在原子的定态中, 电子的平均动能取决于波函数随位置坐标变化的曲线的陡峭程度, 即其梯度的绝对值平方。当原子中电子被核吸引致逐渐靠拢核时, 它的分布范围——即以显著机率出现的空间范围就愈小, 其波函数曲线的梯度的绝对值愈大, 故平均动能也愈大。当 \bar{E}_{kin} 变得足够大时, 它就可以产生一个强大的离心作用, 足以与核的吸引作用相抗衡, 使得原子处于稳定的状态。因此, 量子力学中的动能变化实际是反映了微观世界中吸引与排斥这对相互作用关系的特点。这终于解开了卢瑟福模型中原子“不塌缩”之谜, 为经典力学中无法说明的原子稳定性问题提供了内因根据。

动能算符在分子结构研究中的作用请参见§2-1。

§ 1-5 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程及其解

1. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程

从这节开始, 我们将运用前面量子力学的基础转到研究原子中电子的运动状态来。氢原子和类氢离子 (如 He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}) 除了核电荷数不一样外, 都是只有一个核外电子的最简单体系。根据对该体系内吸引因素和排斥因素 (或动能和位能) 的分析, 全能量算符 \hat{H} 仅包括核和电子的动能以及电子受核吸引位能, 即

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 M} \nabla_N^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-5.1)$$

式中右端第一项为核的动能部分；第二项为电子的动能；第三项为核对电子的吸引位能， Z 为类氢离子的原子序数， r 为核与电子间的距离， M 和 m 分别为核与电子的质量。显见，式中既有核的三个空间坐标(X, Y, Z)，也有电子的三个空间坐标(x, y, z)，而且包括形式上很难进一步分解的 r 值

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

这就给薛定谔方程求解带来了困难。

但是，我们知道原子核的质量要比电子大几千倍，而电子绕核运动速度又很大（快要达到 $10^6 \sim 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，核的运动速度只有 $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ），所以电子“绕核一匝”，核只动了 10^{-13} m （设原子大小为 $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 数量级）。因此，有理由假定在研究电子运动状态时，核固定不动。电子的运动可以绕核随时进行调整，而随时保持定态。于是就把核放在坐标的原点，氢核的动能部分就不考虑了。这个近似方法，称为核固定近似，是由玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 于1927年提出的。

当然，严格说来电子并不是绕原子核而是绕整个原子（或离子）的质量中心运动的（如图1-5.1所示），质量为 m 的电子和质量为 M 的原子核绕质量中心 G 转动时，其电子离质量中心 G 距离 r_e 和核离质量中心 G 的距离 r_N 应满足如下关系：

$$Mr_N = mr_e$$

$$r = r_N + r_e$$

于是有

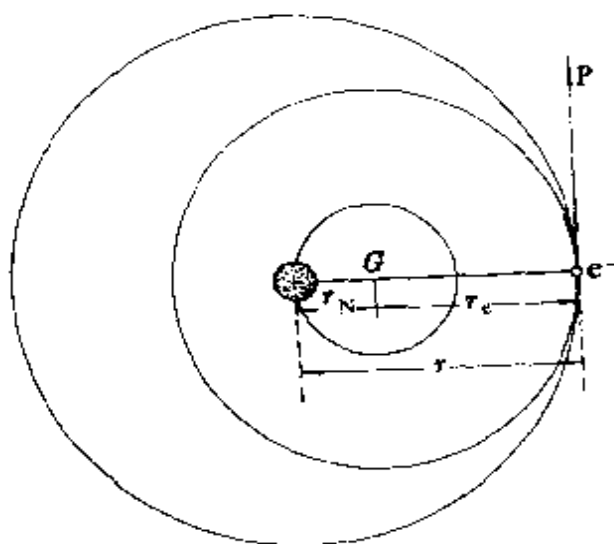


图 1-5.1 两质点绕质心 G 的运动

$$r_e = \frac{M}{M+m} r$$

$$r_N = \frac{m}{M+m} r$$

总角动量应为两个质点角动量之和

$$\begin{aligned} \text{总角动量} &= Mv_N \cdot r_N + mv_e \cdot r_e = Mr_N^2 \omega + mr_e^2 \omega \\ &= \left(\frac{Mm}{M+m} \right) r^2 \omega \end{aligned}$$

式中 ω 为角速度。这样，两质点体系角动量公式，就被约化为一个质点以距离 r 绕着原子核作为定点的旋转运动的形式，只是其质量被约化为折合质量 $\mu = Mm/(M+m)$ 。由于 $m \ll M$ ，故 $\mu = m$ 。因此，如果不要精度很高时，可以说电子是绕核运动，并可用核的位置作为坐标原点，且认为固定不动。

这样，(1-5.1)式就可简化为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-5.1a)$$

故得在核固定近似条件下，氢原子及类氢离子的薛定谔方程的直角坐标表达式为

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(x, y, z) \\ = E \psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (1-5.1b)$$

当以核的位置为坐标原点时，有

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1-5.1c)$$

2. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程的球极坐标表达式

由于(1-5.1c)式存在，很难对(1-5.1b)式进行变数分离。为便于直接求解该方程式，还要进行球极坐标变换。

球极坐标与直角坐标之间的关系为图1-5.2所示。

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \cdot \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-5.2)$$

P610

进行坐标变换的结果为（详细推导见本书附录A-3）：

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (1-5.3)$$

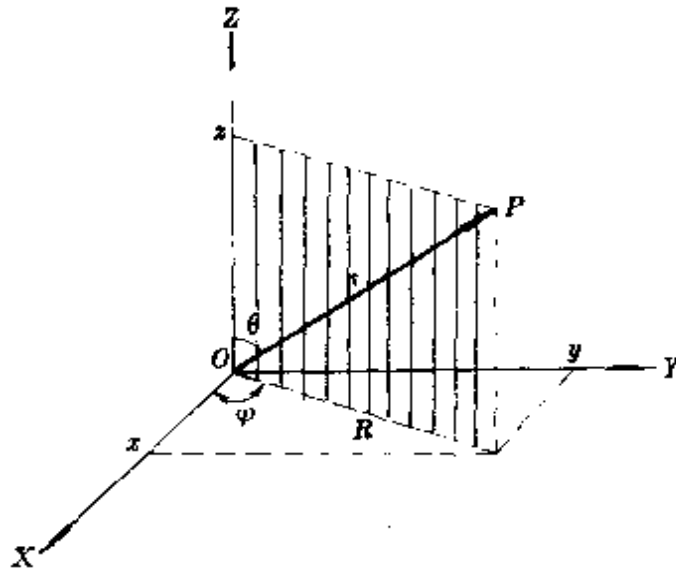


图 1-5.2 球极坐标

因此，当采用了核固定近似后，球坐标系中氢原子或类氢离子的定态薛定谔方程就有如下形式：

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \\ + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (1-5.4)$$

式中 ψ 为 $\psi(r, \theta, \phi)$, m 为电子质量。若要求得更为精确的结果,

可用折合质量 $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ 代替 m (M 为原子核的质量)。

3. 基态的解

由于氢原子及类氢离子中核电场是球形对称的, 故有可能使 \hat{H} 的某些本征函数 ψ 是球形对称的。对这些状态而言

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = 0$$

在这种条件下, (1-5.3) 式可简化为

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \quad (1-5.3a)$$

故有

$$\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr} \quad (1-5.3b)$$

因此说在这些状态中, 动能部分只是 r 的函数, 而和 θ 、 ϕ 无关。

于是, (1-5.4) 式可简化为

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (1-5.5)$$

这是一个系数含变量的二阶齐次微分方程。它的解具有指数形式, 并且通过它的平方 ψ^2 表示电子在 r 处单位体积内出现的几率。这个几率密度应随着 r 的增大而减小, 到无穷远处, 出现几率为 0。根据这种边界条件, 此解应只包含有负指数函数—— $e^{-\alpha r}$ 作为因子之一, 其中 α 为待定常数。(1-5.5) 式最简单的特解为

$$\psi = Ne^{-\alpha r}$$

式中 N 为归一化系数。定 α 的方法如下: 将 ψ 对 r 进行二次求导, 即

$$\frac{d\psi}{dr} = -Na e^{-\alpha r}, \quad \frac{d^2 \psi}{dr^2} = Na^2 e^{-\alpha r}$$

代回方程(1-5.5)式, 并用 $Ne^{-\alpha r}$ 除以两边, 得

$$\alpha^2 - \frac{2}{r}\alpha + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} + \frac{8\pi^2 m Z e^2}{4\pi \epsilon_0 h^2 r} = 0$$

要使上式成立, 必须使第一、第三两个常数项之和以及第二、第四项中 r^{-1} 的系数之和分别等于零。即

$$\alpha^2 + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} = 0$$

$$-2\alpha + \frac{8\pi^2 m Z e^2}{4\pi \epsilon_0 h^2} = 0$$

由此得

$$\alpha = \frac{4\pi^2 m Z e^2}{4\pi \epsilon_0 h^2} = \frac{\pi m Z e^2}{\epsilon_0 h^2}$$

$$E = -\alpha^2 \frac{h^2}{8\pi^2 m} = \frac{-m e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

由于 π 、 m 、 e 、 h 都是常数, 当令

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.529 \text{ \AA} = 52.9 \text{ pm} \quad (1-5.6)$$

及

$$R = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (1-5.7)$$

时, 则得

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{Z}{a_0}, \quad \psi = N e^{-2r/a_0} \\ E &= -Z^2 R = -\frac{Z}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1-5.8)$$

式中 a_0 值和玻尔理论中基态轨道的半径完全一致, 习惯上称之为玻尔半径。对氢原子而言 ($Z=1$), 这状态的能量也和玻尔理论中基态能量一样。故可认为这状态就是基态, 称为 $1s$ 态, 记作 ψ_{1s} 。

这是一个没有节面的状态。

下面我们进一步来确定常数 N 的值。根据归一化条件，电子在全空间范围内出现的几率应为 1，即

$$\int_V \psi_{1s}^2 d\tau = N^2 \int \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) d\tau = 1$$

处于空间点 (r, θ, ϕ) 附近微体积元 $d\tau$ (如图 1-5.3) 为

$$d\tau = r^2 \sin\theta \cdot dr d\theta d\phi$$

这里 r, θ, ϕ 三个变量的变化范围分别是

$$0 \leq r < \infty; \quad 0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

故上述归一化积分应为

$$\int_V \psi_{1s}^2 d\tau = N^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \cdot d\theta \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 dr = 1$$

因为 ψ_{1s} 并不依赖于角度 θ, ϕ ，故对角度的积分很快得到 4π ，于是

$$4\pi N^2 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 dr = 1$$

利用分部积分公式

$$\int u dv = uv - \int v du$$

就可得到

$$4\pi N^2 \left(\frac{a_0^3}{4Z^3} \right) = 1$$

故归一化常数为

$$N = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}}$$

归一化的单电子原子的基态波函数应为

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0} \quad (1-5.9)$$

相应的基态能量为

$$E_{1s} = -\frac{Z}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right)$$

对于氢原子来说, $Z = 1$, $E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$, 负值表明电子处于束缚状态, 若要将这个核外电子电离, 就需供给它 13.6 eV 的能量。

通过以上对氢原子及类氢离子定态薛定谔方程的基态解, 我们可以了解这种方程的一个求解过程以及归一化系数的求法。

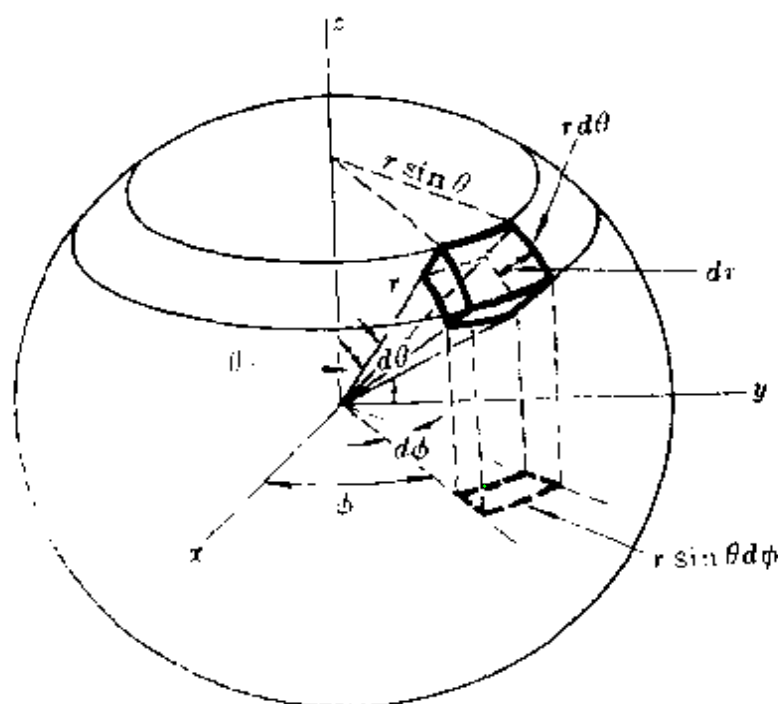


图 1-5.3 球坐标的微体积

但是, 这种求解过程又是非常特殊的, 因为 ψ 只和 $e^{-\alpha r}$ 有关。实际电子运动的其它可能状态除与 r 有关外往往同时和 θ 、 ϕ 有关。为此, 我们进一步讨论方程的一般解问题。

4. 变数分离法

方程(1-5.4) 式是一个含三个变量的偏微分方程, 我们必须采用变量分离的方法来求其一般解。由于 ψ 是彼此独立的三个坐标变量 r 、 θ 、 ϕ 的函数, 因此可以将 ψ 看作由三个变量分别形成的函数 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\phi)$ 组成的。即

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (1-5.10)$$

式中 $R(r)$ 相当于波函数的径向部分，而 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 相当于角度部分。若将 $\Theta(\theta)$ 、 $\Phi(\phi)$ 合起来，也可写成一个新的函数 $Y(\theta, \phi)$ ，称为球谐函数，于是也有

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (1-5.11)$$

将该式代入薛定谔方程(1-5.4)式，并以 $\frac{r^2}{R(r) \cdot Y(\theta, \phi)}$ 乘全式，经移项整理后得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi m Z e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \cdot r + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 E \\ &= - \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ & \qquad \qquad \qquad Y(\theta, \phi) \end{aligned}$$

式中等号左端只与变量 r 有关，右端只与 θ 、 ϕ 有关，要使两边恒等，必须分别等于同一常数才行。如设此常数为 k ，则有

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2\pi m Z e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} r + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} r^2 E = k \\ & \qquad \qquad \qquad = \frac{\Phi(\phi)}{\Phi(\phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (1-5.12)$$

此式就称为 $R(r)$ 方程，还有 $Y(\theta, \phi)$ 方程。若设左端的常数 k 等于 $-\frac{2mE}{\hbar^2}$ ，则右端的常数 k 等于 $-\frac{2mE}{\hbar^2}$ 。将右端的常数 k 代入(1-5.12)式，得

明，出来并乘 $\sin^2 \theta$ 一段由 $\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) = -k Y(\theta, \phi)$ 代入(1-5.13)式，再全式乘以 $\sin^2 \theta$ ，并移项就得

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + k \sin^2 \theta = \frac{-1}{\Phi(\phi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2}$$

和前面同样理由，要使此式恒等，两边必须分别等于同一常数（设为 m^2 ），得

$$\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + k \sin^2 \theta = m^2 \quad (1-5.14)$$

此式只含 θ ，故称 $\Theta(\theta)$ 方程。此外还有

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = m^2 \quad (1-5.15)$$

此式只含 ϕ ，故称 $\Phi(\phi)$ 方程。这样，利用变量分离的方法，就将一个含三个变量的偏微分方程，分解为三个各含一个独立变量的微分方程。然后分别解这三个方程，就得 $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 三个函数，再把它们相乘，就得原波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 。

5. $\Phi(\phi)$ 方程的解

由于方程只含一个变量，故可将偏微分符号换成全微分，于是 $\Phi(\phi)$ 方程有

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (1-5.15')$$

这是一个常系数二阶线性齐次方程。根据它的特征方程 $y^2 + m^2 = 0$ 的两个根： $p = \pm |m| i$ ，很快可以得到该微分方程的两个特解

$$\Phi_m = A e^{im\phi}$$

式中 m 可以分别为 $\pm |m|$ 。常数 A 可由归一化条件求出，即

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = \int_0^{2\pi} A^2 e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = 1$$

故 $A^2 \cdot 2\pi = 1, A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1-5.16)$$

这就是 $\Phi(\phi)$ 方程解的复数形式。由于 ϕ 是循环坐标，所以为了保证 Φ_m 是 ϕ 的单值函数，必须在 ϕ 变化了一周以后，保持 Φ 函数值不变，即

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

于是应有

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)}$$

故要求

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

根据尤拉公式 $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$ ，上式又可写成

$$\cos m \cdot 2\pi + i\sin m \cdot 2\pi = 1$$

这只有当 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 时才能成立。也就是说 m 的变化只能是量子化的。这里我们暂且将 m 称为磁量子数，下面还要详细讨论它的物理意义。此外，根据二阶线性微分方程一般解的原理，线性无关的两个独立特解的任意线性组合，仍然是该方程的解。由(1-5.16)式，两个归一化了的独立特解为

$$\Phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i|m|\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos|m|\phi + \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \sin|m|\phi$$

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

它们的任意线性组合，如

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\phi$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2\pi}} (\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin|m|\phi$$

也应是该方程的解（这里左边因子 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 是为了使这种组合函数归一化）。这就是表1-5.4中各种 ψ_{p_x} 和 ψ_{p_y} 表达式的 ϕ 部分。

所以 $\Phi(\phi)$ 方程除了复数解形式外，还有实函数的解

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m| \phi, \quad \Phi' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m| \phi \quad (1-5.17)$$

现将 $m = 0, \pm 1, \pm 2$ 时的 Φ 函数列表如下:

表 1-5.1 $\Phi_m(\phi)$

| m 值 | 复函数解 | 实函数解 |
|----------|---|---|
| $m = 0$ | $\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ | $\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ |
| $m = 1$ | $\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$ | $\left. \begin{aligned} \Phi_{ 1 }(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi \\ \Phi'_{ 1 }(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi \end{aligned} \right\}$ |
| $m = -1$ | $\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$ | |
| $m = 2$ | $\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$ | $\left. \begin{aligned} \Phi_{ 2 }(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi \\ \Phi'_{ 2 }(\phi) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi \end{aligned} \right\}$ |
| $m = -2$ | $\Phi_{-2}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$ | |

6. $\Theta(\theta)$ 方程的解

将(1-5.14)式两边同乘以 $\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta}$, 则得

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

为使该方程得到收敛的解, 让一个合格波函数 ψ 所包含的 Θ 函数在任何位置都具有确定值, 必须对式中 k 值加以限制。这里我们不打算详细讨论这个方程的求解过程, 但根据二阶线性微分方程的多项式解法, 可以推得

$$k = l(l+1) \quad (1-5.18)$$

式中 $l = \nu + |m|$, ν 为包括 0 的正整数, 故恒有 $l \geq |m|$ 。 m 为磁量子数, 它的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 究竟取到何时为止, 可由 l 决定 (即可取到 $\pm l$)。对于一个确定的 l , 可取 $(2l+1)$ 个 m 值。这里, 我们也暂将 l 称为角量子数, 下面将进一步看它的物

理意义。

当对 k 值进行限制后, 我们就可得到 $\Theta(\theta)$ 方程的收敛解, 其形式为

$$\Theta_{l,m}(\theta) = C \cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (1-5.19)$$

式中系数

$$C = \left[\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}$$

是由归一化条件得来的。 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 称为联属勒让德函数, 它的形式为

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2\theta)^{|m|/2} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{d\cos\theta^{l+|m|}} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (1-5.20)$$

表1-5.2列出了 $l=0, 1, 2, 3$ 时的 $\Theta_{l,m}(\theta)$, 读者可以自行验证。其中 $\Theta_{1,0}(\theta)$ 、 $\Theta_{1,\pm 1}(\theta)$ 分别为表1-5.4中 ψ_{2p_z} 和 ψ_{2p_x} 及 ψ_{2p_y} 的 θ 部分。

7. $R(r)$ 方程的解

当将 $k=l(l+1)$ 代入 $R(r)$ 方程(1-5.12)式后, 再两边同乘 R/r^2 , 即得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-5.21)$$

称为联属拉盖尔 (Laguerre) 方程, 它的解是联属拉盖尔函数, 同样, 我们不打算详细讨论解这个方程的过程。当能量取负值(相当于原子中电子处于“束缚态”的情形), 且为下列特殊值时

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-5.22)$$

才有收敛的确定解。对于每一个 n 值相应有径向波函数:

表 1-5.2 $\Theta_{l,m}(\theta)$

| l | m | $\Theta_{l,m}(\theta)$ |
|-----|---------|---|
| 0 | 0 | $\Theta_{0,0}(\theta) = 1/\sqrt{2}$ |
| 1 | 0 | $\Theta_{1,0}(\theta) = (\sqrt{6}/2) \cdot \cos \theta$ |
| | ± 1 | $\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{3}/2) \cdot \sin \theta$ |
| 2 | 0 | $\Theta_{2,0}(\theta) = (\sqrt{10}/4)(3\cos^2 \theta - 1)$ |
| | ± 1 | $\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{15}/2) \sin \theta \cdot \cos \theta$ |
| | ± 2 | $\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{15}/4) \sin^2 \theta$ |
| 3 | 0 | $\Theta_{3,0}(\theta) = (\sqrt{14}/4)(5\cos^3 \theta - 3\sin \theta)$ |
| | ± 1 | $\Theta_{3,\pm 1}(\theta) = (\sqrt{42}/8) \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1)$ |
| | ± 2 | $\Theta_{3,\pm 2}(\theta) = (\sqrt{105}/4) \sin^2 \theta \cos \theta$ |
| | ± 3 | $\Theta_{3,\pm 3}(\theta) = (\sqrt{70}/8) \sin^3 \theta$ |

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (1-5.23)$$

式中

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^{\rho} \cdot \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l}) \right] \quad (1-5.24)$$

称为联属拉盖尔函数。 $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ ，至于 n 和 l 的关系，必须满足

$n = l + 1 + \lambda$ ，式中 λ 为包括 0 的正整数，所以

$$n \geq l + 1$$

当 n 的取值为 1, 2, 3, ... 时， l 的许可值为 0, 1, 2, ..., $(n-1)$ 。 n 即称为主量子数，决定着氢原子各轨道的能量。

$R(r)$ 方程(1-5.21)式中，若 $l = 0$ 时，即为 s 态所满足的微

分方程。表1-5.3列出了一些 $R_{n,l}(r)$ 函数。读者也可选择几个轨道自行验证。

表1-5.3中数据告诉我们，氢原子或类氢离子波函数的径向部分实际上是关于 r 的一个多项式，故又可将 $R_{n,l}(r)$ 写成

$$R_{n,l}(r) = \left[c_1 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l + c_2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+1} + \dots + c_{n-l} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{n-1} \right] e^{-\frac{Zr}{na_0}}$$

$$= \sum_{i=l}^{n-1} c_i \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+i-1} e^{-Zr/na_0} \quad (1-5.25)$$

其中 c_1, c_2, \dots, c_{n-l} 等为一些常数。

表 1-5.3 $R_{n,l}(r)$

| 轨道 | $R_{n,l}(r)$ |
|----|---|
| 1s | $R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$ |
| 2s | $R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ |
| 2p | $R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$ |
| 3s | $R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$ |
| 3p | $R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$ |
| 3d | $R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$ |

根据以上讨论结果，就可得到氢原子或类氢离子的完全波函数 ψ 为

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$$

$$= c \left\{ \sum_{i=l}^{n-1} c_i \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+i-1} e^{-Zr/na_0} \right\} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1-5.26)$$

式中 c_i 为 $R_{n,l}(r)$ 中的系数, c 为总的归一化系数。表1-5.4列出氢原子或类氢离子几个轨道的实函数解的形式。

表 1-5.4 氢原子和类氢离子的状态 (实函数)

| n | l | $ m $ | 光谱学符号 | 能量 E_n ($e^2/8\pi\epsilon_0 a_0$) | 简并状态数 | $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ |
|-----|-----|---------|-----------------|--|--|--|
| 1 | 0 | 0 | 1s | -1 | 1 | $N_1 e^{-r/a_0}$ |
| 2 | 0 | 0 | 2s | $-\frac{1}{4}$ | 4 | $N_2 \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$ |
| 2 | 1 | 0 | $2p_z$ | $-\frac{1}{4}$ | | $N_2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$ |
| | 1 | 1(cos型) | $2p_x$ | $-\frac{1}{4}$ | | $N_2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$ |
| | 1 | 1(sin型) | $2p_y$ | $-\frac{1}{4}$ | | $N_2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\phi$ |
| 3 | 0 | 0 | 3s | $-\frac{1}{9}$ | 9 | $N_3 \left[27 - 18 \left(\frac{Zr}{a_0} \right) + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right] e^{-r/3a_0}$ |
| 3 | 1 | 0 | $3p_z$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{6} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \cos\theta$ |
| | 1 | 1(cos型) | $3p_x$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{6} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin\theta \cos\phi$ |
| | 1 | 1(sin型) | $3p_y$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{6} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin\theta \sin\phi$ |
| 3 | 2 | 0 | $3d_{3z^2-r^2}$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} (3\cos^2\theta - 1)$ |
| | 2 | 1(cos型) | $3d_{zx}$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{6} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$ |
| | 2 | 1(sin型) | $3d_{zy}$ | $-\frac{1}{9}$ | | $N_3 \sqrt{6} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$ |
| | 2 | 2(cos型) | $3d_{x^2-y^2}$ | $-\frac{1}{9}$ | $N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2\theta \cos 2\phi$ | |
| | 2 | 2(sin型) | $3d_{xy}$ | $-\frac{1}{9}$ | $N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2\theta \sin 2\phi$ | |

$$N_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}, \quad N_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{Z^3}{2\pi a_0^3} \right)^{1/2}, \quad N_3 = \frac{1}{81} \left(\frac{Z^3}{3\pi a_0^3} \right)^{1/2}$$

§ 1-6 氢原子及类氢离子的解的讨论

为了使我们对氢原子和类氢离子一般解的性质及其物理意义有更清楚的了解，下面将作进一步的讨论。

1. 量子数

正象在一个三维势箱中需要有三个量子数 n_x 、 n_y 、 n_z 来描述其中粒子的运动状态一样，对于类氢离子的一个电子也需要三个量子数 n 、 l 、 m 来完全确定它绕核运动的状态。它们的取值分别为

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \end{aligned} \right\} \quad (1-6.1)$$

主量子数 n ：它主要决定能量 E_n

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{mZ^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{Z^2 e^2}{8 \pi \epsilon_0 a_0} \right) = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1-6.2)$$

对单电子体系，在相同 n ，而 l 、 m 不同的状态时，其能量是相同的，这些状态互称为简并态。由 (1-6.1) 可知，对于一个给定的 n ，可以有 n 个不同的 l 许可值，而对各个 l 值，又有 $(2l+1)$ 个不同 m 的可能值，所以具有相同能量的状态的总数（也就是简并度） g 为

$$\begin{aligned} g &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n-1 \\ &= \frac{(1+2n-1)n}{2} = n^2 \end{aligned} \quad (1-6.3)$$

按照光谱学的习惯， $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 等状态分别记为

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ s & p & d & f \end{array}$$

故可得出, 对于氢原子和类氢离子: 若 $n=2$, 则有四个状态, 即 $2s$ 和三个 $2p$ 态的能量是相同的。同样, $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 态的能量也是相同的。 $n=2$ 和 3 时的能量值分别为 $1s$ 态(基态)能量值的 $1/4$ 和 $1/9$ 。但是应该强调指出, 这仅仅是在类氢离子的情况, 即其 $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ 。当位能变到非球对称形式, 如多电子原子中同时存在电子间相互排斥作用的情况时, 则能量就同时依赖于 n 和 l 。如果进一步在外加磁场的作用下, 位能的球对称性完全消失时, 则能量还将依赖于 m 的值。

下面我们还将看到 n 除决定能量外, 也决定原子状态波函数的总节面数(包括径向节面和角度节面), 为 $n-1$ 个。

角量子数 l : 根据(1-4.11)式中角动量平方算符 \hat{M}^2

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$$

利用复合函数求偏导的连锁法则, 由 $\frac{\partial r}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ 求得 $\frac{\partial}{\partial x}$ 的表示式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ &= \sin \theta \cdot \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cdot \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned}$$

同样可求得 $\frac{\partial}{\partial y}$ 、 $\frac{\partial}{\partial z}$ 类似的表达式, 于是我们就可得到 \hat{M}^2 的球极坐标表示

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1-6.4)$$

式中方括号部分正好和勒让德方程(1-5.13)式中括号部分一样。在解 $\Theta(\theta)$ 方程过程中, 我们已经有了常数 $k = l(l+1)$, 故立即得到

$$\hat{M}^2 Y(\theta, \phi) = k \hbar^2 Y(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (1-6.5)$$

这就是说 $l(l+1)\hbar^2$ 应为 \hat{M}^2 的本征值。即电子绕核运动的轨道角动量的绝对值 M 也应取一些不连续变化的数值，即

$$M = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l=0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (1-6.6)$$

由于 l 决定了轨道角动量的大小，因此就称它为角量子数。另外，从经典电磁学观点来看，带电质点的定向圆周运动，除了有角动量而外，也会产生磁矩（相当于电流在一个小线圈上流动会产生磁矩一样），这磁矩 $\vec{\mu}$ 正比于轨道运动的角动量 \vec{M}

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \vec{M} \quad (1-6.7)$$

轨道运动的磁矩和轨道角动量的比值 $-\frac{e}{2m_e c}$ 称为轨道运动的磁旋比，式中 c 为光速， m_e 为电子质量，负号是因电子带负电。量子力学虽然没有经典的轨道概念，但是用 ψ 来描述电子的绕核运动的状态仍有角动量，故必有磁矩。并可进一步证明(1-6.7)式也是成立的。故

$$|\vec{\mu}| = \frac{e}{2m_e c} \sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (1-6.8)$$

式中

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e c} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (1-6.9)$$

称为玻尔磁子，作为磁矩的一个最小自然单位。由此可知，角量子数 l 不单决定电子轨道运动角动量，或“轨道”的形状，也决定着轨道磁矩的大小，在多电子原子中也决定着轨道的能量。

磁量子数 m_l ：将(1-4.10)式中角动量在 z 方向分量算符 \hat{M}_z 进行球坐标变换，于是可得

$$\hat{M}_z = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1-6.10)$$

将 \hat{M}_z 算符作用于类氢离子波函数 $\psi_{n,l,m}$ 上, 可以发现当体系处于 $\psi_{n,l,m}$ 所描述的状态时, 角动量在 z 方向的分量具有确定值为 $m\hbar$, 因为

$$\begin{aligned}\hat{M}_z \psi_{n,l,m} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} [R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)] \\ &= R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right) \right]\end{aligned}$$

所以

$$\hat{M}_z \psi_{n,l,m} = m\hbar \psi_{n,l,m} \quad (1-6.11)$$

故有

$$M_z = m\hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (1-6.12)$$

由此可知, 原子的轨道角动量在 z 方向的分量 M_z 也是量子化的。这在原子光谱中已为“塞曼 (Zeeman) 效应”所证实。由于 m 决定着 M_z 的大小, 而实验又表明, 在磁场中 z 方向就是磁场的方向, 因此 m 就称为磁量子数。 m 的取值为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 即对同一个角动量大小 (l 为一定), 角动量在外磁场方向可有 $(2l+1)$ 种取向, 称为角动量的方向量子化。如图 1-6.1 所示。当 $l=2$ 时 (相当于 d 轨道状态), 角动量矢量的长度为 $\sqrt{6}\hbar$, 但它在空间可有五种取向, 这五种取向在 z 轴上的投影分别为 $\pm 2\hbar, \pm \hbar, 0$ 。所以对应于 $l=2$ 的 d 轨道可以有五种不同的形式。

同样, 有轨道角动量在磁场方向 (或 z 方向) 的分量 M_z , 则必有 磁矩在磁场方向的分量 μ_z

$$\mu_z = \mu_H = -\frac{e}{2m_e c} m\hbar = -m\mu_B \quad (1-6.13)$$

原子放在磁场中, 就相当于一块小磁铁在磁场中。磁矩与磁场取向不同时, 原子的能量也将不同, 如果以无磁场时能量算作零, 则由于轨道磁矩的方向量子化, 能量 E 为

$$E = -\mu_H \cdot H = m\mu_B \cdot H \quad (1-6.14)$$

式中 H 为外加磁场的强度。由此可见，氢原子 n, l 相同，仅 m 不同的各个状态，在没有外加磁场时，能量本来是相同的；当有外加磁场时，能量就不同了。在磁场中观察原子光谱时，确实看到原来的一条谱线分裂成几条，这就是前面提到过的“塞曼效应”。

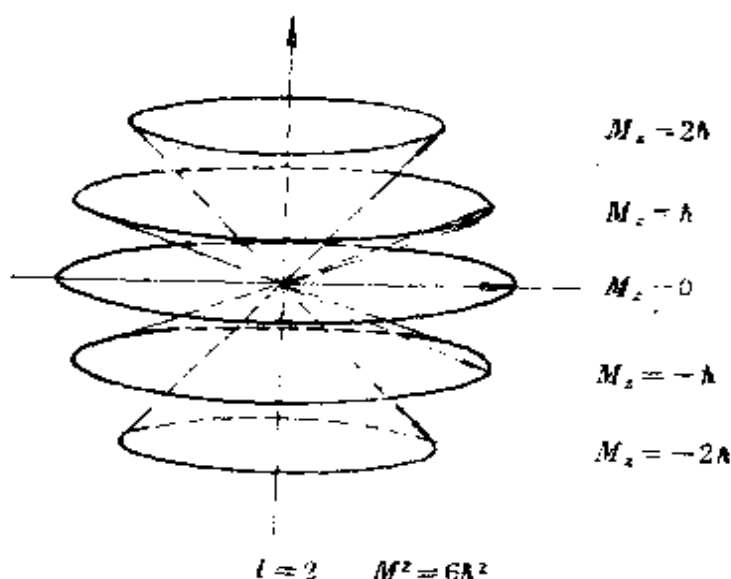


图 1-6.1 角动量的方向量子化

2. 波函数的特点

从一般解所得波函数形式可以看出，全波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ 实际上包括径向部分 $R_{n,l}(r)$ 和角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 两个方面。关于它们的图形表示我们将在下节中详细讨论，这里先从它们的函数形式来分析一下节面数和能量的问题。

由 $R(r)$ 方程的解(1-5.25)式

$$R_{n,l}(r) = \sum_{i=1}^{n-l} c_i \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^{l+i-1} \cdot e^{-\frac{Z}{na_0}r}$$

$$= r^l (c_1 + c_2 r + \dots + c_{n-l} r^{n-l-1}) e^{-\frac{Z}{na_0}r}$$

可以看出，它是一个关于 r 的多项式，其最高次数为 $n-1$ 次，最

低次数为 l 次，故除去 $r = \infty$ 处及当 $l \neq 0$ 时 $r = 0$ 处 $R(r) = 0$ 外，应有 $n - l - 1$ 个径向节面。而

$$\frac{dR_{n,l}(r)}{dr} = r^{l-1}(c'_1 + c'_2 r + \dots + c'_{n-l} r^{n-l}) e^{-\frac{Z}{na_0} r} = 0$$

应有 $n - l$ 个径向极值。故 $2s$ 、 $3p$ 、 $4d$ 、 $5f$ 均有 2 个径向极值，一个径向节面，而 $3s$ 、 $4p$ 、 $5d$ 、 $6f$ 则有三个径向极值，两个径向节面，如此等等。

至于角度部分的节面数，原则上可从球谐函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 的形式来判断，它包括 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 和 $\Phi_m(\phi)$ 两部分，由于其联属勒让德函数的形式较为复杂，我们不作一般性讨论，仅从 $l = 3$ 的七个 f 轨道的形式

$$\left. \begin{aligned} \psi_{f_{z^3}} &= \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \\ \psi_{f_{xz^2}} &= \frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\cos\phi \\ \psi_{f_{yz^2}} &= \frac{\sqrt{42}}{8\sqrt{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\sin\phi \\ \psi_{f_{(x^2-y^2)z}} &= \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \cos 2\phi \\ \psi_{f_{xy z}} &= \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}}\sin^2\theta \cdot \cos\theta \cdot \sin 2\phi \\ \psi_{f_{x^3}} &= \frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}}\sin^3\theta \cdot \cos 3\phi \\ \psi_{f_{y^3}} &= \frac{\sqrt{70}}{8\sqrt{\pi}}\sin^3\theta \cdot \sin 3\phi \end{aligned} \right\} (1-6.15)$$

可以看出其角节面数和角量子数 l 是相等的。

所以，包括径向和角度两部分的总节面数共有 $n - 1$ 个。

另外，根据能量公式(1-5.22)式

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

可知，轨道能量只随主量子数 n 而变。故对同一个氢原子或类氢离子来说， $2s$ 和三个 $2p$ 轨道能量都是相等的，它们的总节面数也相等， $2s$ 一个径向节面，三个 $2p$ 都有一个角节面，而无径向节面。同样，对于 $n=3$ ，应有九重简并，各有二个节面，其中 $3s$ 有两个径向节面， $3p$ 有一个径向及一个角节面， $3d$ 有两个角节面。随着总节面数增多，轨道的能量也升高。

3. 实波函数和复波函数

以上我们根据氢原子的一般解讨论了三个量子数 n, l, m 的物理意义及其激发态波函数的总节面数和能量的问题。但是，由于 $\Phi(\phi)$ 方程有实函数和复函数两种形式的解，因此波函数也就有实波函数和复波函数的问题。

首先我们注意到了实波函数的形式。若取其 r 的幂次方部分及角度部分，然后通过简单的坐标变换（即 $z = r\cos\theta$, $x = r\sin\theta\cos\phi$, $y = r\sin\theta\sin\phi$ ）就可用 x, y, z 来叫出通常我们习惯用的轨道名称来。例如： $n=2, l=1$ 的 $2p$ 轨道， m 可以有三种取值即 $m=0, \pm 1$ ，对于

$$n=2, l=1, m=0$$

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,0} &: N_2 \left(\frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \cos\theta = f(r) \cdot r \cos\theta \\ &= f(r) \cdot z \sim \psi_{2p_z} \end{aligned}$$

$$n=2, l=1, m=\pm 1$$

$$\begin{aligned} \psi_{2,1,\pm 1} &: N_2 \left(\frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \sin\theta \cdot \sin\phi = f(r) \cdot r \sin\theta \cdot \sin\phi \\ &= f(r) \cdot y \sim \psi_{2p_y} \end{aligned}$$

$$N_2 \left(\frac{Z}{a_0} r \right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi = f(r) \cdot r \sin\theta \cdot \cos\phi$$

$$= f(r) \cdot x \sim \psi_{2p_x}$$

同样，对于五个 d 轨道

$$d_{3z^2-r^2} \text{ (简称 } d_{z^2}, \text{ 即 } d_0)$$

$$d_{zx} \text{ (即 } d_{2,1,\cos} \text{ 型)} \quad d_{zy} \text{ (即 } d_{2,1,\sin} \text{ 型)}$$

$$d_{x^2-y^2} \text{ (即 } d_{2,2,\cos} \text{ 型)} \quad d_{xy} \text{ (即 } d_{2,2,\sin} \text{ 型)}$$

和七个 f 轨道

$$f_{z(z^2-r^2)} \text{ (简称 } f_{z^3}, \text{ 即 } f_{3,0})$$

$$f_{x(z^2-r^2)} \text{ (简称 } f_{xz^2}, \text{ 即 } f_{3,1,\cos} \text{ 型)}$$

$$f_{y(z^2-r^2)} \text{ (简称 } f_{yz^2}, \text{ 即 } f_{3,1,\sin} \text{ 型)}$$

$$f_{(x^2-y^2)z} \text{ (即 } f_{3,2,\cos} \text{ 型)}$$

$$f_{xyz} \text{ (即 } f_{3,2,\sin} \text{ 型)}$$

$$f_{x(x^2-y^2)} \text{ (简称 } f_{x^3}, \text{ 即 } f_{3,3,\cos} \text{ 型)}$$

$$f_{y(x^2-y^2)} \text{ (简称 } f_{y^3}, \text{ 即 } f_{3,3,\sin} \text{ 型)}$$

也是这样，读者可自行练习之（这里的 \sin 型及 \cos 型是指其 ϕ 的部分来说的）。

可是，必须注意 $l=1$ 时的 $m=+1$ 或 -1 并不和 p_x 或 p_y 存在一一对应的关系。因为对于 $m=\pm 1$ 的两个简并态，其复波函数的形式

$$R(r)Y_{1,+1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \cdot e^{i\phi} \cdot R(r)$$

是 \hat{M}_z 的本征函数，本征值为 $M_z = m\hbar$ ，而其线性组合

$$\frac{Y_{1,+1} + Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} \cdot R(r) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \cdot R(r)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cdot \cos\phi \cdot R(r) \sim \psi_{p_x}$$

和

$$-i \frac{Y_{1,+1} - Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} \cdot R(r) = -i \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) \cdot R(r)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cdot \sin\phi \cdot R(r) \sim \psi_{p_y}$$

即实函数形式却不是 M_z 的本征函数(除 $m = 0$ 的以外)。但是, 两个复波函数的图形表示方式是无法区分的, 因为在实空间中作复波函数的角度分布, 势必要取其模 $|Y|$ 。然而

$$\begin{aligned} |Y_{1,1}| &= \sqrt{Y_{1,1}^* \cdot Y_{1,1}} = \sqrt{Y_{1,-1} \cdot Y_{1,1}} = \sqrt{Y_{1,-1} \cdot Y_{1,-1}^*} \\ &= |Y_{1,-1}| = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \end{aligned}$$

所以 $m = \pm 1$ 的电子云图象和 p_x 、 p_y 是不同的, 如图1-6.2所示。

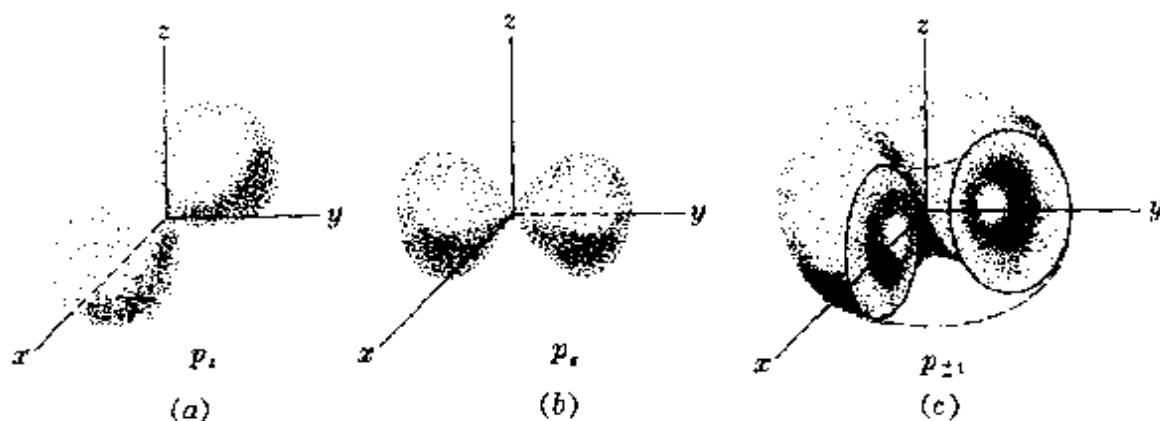


图 1-6.2 p_x 、 p_y 和 $p_{\pm 1}$ 的电子云示意图

实波函数和复波函数都是氢原子薛定谔方程的合理解, 所以尽管它们的函数形式和图象不尽相同(实际上, 就给定 n 、 l 值的简并能级的总体而言, 两者的简并轨道叠加图象是完全相同的), 但都应当反映电子的可能运动状态。因为它们都是这个能量本征方程的解, 故它们描述的电子状态的能量都具有确定值 E , 角动量也都具确定值 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 。可是角动量在 z 方向上的分量, 除去 $m = 0$ 以外, 只有复波函数所描述的态 M_z 才具确定值, 它的电子云图象是绕 z 轴旋转一周的, 而实波函数的图象在空间有一定的取向(参见图1-6.2)。

在化学中, 我们最关心的是原子轨道成键的方向性问题。原子在形成分子过程中, 每个原子都是处在其它原子的高度非均匀场的作用下, 这些场都可看成为一个非均匀的外磁场(因为

每个原子中的电子运动都会产生磁矩),于是就给这个原子提供了多个可取向的方向(对于一个均匀的外磁场,提供了一个确定的可取向的方向,例如 z 轴方向)。可以想象,这时电子云绕 z 轴旋转的对称性必将受到破坏,所以理应用实波函数来描述电子的运动。这就是在化学中常常用实波函数,诸如 $2p_x$ 、 $3d_{xy}$ 、...来讨论一些问题的原因。

§ 1-7 波函数和电子云的图形表示

为了进一步了解原子、分子的电子结构以及化学反应中电子运动状态(即 ψ)的改变或电子云(即 $|\psi|^2$ 的几率分布意义)的重新分布,就有必要来专门讨论一下波函数和电子云的图象问题。

1. 氢原子基态的各种图示

由基态波函数(1-5.9)式可知, ψ_{1s} 和 ψ_{1s}^2 都是随着 r 的增大而呈指数衰减,不依赖于角度的变化,为球面对称,并且确实是无节面的。 ψ_{1s} 和 ψ_{1s}^2 对 r 作图,如图1-7.1(a)所示。

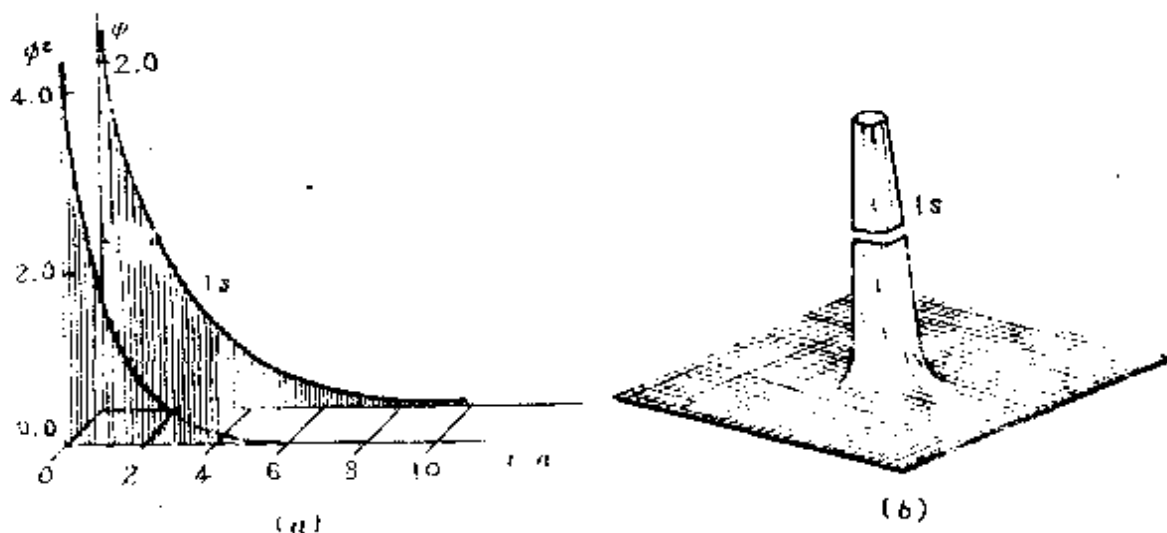


图 1-7.1 (a) ψ_{1s} 和 ψ_{1s}^2 对 r 作图 (b) $1s$ 电子云密度立体示意图

如果用小黑点的疏密来表示空间各点 ψ_{1s}^2 的大小,则黑点密

度大的地方就表示电子在那里出现的几率密度大，稀则表示几率密度小。这样小黑点的疏密就形象地描绘了电子在空间的几率密度分布，所以又叫“电子云”。（如图1-7.2所示）。

图1-7.1(b)是1s态电子云密度立体示意图。坐标面是通过原子核的一个平面，面上各点图形的高度则表示该处电子云密度的大小。

当我们将电子云几率密度分布图中几率密度相等的各点联起来，就形成了空间的曲面，叫做等密度面。基态的等密度面都是一系列同心的球面（剖面图为同心的圆），球面上几率密度的相对大小就用数字标在诸球面上，越靠近核的球面几率密度越大，标记的数字也应越大，如图1-7.3所示。



图 1-7.2 电子云

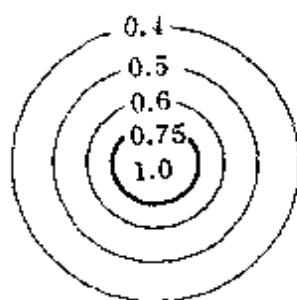


图 1-7.3 等密度面

但是，在靠近核处，纵然几率密度很大，可是这里的球面太小，所以电子出现的几率未必见得很大；反过来，离核较远的地方，球面很大，但是该处几率密度恰较小，所以几率也不会最大。可以想象，一定在中间某个 r 处会出现几率最大的情况。为此，我们定义一个径向分布函数（这只适用于 s 态，更广泛的定义参看 (1-7.3) 式）

$$D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \quad (1-7.1)$$

式中同时包含球面和几率密度两个因素。它表明在半径为 r 的球面上单位厚度 ($dr=1$) 球壳内电子出现的几率 ($dP = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr$)。

为了求得最大几率时的 r 值, 作

$$\frac{dD}{dr} = \frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 \times \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr/a_0} \right) = 0$$

得
$$r = \frac{a_0}{Z}$$

时径向分布函数的值最大 (如图1-7.5), 在 $r=0$ 及 $r \rightarrow \infty$ 时径向分布函数均为极小值 (但不算节点)。对于氢原子来说, $Z=1$, 即 $r=a_0$, 说明在玻尔半径球面上发现电子的几率最大。

有时, 为了大体了解一下电子运动的范围, 以估计“原子的大小”, 就取电子出现的几率在90%范围为一界面, 用界面图来表示, 如图1-7.4所示。即

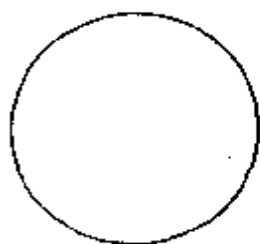


图 1-7.4 电子云界面图

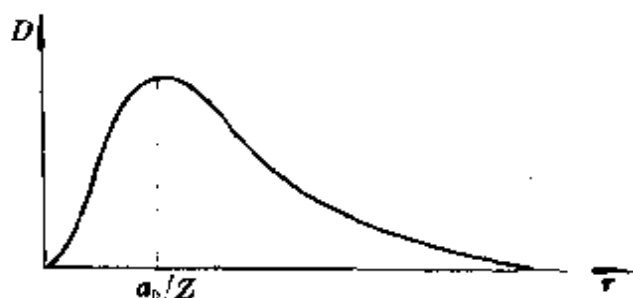


图 1-7.5 径向分布图

$$\begin{aligned} \int_r \psi_{1s}^2 d\tau &= \int_0^r 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr \\ &= \int_0^r 4\pi \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 dr = 0.9 \end{aligned}$$

可得1s态的界面为 $r=2.6a_0$ 的一个球面。当然也可求其平均值 \bar{r} , 因为

$$\bar{r} = \int_r \psi_{1s} r \psi_{1s} d\tau = 4\pi \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^3 dr$$

$$= 4\pi \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right) \left(\frac{3!}{(2Z/a_0)^3} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{a_0}{Z} \quad (1-7.2)$$

由此可知，氢原子的“大小”为 10^{-10}m 数量级。

以上讨论了氢原子基态的各种图示方法。当核外电子处于由 $\psi_{n, l, \pm m}$ 所描写的状态时，由于它可同时满足方程

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{n, l, \pm m} &= E \psi_{n, l, \pm m} \\ \hat{M}^2 \psi_{n, l, \pm m} &= l(l+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \psi_{n, l, \pm m} \\ \hat{M}_z \psi_{n, l, \pm m} &= \pm m \frac{h}{2\pi} \psi_{n, l, \pm m} \end{aligned}$$

因而都同时有能量、角动量及角动量 z 分量的确定值。这时，每个波函数由三个量子数 n 、 l 、 m 确定。其中 n 确定“轨道”的能量， l 确定角动量的大小，和“轨道”的形状，而 m 确定角动量沿 z 方向的分量，即“轨道”的空间取向。

由于 $\psi_{n, l, \pm m}$ 是三维空间坐标的函数，它的图象一般是一些复杂的空间曲面。为此，常常出于不同的目的，从不同的角度来考察 ψ 的性质，得到不同的图形表示。因为波函数 ψ 可以分成径向部分 $R_{n, l}(r)$ 和角度部分 $Y_{l, m}(\theta, \phi)$ ，所以讨论图形表示也就从这两个方面开始。

2. 径向分布图

径向波函数 $R_{n, l}(r)$ ，它是反映在任意给定角度方向上（即一定的 θ 和 ϕ ），波函数随 r 变化的情况。它取决于主量子数和角量子数的大小，且满足归一化条件

$$\int_0^{\infty} |R_{n, l}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

若以 $R_{n, l}(r)$ 对 r 作图，则如图1-7.6(a)所示。可见径向分布节面（即 $R(r)=0$ 的面）数为 $n-l-1$ 个，这和 $R(r)$ 函数中除去 $r=0$ （ $l \neq 0$ ）和 $r \rightarrow \infty$ 时波函数等于0的因子（ e^{-Zr/na_0} ） r^l 外，剩下

来的 r 多项式中最高阶的阶次 $n-l-1$ 是一致的。只有 s 态 ($l=0$) 在 $r=0$ 处才有非零 $R(r)$ 值。

径向密度函数 $R_{n,l}^2(r)$ ，它与电子在距核 r 处电子出现的平均几率密度（对不同方向求平均）成正比（比例常数为 4π ，对 s 态参看 83 页脚注 ①）。 $R_{n,l}^2(r) \sim r$ 图，示于 1-7.6(b)。此图表明 s 轨道上的电子在原子核处有一个相当大的几率密度，而 p 轨道和 d 轨道上的电子则在原子核处的几率为 0。

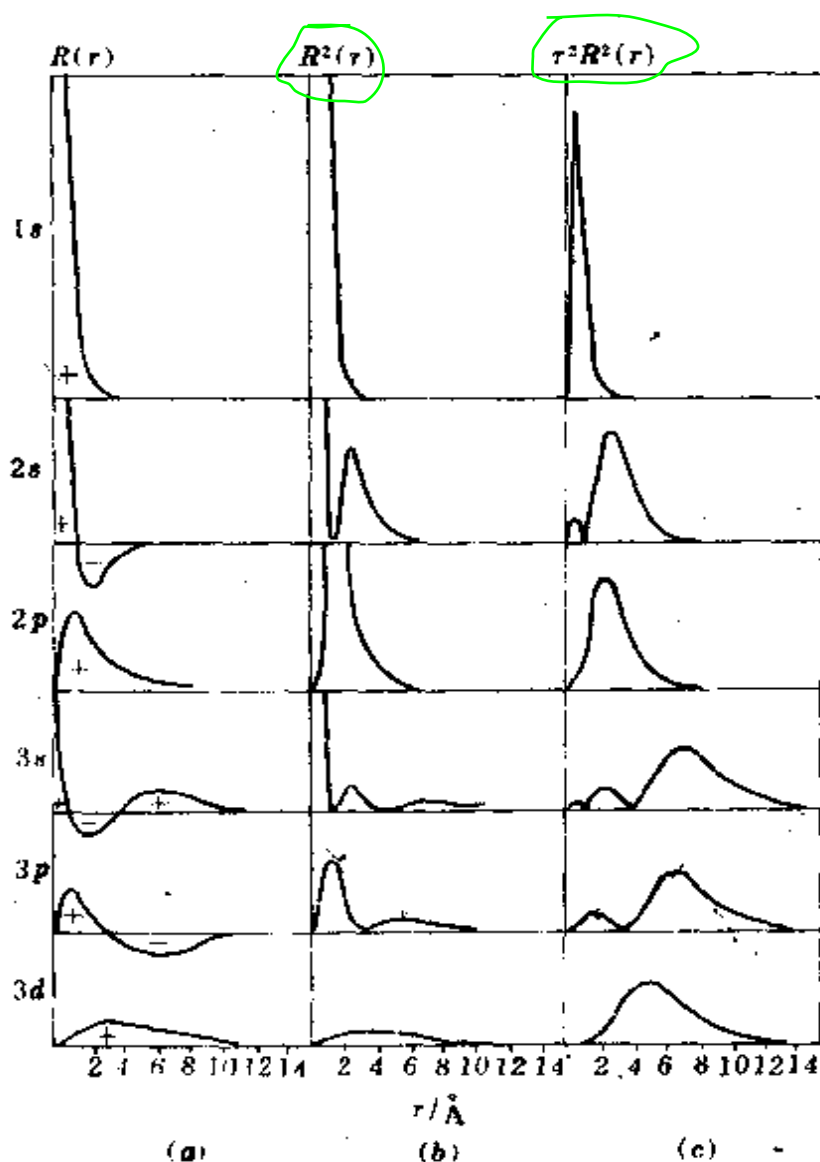


图 1-7.6 氢原子的径向函数、径向密度函数和径向分布函数

为要便于讨论电子云在不同 r 处的分布状况，常定义一个径向分布函数①

$$D(r) = r^2 [R(r)]^2 \quad (1-7.3)$$

因为在球坐标系中空间某点 (r, θ, ϕ) 附近体积元 $d\tau$ 内电子出现的几率为

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = |\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

当我们只考虑 r 的变化，而将此式对 θ 和 ϕ 的全部变化范围积分，并令所得结果即为径向分布函数 $D(r)$ ，则由 Θ 和 Φ 的归一化条件，即可得到

$$\begin{aligned} D(r) dr &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr \\ &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \Phi(\phi) d\phi \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta^2(\theta) \sin\theta d\theta \cdot R^2(r) r^2 dr \\ &= r^2 R^2(r) dr \end{aligned}$$

所以，径向分布函数实际上就是指在半径 r 处单位厚度球壳层内找到电子的几率。和前面 $1s$ 态分析类同，对其他 s 态而言，在 $r=0$ 处纵然电子出现的几率密度很大，但是 dr 厚度的球壳体积却很小；反之，有时 r 很大， dr 厚度球壳体积也很大，但电子出现的几率密度却很小，故这两种情况的径向分布都将很小，只有在其间某些 r 处，可达到 $D(r)$ 的极大值。这说明 $|\psi|^2$ 大的，不等于在同样厚度 dr 的球壳层内找到电子的几率也大。当 n, l 确定后，轨道应有 $(n-l)$ 个径向极值和 $(n-l-1)$ 个径向节面（节面上电子云密度为零）。对于相同的 l 来说（例如 s 态），当 n 越大时，径向分布曲线的最高峰离核越远，但是它的次级峰恰可能出现在距核较

① 由于对 ns 态而言， $\Theta(\theta)\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ （参看表1-5.1及1-5.2）

所以

$$R(r) = \sqrt{4\pi} \psi_{ns}(r)$$

故有

$$D(r) = r^2 [R(r)]^2 = 4\pi r^2 [\psi_{ns}(r)]^2$$

这就是(1-7.1)式的定义。

近的范围空间这样就产生了各轨道之间的相互渗透的现象。这种轨道间的相互渗透正是实物微粒波动性的反映。对于相同的 n 来说， l 越小的轨道，它的第一个峰离核的距离越近（如 $3s$ 比 $3p$ 的第一个峰离核近， $3p$ 又比 $3d$ 近），换言之， l 越小的轨道的第一个峰钻得越深，这就是一般书上讨论的所谓轨道的钻穿现象。

3. 角度分布图

在实际讨论分子的静态结构及其在化学反应中发生的化学键变化问题时，我们最关心的还是轨道和电子云的角度分布，因为共价键是有方向性的。由于 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 是波函数 $\psi_{n,l,m}$ 的角度部分，因而可由借助于通过原点的一个或几个平面上 Y 函数的极坐标剖面图来表示电子云的角度分布性质，如图 1-7.7 所示。假定从原点开始，沿着一个给定方向（ θ 或 ϕ ）到曲线上某点的距离是正比于 Y 函数的绝对值。于是，可根据 Y 函数的实函数形式，选定 θ （或 ϕ ）为 0 或 $\pi/4$ 、 $\pi/2$ 、... 等一些特殊角度作剖面，然后可在这些剖面上作 Y 随 ϕ （或 θ ）变化的图。

例如： $d_{3z^2-r^2}$ 轨道

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

若令 $Y_{d_{3z^2-r^2}} = 0$ ，就可求得节面时的 θ 值，即 $\cos\theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}$ ， $\theta = 54^\circ 44'$ 及 $125^\circ 16'$ 。说明 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的节面是以这两个 θ 值为顶角的锥面。

若令 $\frac{dY}{d\theta} = 0$ ，可求得其 Y 为极大值时的 θ 值。因

$$\frac{dY}{d\theta} = -6\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cos\theta \sin\theta = 0$$

故一个极大值在 $\cos\theta = 0$ ， $\theta = 90^\circ$ ，即 xy 平面上，此时

$$Y_{d_{3z^2-r^2}} = -\sqrt{\frac{5}{16\pi}}$$

另一个极大值在 $\sin\theta = 0$, $\theta = 0^\circ, 180^\circ$, 即 z 轴的正负方向上, 此时

$$Y_{d_{3z^2-r^2}} = 2\sqrt{\frac{5}{16\pi}}$$

因为 Y 中不含变量 ϕ , 所以可将 $0^\circ \sim 180^\circ$ 内不同的 θ 值代入 $Y_{d_{3z^2-r^2}}$ 的表达式中, 然后在 xz 平面上画出 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的角度分布剖面图 (见图 1-7.8)。

由于 Y 和主量子数 n 无关, 所以下面我们只要讨论不同 l 时各大类型的轨道即可 (参见图 1-7.7, 1-7.8)。

例如, 对 s -型轨道而言, 它没有角度依赖性, 所以从原点到曲线的距离 (即 Y 的绝对值) 都是常数, 故其任一方向剖面图均为一个圆。

p_z 的 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 是 $\cos\theta$ 的函数 (和 ϕ 无关), 故其轨道图形对 z 轴是对称的, 不管在 xz 剖面 ($\phi = 0, \pi$) 还是在 yz 剖面 ($\phi = \frac{\pi}{2}, \frac{3}{2}\pi$) 上, 都为两个互切于 x 轴或 y 轴的圆。两圆的圆心在 z

轴上, 上面一个 Y 值为正, 下面一个为负。圆上任一点到原点的距离就正比于 $|\cos\theta|$ 的值。 p_x 和 p_y 的角度分布除了因 ϕ 或 θ 转动了某个角度后, 使两个互切的圆的圆心分别落在 x 轴和 y 轴以外, 其角度分布的形状完全和 p_z 一样。对于 p 轨道, $l = 1$, 有一个角度节面。

五个 d 轨道的极坐标剖面图如图 1-7.8 所示。其中 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道波函数表现在 z 轴方向上有两大瓣正的“叶”, 而在 x 轴和 y 轴上有两小瓣负的“叶”, 因为这个函数对 z 轴呈对称型 (和 ϕ 无关), 所以在 zx 和 yz 平面上的剖面图都是一样的。这样 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的空间图象可想象为上下两个正的“气球”中间一个负的“轮胎”。

d_{zx} 和 d_{yz} 轨道波函数分别为 zx 和 yz 平面上由四瓣互成直角、符号交替的“叶子”组成，其中在一直线上、符号相同的两叶分别

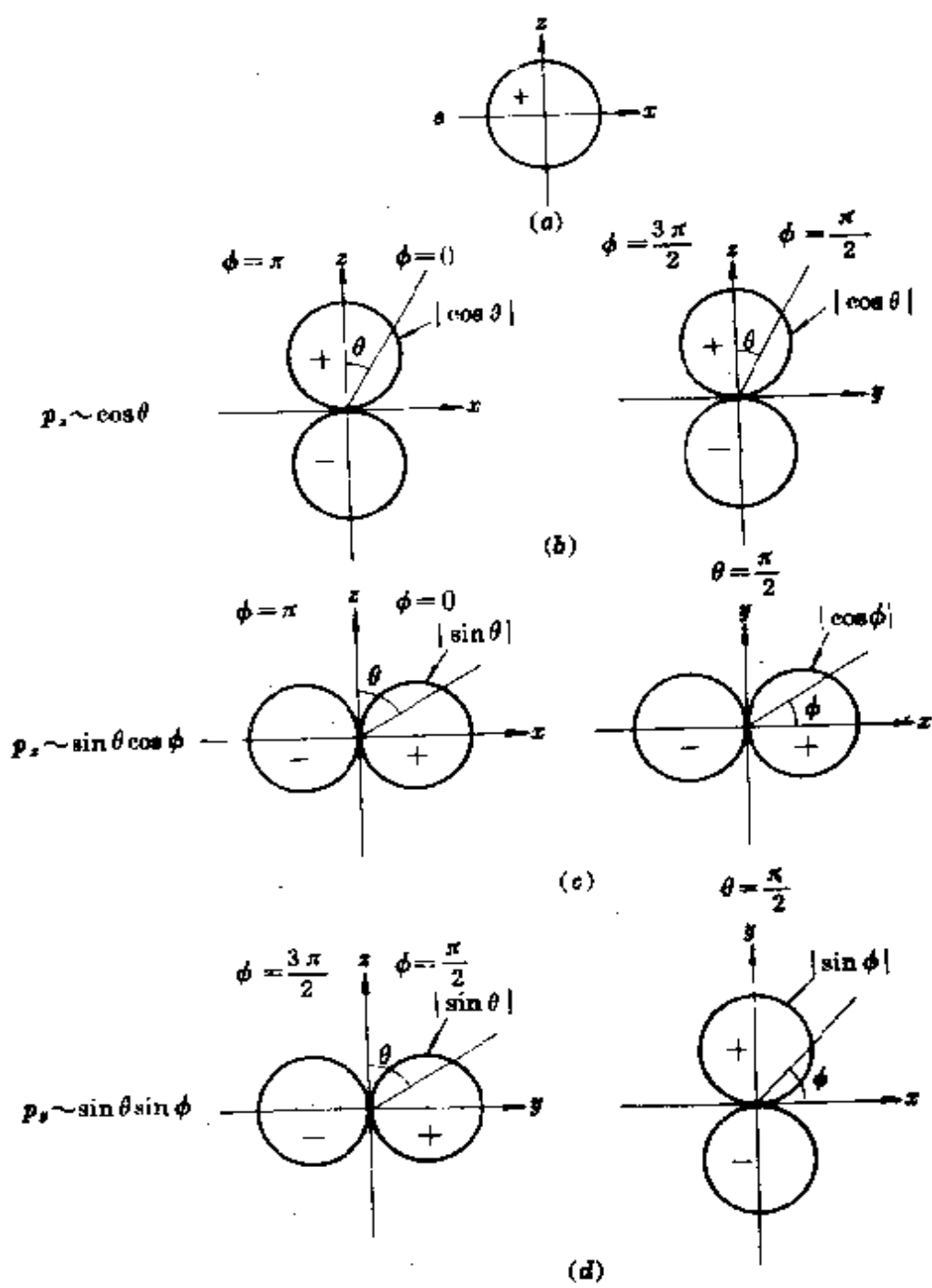


图 1-7.7 氢原子的轨道角度分布 ($l=0, 1$)

与坐标轴成 45° 角。作类似的讨论,可知 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道波函数的角度分布有和 d_{zx} 、 d_{yz} 相似的形状,仅是四瓣叶子的伸展方向不同。对于 $l=2$ 的 d 轨道来说,都有两个角节面,其中 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 的角节面都为两个互成直角的平面,而 $d_{3z^2-r^2}$ 的角节面为两个圆锥面。

这里应该提及,初看起来 $d_{3z^2-r^2}$ (有时简单写成 d_{z^2})的角度分布形状和其它四个特别不一样。然而,当我们考虑了另外两个角度分布函数—— $Y_{d_{z^2-x^2}}$ 及 $Y_{d_{z^2-y^2}}$,它们的角度依赖关系为

$$\left. \begin{aligned} Y_{d_{z^2-x^2}} &\sim \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \phi \\ Y_{d_{z^2-y^2}} &\sim \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \phi \end{aligned} \right\} \quad (1-7.4)$$

可以发现这两个函数在 zx 和 zy 平面中的角度分布和前面四个具有相同的形状,仅四瓣叶子的空间伸展方向不同。读者可按(1-7.4)式自行作图,得知 $d_{z^2-x^2}$ 的轨道波函数沿 z 轴有两瓣正的“叶”,而沿 x 轴上有两瓣负的“叶”; $d_{z^2-y^2}$ 则沿 z 轴有两瓣正的“叶”,而在 y 轴上有两瓣负的“叶”,如果我们作它们的线性组合,可以得到

$$Y_{d_{z^2-y^2}} + Y_{d_{z^2-x^2}} \sim 2\cos^2 \theta - \sin^2 \theta = 3\cos^2 \theta - 1 \sim Y_{d_{3z^2-r^2}}$$

$$Y_{d_{z^2-y^2}} - Y_{d_{z^2-x^2}} \sim \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) = \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi \sim Y_{d_{x^2-y^2}}$$

由此可知, $d_{3z^2-r^2}$ 的角度分布只不过是具有其它 d 轨道函数特征形状的两个 $d_{z^2-x^2}$ 和 $d_{z^2-y^2}$ 函数的总和。这样,五个 d 轨道就构成了 $l=2$ 时彼此正交归一的波函数集合。当然,视条件的不同(如原子和原子在组成分子时),亦可能存在其它的组合方式,从而得到另外一组彼此正交归一的五个 d 轨道波函数的集合,在此就不再赘述了^①。

① R. E. Powell, *J. Chem. Edu.* 45, 45 (1968)。

张昌言、余庚荪,《原子轨道的不同表示》化学通报5, 55 (1981)。

李笃、李丙瑞,《原子轨道概念及其图形表示》化学通报1980年第1期。

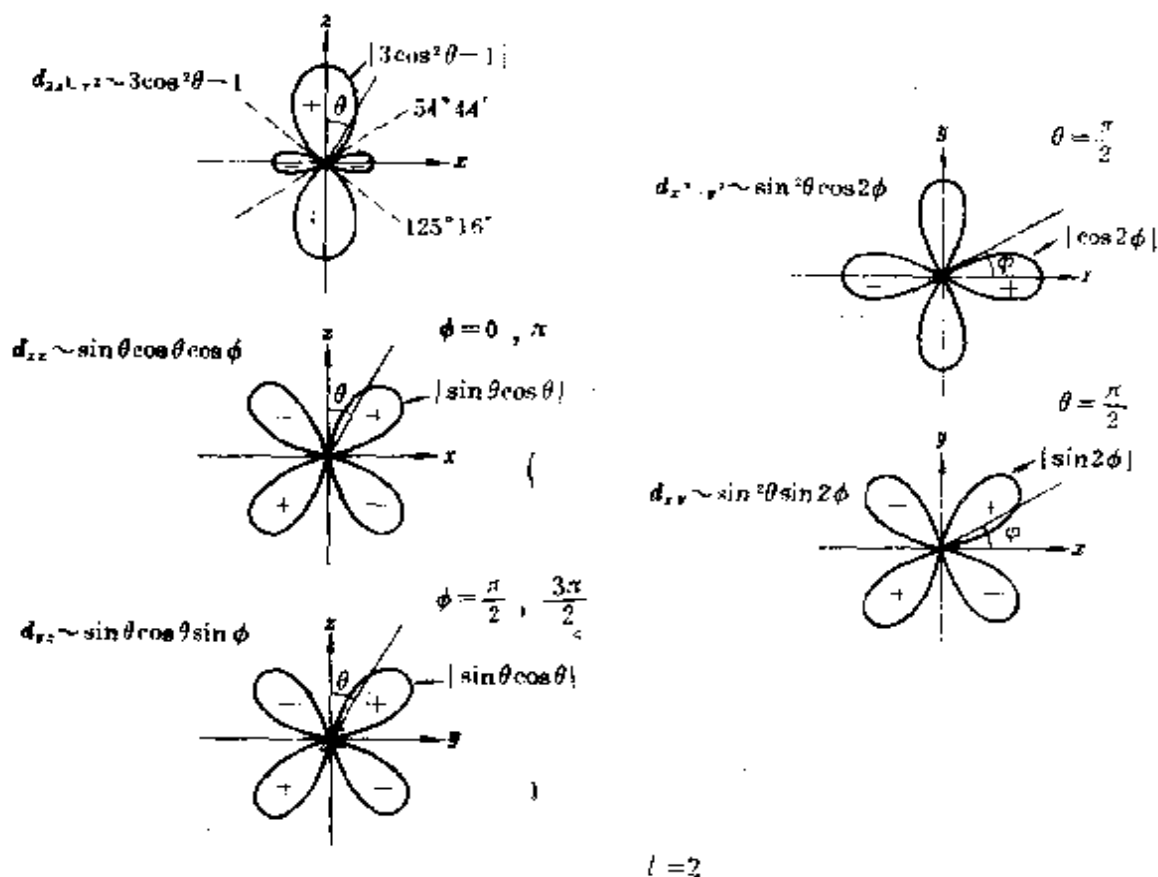


图 1-7.8 氢原子 d -轨道 ($l=2$) 角度分布

以上讨论了轨道的角度分布函数的图形，接着讨论电子云的角度分布问题就容易了，因为电子在空间 (r, θ, ϕ) 点周围体积元 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ 内的几率正比于波函数的平方，即

$$|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 d\tau = |R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

而 $R_{n,l}(r)$ 又是归一化的，故将上式对 r 的全部变化范围积分，就可得到在任意给定方向 (θ, ϕ) 附近立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 内电子出现的几率为

$$\int_{r=0}^{\infty} |R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = Y_{l,m}^2(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = Y_{l,m}^2(\theta, \phi) d\Omega \quad (1-7.5)$$

$Y_{l,m}^2(\theta, \phi)$ 就是电子云的角度分布函数。它表示电子在 (θ, ϕ)

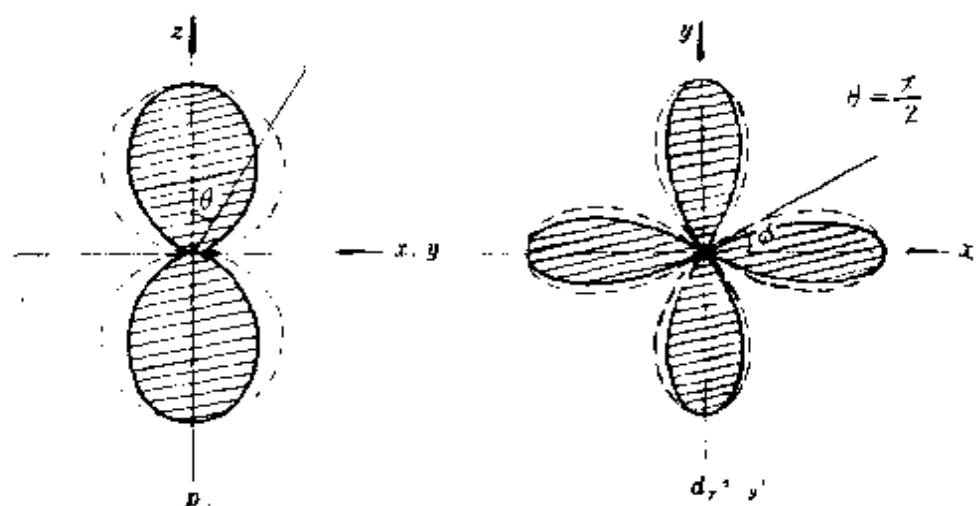


图 1-7.9 Y 和 Y^2 的比较

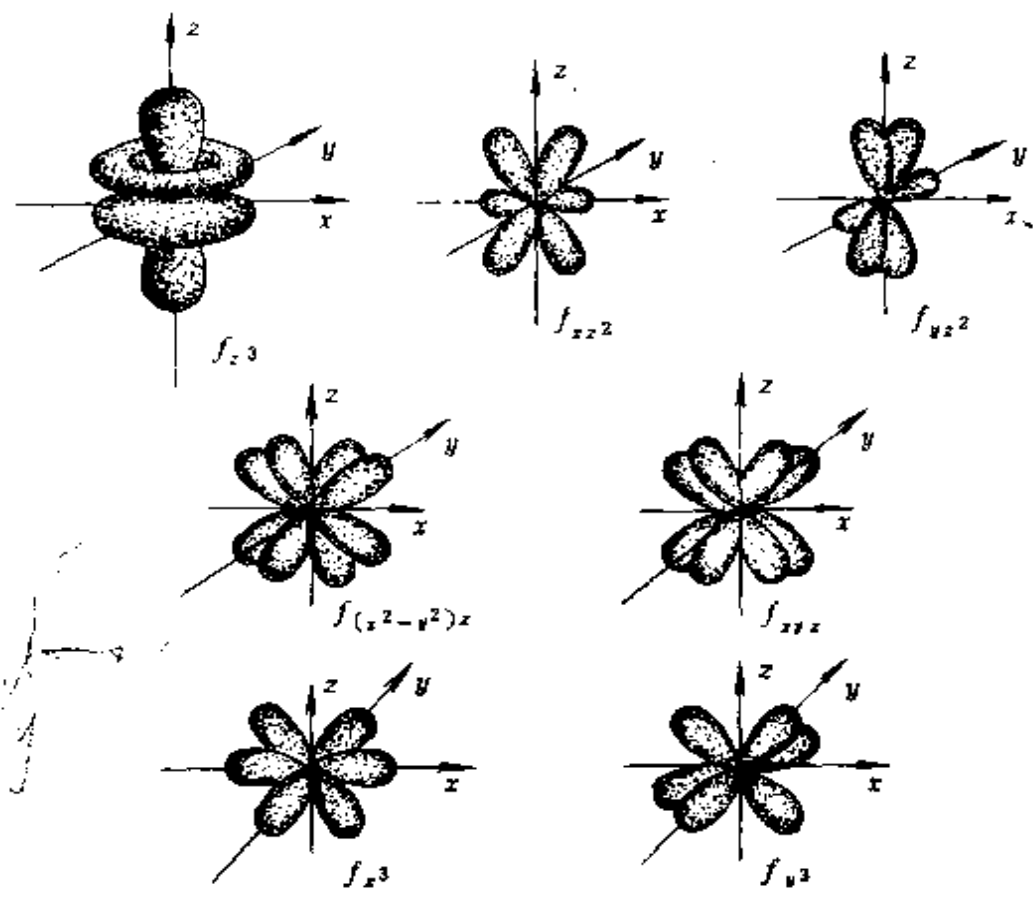


图 1-7.10 f 电子云角度分布的立体示意图

方向上单位立体角内出现的几率，亦表示在同一球面上(即 r 相同)各点几率密度的相对大小。同样，它和主量子数也没有关系。所以各 ns 态、 np 态、 nd 态、 nj 态的形状都分别应该是一样的。由于

是 Y^2 ，所以原先在原子轨道图象中的正负号，在电子云的图形中就消失了（即恒为正值）。其次， Y 的值总小于1， Y^2 的值更小，所以电子云的图象要比轨道图形来得“狭窄”一些（如图1-7.9）。原来圆形的，现在变成鸡蛋形了。 f 电子云角度分布的立体示意图示于图1-7.10中。

4. 空间分布图：

有了电子云的角度分布，并不就是等于它的空间形状。因为电子云的实际形状要同时考虑它的径向分布和角度分布。如 $3p_z$ 的径向分布有两个极大值，一个径向节面，而它的角度分布有一个角节面（ xy 平面），所以实际的电子云图象就有两个极大值，两个节面，如图1-7.11所示。



图 1-7.11. $3p_z$ 电子云示意图

另外，目前许多文献与教材中也越来越多采用网格立体图^①。图形中各点对于通过原子核的坐标平面的高度代表波函数的代数值。现从 s 、 p 、 d 、 f 各类轨道中分别选取一个示于图1-7.12

(a), (b), (c), (d) 中。网格图都可在微型计算机上画得。

§ 1-8 多电子原子结构理论的轨道近似模型——原子轨道

多电子原子与氢原子或类氢离子间的最主要区别在于它含有

^① Andrew Streitwieser, Jr. and P. H. Owens, *Orbital and Electron Density Diagrams*, The MacMillan Co., 1973.

两个或两个以上的电子。由于电子间存在有静电库仑作用（其库仑排斥能为 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ ，式中 r_{ij} 为电子 i 与电子 j 之间的距离），故在含有 N -电子的原子中，若以原子核位置为坐标系的原点，则其哈密顿算符应为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1-8.1)$$

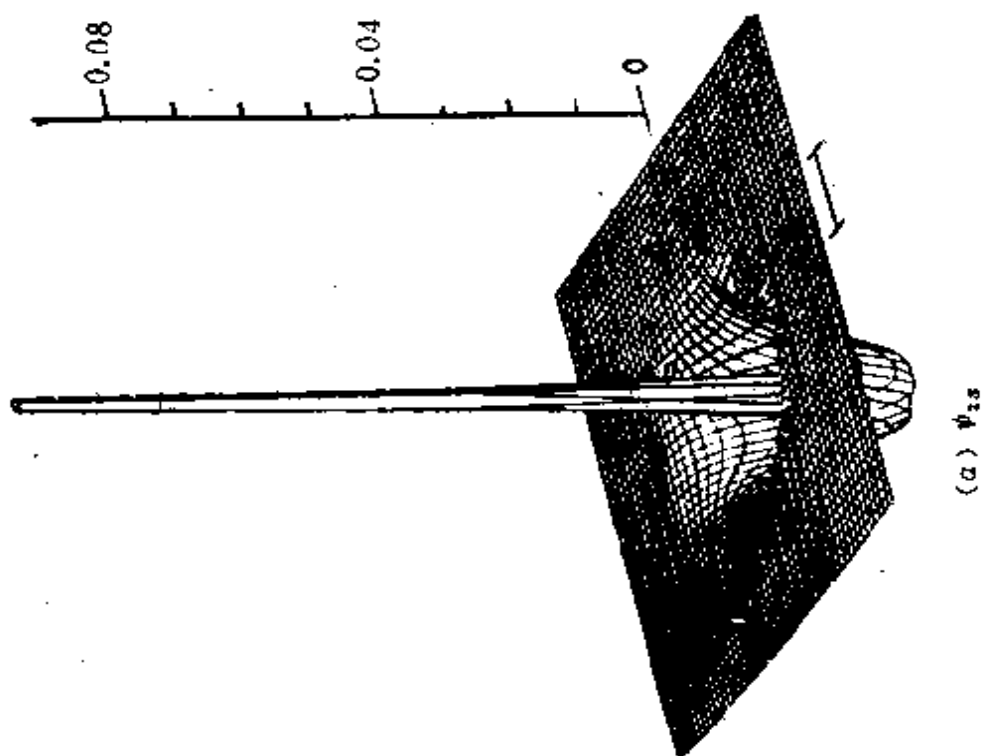
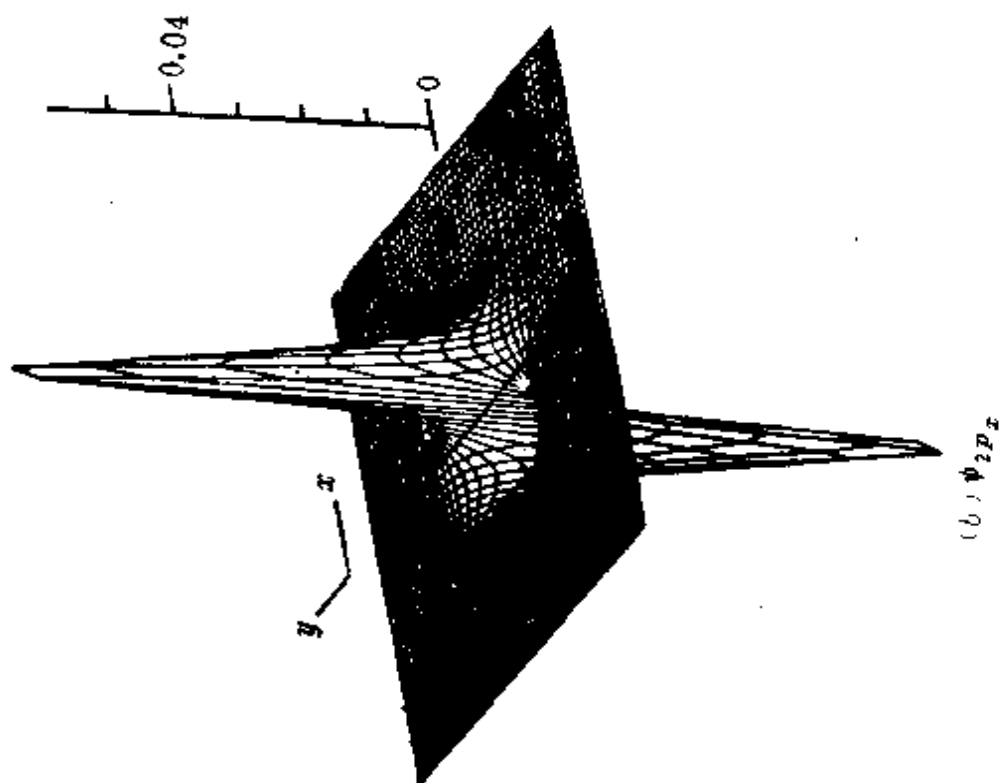
式中 $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2$ 为电子 i 的动能算符， $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ 为原子核对电子 i 的核吸引位能算符。由于这些算符都只和一个电子的坐标有关，故常称为一电子算符。第三个求和项是电子间总排斥能算符（因为在求和时 $e_i \sim e_j$ 和 $e_j \sim e_i$ 重复计算了 i 和 j 这对电子间的排斥能，所以除2。如在求和符号下标以 $i < j$ ，则可不必除2）。由于此项算符中的每一加和项都和两个电子的坐标有关，故常称之为两电子算符。但因

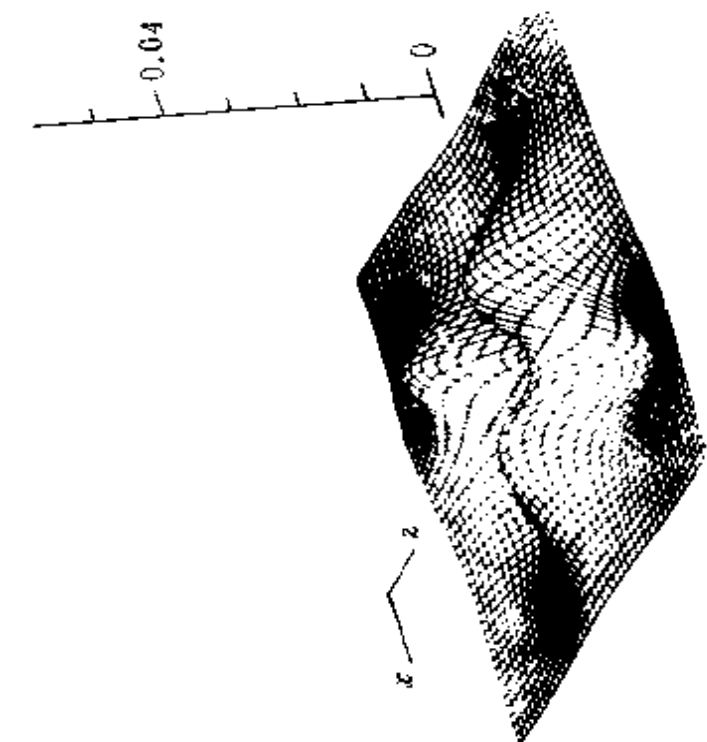
$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

其中两个电子 i 和 j 的坐标又不可能加以分离，这就给求解多电子原子的哈密顿算符的本征函数带来很大的困难。

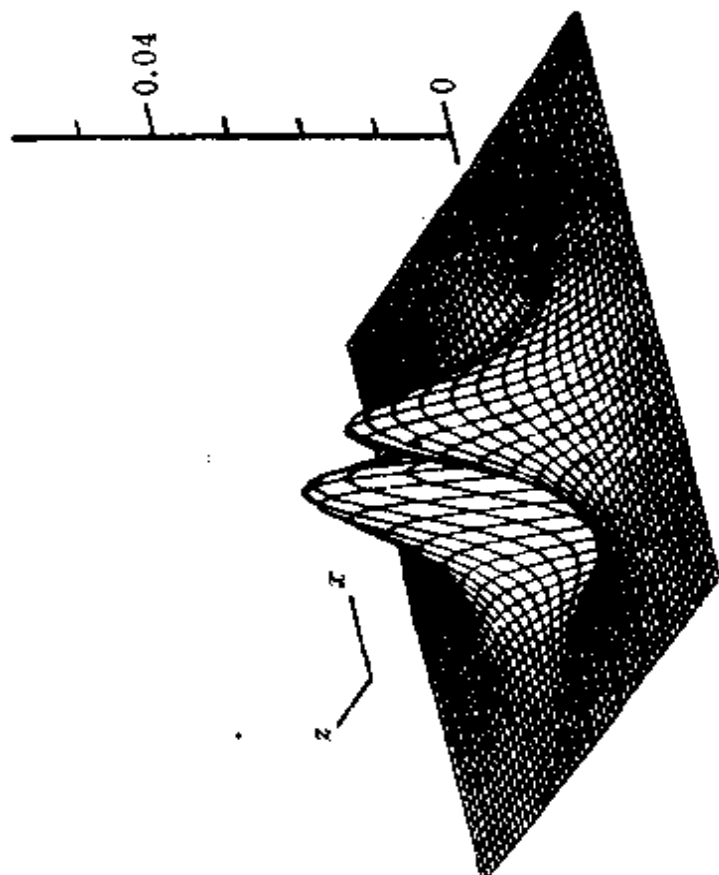
为要能够逐步克服这种困难，目前人们多半采用轨道近似方法（或称单电子近似和电子独立运动模型）来处理多电子体系——其中包括多电子原子或多原子分子。实践证明，这个方法已卓着成效，且能逐步加以改进使其逼近精确的结果。

轨道近似或单电子近似方法中最重要的假定是：认为每个电子都是在诸原子核（如果只有一个原子核，就是多电子原子的情况）的静电场及其它电子的有效平均场中“独立地”运动着。于





(d) $\psi_{3d_z^2}$



(c) $\psi_{3d_x^2}$

图 1-7.12 轨道立体示意图 图上各点相对于坐标面
(通过原子核)的高度表示波函数的代数值。

是，在该电子的势能函数中，其它电子的坐标都在对电子排斥能求平均的过程中被去除了，唯独只剩下各该电子自己的坐标作为变量。这样，在哈密顿算符中，既考虑了 $\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 的项，又同时在形式上把它变成和其它电子的相对位置无关。于是，体系中每个电子都在各自的某种等效平均势场中独立地运动着。所以，这种“独立”实际是表示其运动状态不受瞬时相互作用对平均作用偏差的影响。

限于本章要求，我们只讨论多电子原子的轨道近似模型。因为是原子体系，只是单中心，故电子 i 的总势能函数可认为是

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(\vec{r}_i)$$

式中 $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ 为核吸引位能项，不必作任何近似处理。 $U_i(\vec{r}_i)$ 就是电子 i 在其它电子的有效平均场中的势能函数。若把其它电子都看成按一定几率分布的“电子云”模型，则其它电子的“电子云”的静电场就是这有效平均场中的主要成分，其它重要成分将在轨道近似方法的发展中逐步得到考虑。

轨道近似方法最主要的价值在于，它使我们有可能暂先为每一个电子 i 定义一个单电子有效哈密顿算符 \hat{H}_i

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(\vec{r}_i) \quad (1-8.2)$$

然后，设法逐步近似地求解单电子薛定谔方程

$$\hat{H}_i \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1-8.3)$$

所得本征函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 便称之为原子轨道或原子轨函，而其对应的 E_i 称为轨道能。由于没有考虑自旋，故体系的总波函数 Ψ 就等于各单电子波函数 ψ_i 的乘积。即

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i \quad (1-8.4)$$

这是因为多个独立事件同时出现的几率等于各事件出现几率之积。如多电子原子中，第1个电子出现在 r_1 处，……同时第 i 个电子出现在 r_i 处的几率密度为

$$\Psi^*(r_1, \dots, r_i, \dots) \Psi(r_1, \dots, r_i, \dots) = |\Psi(r_1, \dots, r_i, \dots)|^2$$

而第 i 个电子出现在 r_i 处的几率密度为 $\psi_i^* \psi_i = |\psi_i|^2$ ，故 $|\Psi|^2 =$

$\prod |\psi_i|^2$ 。对(1-8.4)式进一步的改进参看§1-92中的(1-9.12)

式。

很明显，为要求解单电子薛定谔方程(1-8.3)式，需要知道 $U_i(\vec{r}_i)$ 的具体形式。为此，人们曾在轨道近似基础上再进一步用一些近似来加以处理。

1. 中心力场近似

在多电子原子的情况下最先被采用的是中心力场近似。它自20年代由玻尔采用的一种半经验方法开始，并把它与原子光谱和周期律紧紧地联系起来加以发展，取得了很重大的成就。以后，通过1928年哈特里(D. R. Hartree)提出定量的自洽场处理方法以及1930年考虑了自旋相关后形成的哈特里-福克(Hartree-Fock)法而逐渐完善^①。

中心力场模型主要认为其它电子所产生的有效平均场是一种球对称场，即在(1-8.2)式中 $U_i(\vec{r}_i)$ 函数只与 \vec{r}_i 的径向部分 r_i 有关，而与角度部分 θ_i, ϕ_i 无关，故 $U_i(\vec{r}_i)$ 可简写为 $U_i(r_i)$ 。也就是说，这种场与原子核的静电库仑场 $-\frac{Ze^2}{r_i}$ 同样有球对称性。此种

^① J. C. Slater 著，杨朝洪译，《原子结构的量子理论》第一卷，上海科技出版社，119页(1981年)。

近似方法的合理性在于：在很多情况下，一个原子的全部电子的电子云总体往往表现有球对称或很接近于球对称性（若有个别电子 j 处于非球对称的开壳层 p 、 d 、 f 轨道，则可对 $\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 在各个方向进行平均化，使成近似球对称)^①。故可认为由这些电子产生的有效平均场也应表现有球对称性或接近于球对称性。

引入这种假定后，单电子薛定谔方程(1-8.3)式可写为

$$\hat{H}_i \psi_i(\vec{r}_i) = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (1-8.5)$$

该式与类氢离子薛定谔方程的极坐标表达式(1-5.1b)相比只多了一个 $U_i(\vec{r}_i)$ 项，而在中心力场模型中它只与 r_i 有关，与 θ_i 、 ϕ_i 无关。由此可得结论，在方程(1-8.5)式的解中，其角度部分——即 $\Theta(\theta)$ 与 $\Phi(\phi)$ 的解应与类氢离子完全一样。于是，前面几节中关于角动量及角动量在 z 方向的分量、角量子数 l 、磁量子数 m 的讨论，对中心力场近似下的原子轨道完全可以适用，这就使问题大大简化了。所以直到现在，在很精确的计算中，中心力场近似仍被广泛地作为基本出发点之一。但是， $R(\vec{r}_i)$ 方程

$$\frac{1}{r_i^2} \frac{d}{dr_i} \left(r_i^2 \frac{dR}{dr_i} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r_i^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left[E_i + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - U_i(\vec{r}_i) \right] \right\} R = 0 \quad (1-8.6)$$

与类氢离子相应的方程(1-5.21)式相比，则有显著的不同，前者比后者多了一项 $-U_i(\vec{r}_i)$ 。

2. 半经验处理方法——屏蔽模型

这个 $U_i(\vec{r}_i)$ 项的形式虽未具体化，但它的存在无疑是部分

① 王国雄编，《原子轨道与分子轨道》，高等教育出版社，182页（1986）。

抵消了核吸引位能 $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ 的作用。因此，在中心力场模型基础上，人们又进一步假定

$$U_i(\vec{r}_i) = -\frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1-8.7)$$

其中 σ_i 称为电子 i 的屏蔽常数。它相当于抵消了 σ_i 个原子核正电荷的作用。这样，电子 i 就好像处在一个以原子核为中心的单中心平均有效势场。

$$V_i(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1-8.8)$$

中运动。式中 $Z - \sigma_i$ 称为有效核电荷。这时电子 i 所处的轨道能量 E_i 也和类氢离子的能量公式(1-7.2)式相似，只需将 Z 换成 $Z - \sigma_i$ ，即

$$E_i = -R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} = -13.6 \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1-8.9)$$

这就是斯莱脱公式。为了用这种方法计算轨道的能量，下面我们顺便介绍一下屏蔽常数 σ 的问题。 σ 的大小取决于屏蔽状况，电子 i 的屏蔽常数 σ_i 为原子中其它所有电子对它屏蔽作用之总和，可写成

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ji} \quad (1-8.10)$$

式中 σ_{ji} 代表电子 j 对电子 i 的屏蔽常数，所以电子 i 的屏蔽常数既和电子 i 所处状态有关，也和其它电子的数目和状态有关。屏蔽常数可由原子光谱实验数据总结得到。一般外层电子对内层电子的屏蔽作用较小，但因电子的波动性，使各轨道的径向分布发生相互渗透，外层电子的径向分布曲线在距核较近的周围空间也有一定的分布，因而对内层电子也有屏蔽作用，是不容忽视的。至于内层电子对外层的屏蔽作用当然是很大的， σ_{ji} 可达 $0.85 \sim$

1.00, 而同层电子间一般约0.2~0.45左右。

例如, 钾原子的电子层结构为(2,8,8,1), 最外层有1个s电子, 它受第一、二、三层电子的屏蔽作用, 其常数分别为(1.00, 1.00, 0.85) 故

$$\text{总的屏蔽常数 } \sigma_{4s} = 2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 0.85 = 16.8$$

$$\text{有效核电荷 } Z - \sigma_{4s} = 19 - 16.8 = 2.2$$

若 n 用修正过的有效主量子数 n' (当 $n=1,2,3,4,5,6$ 时, n' 分别取1,2,3,3.7,4.0,4.2,即为斯莱脱法)^①, $n'=3.7$ 时, 则最外层4s电子的能量

$$E_{4s} = -13.6 \left(\frac{2.2}{3.7} \right)^2 = -4.81 \text{ eV}$$

与实验求得的第一电离势4.34 eV 尚接近。徐光宪等曾建议另一套更好的屏蔽常数和有效主量子数用以计算有效核电荷等^②。克莱芒蒂 (E. Clementi) 等对此在量子化学“从头计算法”基础上又作了重要的发展^③, 有待作进一步探讨。

所以, 轨道的能量 E_l 不单取决于主量子数 n , 也取决于角量子数 l 。于是使得原先在类氢离子中, 象2s和2p那样的简并能级现在分开了。

由此可知, 在多电子原子中, 尽管存在着复杂的电子间相互作用, 但在轨道近似下采用中心力场模型(屏蔽模型是其中一种), 可以将其 N 个电子看作是在各单电子波函数所描述的“轨道”上运动, 这些轨道波函数的角度部分和氢原子是相同的, 只是含 r 部分不同, 而能量则除了与 n 有关外, 还与 l 有关, 亦与其它电子的电子云分布情况有关。

① a. 徐光宪,《物质结构》1959年版, 人教出版社107页;

b. 薛万川、蒋栋成, 广西师范学院学报2, 1(1979)。

② C. A. 柯耳逊著, 陆浩等译,《原子价》第二版p.45科学出版社(1986); 本章参考书目[14]。

3. 定量处理方法——自洽场模型

为要能逐步定量地计算 $U_i(\vec{r}_i)$ ，哈特里曾于1928年提出自洽场 (Self-Consistent Field, 可缩写为 SCF) 模型。这个模型的主要特点是：认为其它各电子的有效平均场主要就是其“电子云”的静电势，而完全忽略瞬时相互作用对其偏离所产生的影响（当时也还没有条件去考虑这种因素）。这种“静电势”是按其它电子（例如标号为 j ）出现于空间所有可能位置而进行的统计平均，故而 j 对 i 电子间的平均排斥能就只是 i 坐标的函数（图1-8.1）。

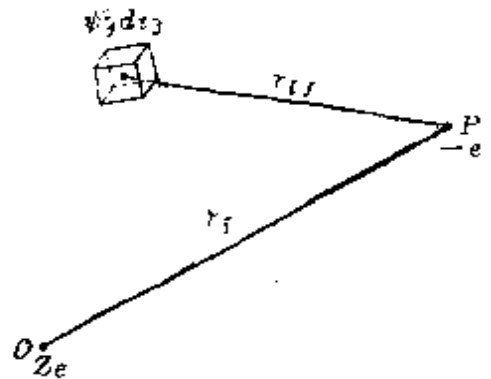


图 1-8.1 计算 $\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)$ 对 j 平均示意图

今假定 N 个电子的单电子波函数分别为 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots, \psi_N$ ，它们都是归一化的，则第 j 个电子的“电子云”密度可以用表达其运动状态的单电子波函数的平方 $|\psi_j(\vec{r}_j)|^2$ 来表示。电子 j 按这种几率密度弥散在空间，故它分布在体积元 $d\tau_j$ 中电荷的大小即为 $e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j$ 。这些电荷对电子 i 的势能就是 $\frac{e \cdot e |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ ，对整个空间积分，便得电子 j 与电子 i 的统计平均排斥能为

$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} = \int \frac{e^2 \psi_j^2(\vec{r}_j) d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1-8.11)$$

于是得到电子 i 在其它所有 $(N-1)$ 个电子的统计平均场中的势能函数即为对 j 求和

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{e^2 \psi_j^2(\vec{r}_j) d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

式中 $j \neq i$ 。故而单电子薛定谔方程(1-8.3)式可写成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 \psi_j^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (1-8.12)$$

这就是原子的哈特里方程。然而，当我们企图要解这个方程时，又遇到了困难。因为要解得 ψ_i ，必须先算出平均电子排斥能 (1-8.11) 式，而要算出这能量，就只有当知道单电子波函数 ψ_i 才行。事实上，从 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots$ ，一直到 ψ_N 我们哪一个电子的状态都不知道。这就意味着在解方程之前必先知道方程的解。为此哈特里又提出：先假定一组 N 个函数 $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_i^{(0)}, \dots, \psi_N^{(0)}$ 作为 N 个电子的零级近似波函数，然后解 N 个具有 (1-8.12) 式形式的单电子方程组，得到一组 N 个新的波函数，作为一级近似波函数 $\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(1)}, \dots, \psi_i^{(1)}, \dots, \psi_j^{(1)}, \dots, \psi_N^{(1)}$ (在求电子 2 的一级近似时，用电子 1 的一级近似波函数和其它电子的零级近似波函数)。可以想像，它比零级波函数要更接近于体系的真实情况，然后再用这组一级近似波函数代入上述单电子方程组，就可解得一组更新的、作为二级近似波函数，……，如此重复下去，直到在一次循环中，解得的单电子波函数，对应的轨道能量，或其总能量与上一级所用的波函数，对应的轨道能，或总能量在允许误差范围内很好吻合为止。这叫做迭代。这时终结函数组就提供了关于方程的一组自治解。

这种求解过程称为自治场法 (SCF 法)。在哈特里自治场法中没有考虑电子自旋，故这时得到体系的总波函数 $\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i$ ，最后所得 E_i 即轨道能。

但是，请大家务必注意，总能量 E 却不等于全部轨道能 E_i 之总和。因为第 i 电子所处轨道 ψ_i 的能量

$$E_i = \text{电子 } i \text{ 的动能} + \text{电子 } i \text{ 受核吸引的位能} \\ + \text{电子 } i \text{ 和其它电子的平均排斥能}$$

而电子 i 和电子 j 的排斥能就是电子 j 和电子 i 的排斥能，故全部轨道能之总和

$$\sum_{i=1}^N E_i = \text{全部电子的动能} + \text{全部电子的核吸引能}$$

+ 2 倍全部电子间的平均排斥能

即在考虑电子 j 和 i 的排斥能时重复计算了一次。所以含 N 个电子的原子总能量

$$\begin{aligned} E &= \sum_i E_i - \text{全部电子之间的平均排斥能} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \text{对 } i, j \text{ 平均} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum \iint \frac{\psi_i^2 e^2 \psi_j^2 d\tau_i d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &= \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum J_{ij} \end{aligned} \quad (1-8.13)$$

式中

$$J_{ij} = \iint \frac{\psi_i^2 e^2 \psi_j^2 d\tau_i d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1-8.14)$$

称为库仑积分。在哈特里自洽场法中，其它电子的统计平均场只考虑了电子云的静电势，故仍很不完备，但已与实际光谱现象能近似地相符。

§ 1-9 电子自旋

在多电子原子的结构中，除了考虑电子间静电相互作用外，另一个重要问题就是电子的自旋。

1. 电子自旋问题的提出

前面在讨论氢原子和类氢离子的结构时，用三个量子数 n 、 l 、 m 来描述核外一个电子的运动状态，可以求得其能量、轨道角动量、磁矩以及后二者在磁场方向的分量，并得到与实验符合得相当好的结论。然而，进一步研究却发现了一些难以解释的现象。例如，氢原子中电子由 $1s \rightarrow 2p$ 的跃迁，在高分辨率的光谱仪中，得到的不是一条，而是两条靠得很近的谱线。钠光谱的黄线 (D 线) 也分裂为两条波长只相差 0.6nm 的谱线，波长分别为 589.0nm 和 589.6nm 。我们知道，谱线的波长 (或频率) 是由电子跃迁的始态和终态的能级所决定。钠光谱的黄线是价电子从 $3p$ 跳回到 $3s$ 态产生的。现在既然发生了谱线的分裂，那一定是始态或终态本身存在着能级的差异。如果只考虑核和其他电子对价电子的库仑作用，则在没有外磁场的情况下，量子数 n 、 l 已完全可以确定电子绕核运动的状态和能级，故这种双线的 光谱精细结构 不可能是因“轨道”运动状态的不同所引起，电子一定还有其它运动。

1925年荷兰物理学家乌仑贝克 (G. Uhlenbeck) 和哥希密特 (S. Goudsmit) 提出电子具有不依赖于轨道运动的、固有的磁矩的假说。这就是说，即使对于处在 s 态电子 ($l = 0$)，它的轨道角动量为零，但仍有这个内在的固有磁矩。如果我们把这个磁矩看成由电子固有的角动量形成的，那末就能象处理轨道角动量那样来处理这个固有的角动量，他们把这个内在的固有角动量形象化地用电子的“自旋”运动来描述。

既然电子自旋伴随有自旋磁矩，则当电子的轨道运动角动量不为零时 (如 p 、 d 态等)，自旋磁矩就会与轨道运动所产生的磁场发生相互作用：它可能顺着轨道运动产生的磁场取向，也可能逆着这磁场而取向，但是碱金属光谱是能级二重分裂的双线结构，于是可推测只有这两种取向，而无第三种。

电子自旋的存在和当时许多实验的结论是一致的。其中最直接的是在这以前，1921年，斯特恩 (O. Stern) 和盖拉赫 (W.

(Gerlach) 实验 (如图1-9.1)。

这实验的结果用上述自旋量子化的观点便可解释清楚。当他们将碱金属原子束经过一个不均匀磁场射到一个屏幕上时，发现射线束将分裂为两束向不同方向偏转。因为碱金属原子在s价轨道上有一个单电子，它的轨道磁矩等于零，故其固有自旋角动量就成为原子磁矩的主要贡献者，所有其它电子分占在各个其它的轨道上，它们的轨道和自旋磁矩都互相抵消了，而原子核的磁矩均为电子磁矩的几千分之一，完全可以忽略。所以在这实验中，由于不均匀磁场的存在而使碱金属原子束发生分裂，这个碱金属所表现的磁矩，只能是电子自旋产生的。而且，原子束一分为二，说明自旋磁矩只可能有两个取向——或顺着磁场方向，或逆于磁场方向，这也和谱线的两重线结构相一致。

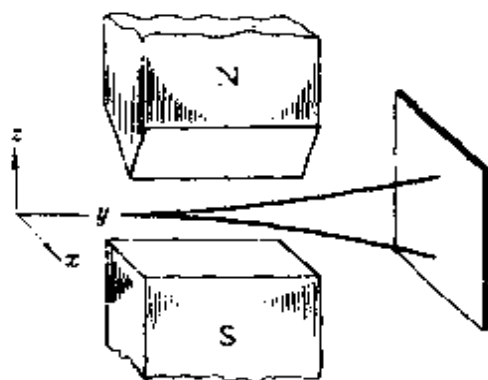


图 1-9.1 斯特恩-盖拉赫实验

2. 自旋波函数和自旋-轨道

既然电子存在着自旋运动，那么我们应该如何全面地描述电子的运动呢？单电子波函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 只描述了电子 i 的质心在空间的运动状态，而没有考虑到电子的自旋。所以，对电子运动状态更完整的描述除了考虑空间坐标外，还应包括自旋的某个坐标 μ 。于是电子的定态波函数应写为 $\Psi(x, y, z, \mu)$ 。

假定电子的自旋运动和其轨道运动都彼此独立，即电子的自旋角动量（或磁矩）和轨道角动量（或磁矩）间的相互作用可以忽略不计，于是描述轨道运动的变量可以和自旋变量分开，电子的完全波函数就可表达为只与空间坐标有关的轨道波函数 ψ 和只与自旋坐标有关的自旋波函数 η 的乘积，称为自旋-轨道。即

$$\Psi(x, y, z, \mu) = \psi(x, y, z) \cdot \eta(\mu) \quad (1-9.1)$$

由此可知，原先的每一个轨道 ψ ，现在必须代之以一个自旋-轨道 $\psi\eta$ 。那么，电子的自旋波函数又该怎样来求呢？显然它不能从解薛定谔方程求得，因为薛定谔方程并不包含自旋。人们曾把电子的自旋描绘得象纺锤自转一样，这固然很形象化，但是进一步理论分析表明：不能在这个模型基础上用经典力学来描述自旋的本质。根据电子轨道运动动量矩的量子化特性（参看§ 1-6）可类比推测自旋运动所可能具有的性质。例如，对应于轨道角动量平方算符 M^2 满足本征方程

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

与之类比可推知相应的自旋角动量平方算符 M_s^2 应有

$$\hat{M}_s^2 \eta = s(s+1)\hbar^2 \cdot \eta \quad (1-9.2)$$

式中 s 为自旋量子数。所以自旋波函数 η 也和 ψ 的地位类似，为 M_s^2 的本征函数。相应的轨道角动量和自旋角动量的数值为

$$\begin{aligned} |\vec{M}| &= \sqrt{l(l+1)} \hbar \\ |\vec{M}_s| &= \sqrt{s(s+1)} \hbar \end{aligned} \quad (1-9.3)$$

同样，相应于轨道角动量在 z 方向的分量算符 M_z ，可推知应有自旋角动量在 z 方向的分量算符 M_{sz} 。已知 M_z 算符满足本征方程

$$\hat{M}_z \psi = m \hbar \psi$$

与之类比可得

$$\hat{M}_{sz} \eta = m_s \hbar \eta \quad (1-9.4)$$

式中 m 为磁量子数， m_s 为自旋磁量子数。自旋波函数 η 也是 M_{sz} 的本征函数。相应的轨道角动量在 z 方向的分量和自旋角动量在 z 方向分量的数值为

$$M_z = m \hbar ; M_{sz} = m_s \hbar \quad (1-9.5)$$

正如 m 的取值可以为 $m = l, l-1, \dots, -l+1, -l$ 共 $2l+1$ 个可能值一样，自旋磁量子数 m_s 取值也可为 $m_s = s, s-1, \dots, -s+1, -s$ 共 $2s+1$ 个可能值。但由光谱和原子束等实验事实知道，一



个电子的自旋角动量在磁场(z方向)方向分量的取值只有两个可能值(如图1-9.2所示),故 $2s+1=2$,于是:
有

$$s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \text{ 及 } -\frac{1}{2}$$

(1-9.6)

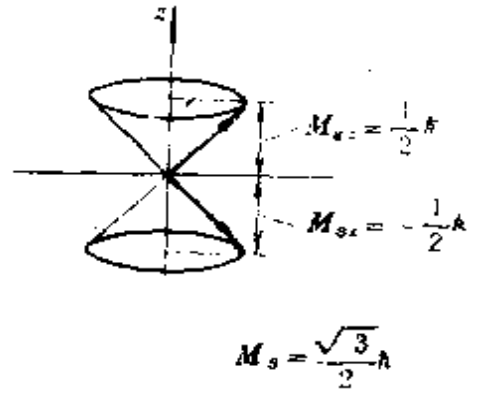


图 1-9.2 自旋角动量的空间量子化

对应于 $m_s = \frac{1}{2}$ 时的自旋波函数,自旋

状态为 α ,它在z方向的角动量分量为 $\frac{1}{2}\hbar$,我们不妨说它是逆时针自旋的,用“ \uparrow ”表示;对应于 $m_s = -\frac{1}{2}$ 时的自旋波函数为电

子的另一种自旋状态 β ,它在z方向角动量分量的值为 $-\frac{1}{2}\hbar$,我们说它是顺时针自旋,并用“ \downarrow ”来表示。当两个电子处于不同自旋状态时叫做自旋反平行,可用 $\uparrow\downarrow$ 或 $\downarrow\uparrow$ 表示,反之当两电子处于自旋相同时叫做自旋平行,用符号 $\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow$ 表示之。

和轨道波函数具有正交归一性

$$\left. \begin{array}{l} u = \frac{1}{2}, \alpha(u) = 1 \\ u \neq \frac{1}{2}, \alpha(u) = 0 \end{array} \right\} \int \psi_i \psi_j d\tau = \delta_{ij} \begin{cases} = 0 & (i \neq j) \\ = 1 & (i = j) \end{cases}$$

一样,自旋波函数 $\alpha(\mu)$ 和 $\beta(\mu)$ 也满足正交归一化要求,并可取自旋磁量子数 m_s 作为自旋本征函数 α 和 β 所依赖的变量。由于 m_s 只能取两个分裂值,故可用加和号 Σ 代替积分号

$$\left. \begin{array}{l} u = -\frac{1}{2}, \beta(u) = 1 \\ u \neq -\frac{1}{2}, \beta(u) = 0 \end{array} \right\} \int \alpha^*(\mu) \alpha(\mu) d\mu = \sum_{m_s = \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s) \alpha(m_s) = 1$$

$1 \times 1 + 0 \times 0 = 1$

$$\left. \begin{aligned} \int \beta^*(\mu) \beta(\mu) d\mu &= \sum_{m_s = \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \beta^*(m_s) \beta(m_s) = 1 \\ \int \alpha^*(\mu) \beta(\mu) d\mu &= \sum_{m_s = \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-9.7)$$

3. 全同粒子和保里 (W. Pauli) 不相容原理

现在我们已经知道, 要描述原子中全部电子的运动状态, 需要同时有四个量子数: n 、 l 、 m 、 m_s 。或者说, 描述电子运动状态的完全波函数除了包括空间坐标 (x, y, z) 外, 还应包括自旋坐标 μ , 对一个具有 N 个电子的体系来说, 其完全波函数应为

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi(x_1, y_1, z_1, \mu_1, \dots, x_i, y_i, z_i, \mu_i, \\ &\quad \dots, x_N, y_N, z_N, \mu_N) \\ &= \Psi(1, \dots, i, \dots, N) \end{aligned} \quad (1-9.8)$$

为了简单起见, 式中将电子 i 的全部坐标只用“ i ”来标记。然而, 进一步考察一下, 对 N 个电子的体系来说, 将其中某个电子定为 1 号, 另一电子定为 2 号是做不到的。因为电子是作为固有性质 (诸如电子的静止质量、电荷、自旋等不因运动情况而改变的性质) 完全相同的全同粒子存在于原子、分子中。由于它兼具

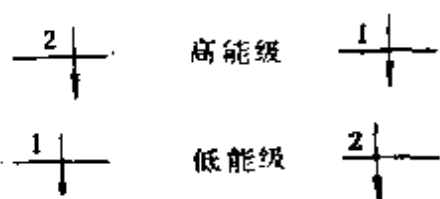


图 1-9.3 交换两个全同粒子的位置, 并不引起体系状态的改变

波动性, 所以我们无法“跟踪”两个电子的各自运动, 因而也就不能辨认它们。对于这种全同粒子组成的体系, 交换其中任意两个粒子, 是不会引起体系状态改变的。例如, 两个电子:

一个处于低能级, 另一个处于高能级, 两者自旋都朝下 (如图 1-9.3)。今交换这两个电子, 若从经典观点来看, 电子 1 原在低能级, 现在变成高能级了, 而电子 2 原在 高能级, 却变到低能级了。但从量子

力学观点看来，两种情况都有一个电子在低能级，另一个电子在
高能级，自旋都朝下，体系总状态并不起变化。

那么，体系的完全波函数应当具有怎样的形式，才能反映全
同粒子体系的这种特性呢？

现定义一个置换算符 \hat{P}_{12} ，它的作用是将 1，2 两个粒子交
换一个位置，于是有

$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\dots,N)=\Psi(2,1,\dots,N) \quad (1-9.9)$$

如果再作用一次

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\dots,N)=\Psi(1,2,\dots,N)$$

可见 \hat{P}_{12}^2 的本征值应等于 1，这要求 \hat{P}_{12} 的本征值为 ± 1 ，所
以可以写出

$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\dots,N)=\Psi(1,2,\dots,N)$$

及

$$\hat{P}_{12}\Psi(1,2,\dots,N)=-\Psi(1,2,\dots,N)$$

将 (1-9.9) 式代入，就有

$$\Psi(1,2,\dots,N)=\pm\Psi(2,1,\dots,N) \quad (1-9.10)$$

这就是说，交换两粒子，波函数或是不变，或变为负号。前者称为对称波函数，后者称为反对称波函数。保里在总结了大量实验结果后指出：对于半奇整数自旋的粒子（象电子、质子、中子等自旋量子数为 1/2 的粒子），所有合适的波函数必须对任何两个全同粒子的坐标交换是反对称的。于是在 (1-9.10) 式中，处于同一轨道（即空间坐标完全相同）上的两个电子，其自旋磁量子数 m_s 的符号必须相反，即自旋应取反平行。否则，由于两个电子的轨道波函数及自旋波函数全同，交换它们的坐标不可能引起全波函数 $\Psi(1,2,\dots,N)$ 的变化，故应有 $\Psi(1,2,3,\dots,N)=\Psi(2,1,3,\dots,N)$ ，但这时又要满足反对称性的要求， $\Psi(1,2,3,\dots,N)=-\Psi(2,1,3,\dots,N)$ ，故 Ψ 只能为零。

所以保里原理又可表达为：同一原子中，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 、 m_s 。或者说，在每一个原子轨道中，只能容纳两个电子，且自旋必须相反。

对于整数自旋的粒子（如光子的自旋为 1），则要求波函数对任何两个粒子的坐标交换应是对称的。

既然，对于电子这样的粒子，交换任两个全同粒子的坐标，波函数应为反对称，因此我们必须寻求新的完全波函数形式来满足保里原理的要求。用哈特里自洽场法所得多电子体系的波函数为各单电子波函数的乘积，即

$$\Psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \cdots \psi_N(N)$$

式中下指标是轨道标号，括号内数字则为电子的空间坐标。当我们考虑了自旋运动，但又忽略轨道和自旋的相互作用，则根据 (1-9.1) 式，可将单电子完全波函数写成轨道波函数 ψ 和自旋波函数 η 的乘积，即表达为一个自旋-轨道。于是上式应写成各单电子自旋-轨道的乘积。

$$\Psi = \psi_1(1) \eta_1(1) \psi_2(2) \eta_2(2) \cdots \psi_N(N) \eta_N(N) \quad (1-9.11)$$

其中 η 括号内的数字代表某号电子的自旋坐标。然而，当交换两个电子位置时，上式并不满足反对称要求，但却可得到一个新的乘积为

$$\Psi = \psi_1(2) \eta_1(2) \psi_2(1) \eta_2(1) \cdots \psi_N(N) \eta_N(N)$$

这样的乘积共有 $N!$ 个。如果将这 $N!$ 个乘积在考虑反对称性要求下组成一个线性组合，则将符合保里原理对完全波函数的要求。这就是斯莱脱行列式

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \eta_1(1) & \psi_1(2) \eta_1(2) \cdots \psi_1(N) \eta_1(N) \\ \psi_2(1) \eta_2(1) & \psi_2(2) \eta_2(2) \cdots \psi_2(N) \eta_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) \eta_N(1) & \psi_N(2) \eta_N(2) \cdots \psi_N(N) \eta_N(N) \end{vmatrix} \quad (1-9.12)$$

式中 $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 为归一化系数。斯莱脱行列式表明：每一行中所有元素

有同样的自旋-轨道，而在同一列中所有元素都为同一个电子。

我们不能说体系中哪一个个别电子处于哪一个单电子态上，只能说

整个 N -电子体系的状态为 Ψ 。根据这个形式，当交换任何两个电

子的全部坐标时，相当于行列式的两列对调，故行列式变号，使

Ψ 满足反对称要求。另外，若两个电子同属一个轨道（即 ψ_i 和 ψ_j ，

相同），且自旋方向相同（ η_i 和 η_j 也相同），则相当于行列式的两

行相同，于是行列式的值为零。由此可知，多电子体系中不能存在

有两个电子——它们有完全相同的四个量子数，其实只是全同

粒子体系反对称性要求的一个推论。

例如，锂原子的基态。如果我们试想把它的三个电子都放在 $1s$ 轨道上（即 $n_1 = n_2 = n_3 = 1, l_1 = l_2 = l_3 = 0, m_1 = m_2 = m_3 = 0$ ）

则三个电子的第四个量子数 m_s 必须都不同，这样才能满足保里原

理。然而 m_s 只可能取 $\pm \frac{1}{2}$ ，分别对应于 α 态和 β 态自旋。对于

$\uparrow\uparrow\uparrow$ 这种电子组态，斯莱脱行列式应为

$$(1/6)^{1/2} \begin{vmatrix} 1s \alpha(1) & 1s \alpha(2) & 1s \alpha(3) \\ 1s \alpha(1) & 1s \alpha(2) & 1s \alpha(3) \\ 1s \alpha(1) & 1s \alpha(2) & 1s \alpha(3) \end{vmatrix}$$

其它可能的组态还有三种： $\uparrow\downarrow\downarrow$ ， $\uparrow\uparrow\downarrow$ ， $\downarrow\downarrow\downarrow$ 。但是能够构成的

这四个行列式波函数其值均为零。所以要想得到满足保里原理

的反对称波函数，至少要有有一个电子安排到能量较高的轨道，例

如 $2s$ ，自旋可以为 α 也可以为 β ，于是相应的斯莱脱行列式应

为

$$\Psi_{L_i}(1,2,3) = \sqrt{1/6} \begin{vmatrix} 1s \alpha(1) & 1s \alpha(2) & 1s \alpha(3) \\ 1s \beta(1) & 1s \beta(2) & 1s \beta(3) \\ 2s \alpha(1) & 2s \alpha(2) & 2s \alpha(3) \end{vmatrix}$$

及

$$\Psi_{L_1}(1,2,3) = \sqrt{1/6} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) & 1s\alpha(3) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) & 1s\beta(3) \\ 2s\beta(1) & 2s\beta(2) & 2s\beta(3) \end{vmatrix}$$

4. 自旋相关效应

因此，当进一步考虑电子的自旋后，体系的状态不能简单地用单电子波函数的乘积，而应该用斯莱脱行列式来描述。根据保里不相容原理，自旋相同的两个电子位于空间同一位置的几率为零。也就是说，对于每一个电子的近邻可认为有一个“空穴”存在。在这个空穴中和此电子自旋方向相同的电子进来的机会是很少的。常称这个空穴为费米空穴(Fermi Hole)。这就意味着实际存在的电子间相互作用能没有象前面哈特里自治场法中由库仑积分 J_{ij} 计算的那样大，而应该扣除由费米空穴引起的一部分，扣除的方法是从 J_{ij} 中减去交换积分 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 。通常称之为自旋相关效应。考虑了自旋相关效应后的自治场法叫做哈特里-福克自治场法。

根据多电子体系波函数反对称化的要求，可以推导出 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 与 J_{ij} 之间的关系。现以He原子激发态 $(1s)^1(2s)^1$ 为例说明之：这里每个电子都有可能取自旋态 α 或 β ，但有交换积分 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 的只有来自两个电子都是自旋 α 或自旋 β 的状态。如都为 $\uparrow\uparrow$ ，则体系波函数应为

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

故电子间相互作用能为

$$\begin{aligned} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) &= \int \Psi(1,2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Psi(1,2) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \iint \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{2s}(1)\alpha(1) & \psi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2 d\mu_1 d\mu_2$$

式中 μ_1 和 μ_2 为自旋变量。由于自旋波函数满足正交归一，故可先积分之，剩下空间部分。将行列式展开之，即得

$$\begin{aligned} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\right) &= \iint \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{2s}(2)\psi_{2s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad - \iint \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned} J_{12} &= e^2 \iint \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{2s}(2)\psi_{2s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= e^2 \iint \psi_{2s}(1)\psi_{2s}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{1s}(2)\psi_{1s}(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned}$$

称为库仑积分，而

$$K_{12} = e^2 \iint \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(1) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

称为交换积分，相当于 J_{12} 中有两个单电子波函数内的电子交换了位置。

一般地，库仑积分 J_{ij} 应写成为

$$J_{ij} = e^2 \iint \frac{\psi_j^*(n)\psi_j(n)\psi_i^*(m)\psi_i(m)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_m d\tau_n \quad (1-9.13)$$

式中 m 、 n 是电子的标号， i 、 j 表示轨道的标号，由于电子不可分辨性，故 m 、 n 可代表任意两个电子，只要 $m \neq n$ 即可。这里之所以用四个 ψ 的乘积可理解为： $\psi_j^*(n)\psi_j(n)$ 代表了第 n 号电子弥散在 ψ_j 轨道空间的几率密度，乘上 $d\tau_n$ 及 e 后就变成按此几率分布、存在于微体积 $d\tau_n$ 中的电荷大小，同样 m 号电子也如此。因而它们相距 r_{mn} 时的排斥能就应由 (1-9.13) 式表示。由此可

得出 $K_{ij}^{(1)}$ 的一般表达式

$$K_{ij}^{(1)} = e^2 \iint \frac{\psi_j^*(n) \psi_i(n) \psi_i^*(m) \psi_j(m)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_m d\tau_n \quad (1-9.14)$$

$K_{ij}^{(1)}$ 由 J_{ij} 中交换自旋方向相同的 m 号电子与 n 号电子的一个轨道，故名交换积分。这是保里原理的要求。其实际效应可用费米孔加以模拟。

这就使人们对多电子原子中所谓的“其它电子的统计平均场”的认识得到了一次突破性的进展：即这种统计平均场不仅是“电子云”的静电场，还应考虑自旋相关效应，而后者正是根据电子的等同性及保里原理的要求所推得的重要成果。故在这种统计平均场中，占用 i 号自旋-轨道上一个电子的势能函数应满足

$$V_i(\vec{r}_m) \psi_i(\vec{r}_m) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} \psi_i(\vec{r}_m) + \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{e^2 \psi_j^*(\vec{r}_n) \psi_j(\vec{r}_n)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_n \right] \psi_i(\vec{r}_m) - \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{e^2 \psi_j^*(\vec{r}_n) \psi_i(\vec{r}_n)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_n \right] \psi_j(\vec{r}_m)$$

由此可见，平均位能实际上就包括核吸引能 $E_{核吸引}$ 、库仑能 J_{ij} 及交换能 $K_{ij}^{(1)}$

$$\begin{aligned} \overline{V_i(\vec{r}_m)} &= \int \psi_i(\vec{r}_m) V_i(\vec{r}_m) \psi_i(\vec{r}_m) d\tau_m \\ &= E_{核吸引} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}^{(1)}) \end{aligned}$$

故单电子薛定谔方程 (1-8.12) 式可改写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_m^2 - \frac{Ze^2}{r_m} + \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{e^2 \psi_j^*(\vec{r}_n) \psi_j(\vec{r}_n)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_n \right] \right) \psi_i(\vec{r}_m) - \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{e^2 \psi_j^*(\vec{r}_n) \psi_i(\vec{r}_n)}{4\pi\epsilon_0 r_{mn}} d\tau_n \right] \psi_j(\vec{r}_m) = E_i \psi_i(\vec{r}_m)$$

这样，轨道能可表达为

$$E_i = E_{\text{动}i} + E_{\text{核吸引}i} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}^{\uparrow\uparrow}) \quad (1-9.15)$$

而原子总能量即为

$$E_{\text{总}} = \sum_i E_i - \sum_{i < j} \sum (J_{ij} - K_{ij}^{\uparrow\uparrow}) \quad (1-9.16)$$

或

$$E_{\text{总}} = \sum_i E_{\text{动}i} + \sum_i E_{\text{核吸引}i} + \sum_{i < j} \sum (J_{ij} - K_{ij}^{\uparrow\uparrow}) \quad (1-9.17)$$

在这些式子中允许 $i = j$ ，因为 $J_{ii} \equiv K_{ii}^{\uparrow\uparrow}$ 。

以上这些式子又表示，自旋相关效应只存在于自旋相同的各对自旋-轨道中电子之间。 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 右上角“ $\uparrow\uparrow$ ”即表示 i ， j 自旋-轨道的自旋波函数都同为 α 或同为 β 。因此，在一个分子或原子中，如果有几个能量相同的自旋-轨道可供选择，则电子应优先占用其中自旋相同的诸自旋-轨道，使得自旋相同的电子对的总数（或 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 的值）尽可能地多。这样，按(1-9.17)式可使体系总能量尽可能地低。这就是洪特规则的实质（参看 §1-10 及 §1-11）。这时，电子势必占用不同的空间轨道。若与电子两两配对（取相反自旋）地分布于同一空间轨道的情况相比，由于在前一情况中电子平均距离较大，故 J_{ij} 较小。这也使体系总能量降低。

例如对自由碳原子而言，当电子优先填满能量较低的 $1s$ 及 $2s$ 轨道以后，剩下两个电子应如何排布在能量相同的三个 $2p$ 轨道呢？根据(1-9.17)式这两个电子应分占 $2p_x \alpha$ 及 $2p_y \alpha$ 自旋-轨道或其它一对自旋相同但空间轨道不同的自旋-轨道。这样可使体系有四个 α 电子、两个 β 电子（参见表1-9.1）。自旋相同的电子对的数目共有 7 对（即 $\frac{4 \times 3}{2} + \frac{2 \times 1}{2} = 7$ ）。但如这两个电子取自旋相反但空间轨道相同的状态，即完全“配对”的状态，这时体系共有

表 1-9.1 自由碳原子的各自旋-轨道的能量及各种分量 (单位: 哈特里)

| | $1s\alpha$ | $1s\beta$ | $2s\alpha$ | $2s\beta$ | $2p_x\alpha$ | $2p_x\beta$ | 累计 |
|--|------------|-----------|------------|-----------|--------------|-------------|--------------------|
| 轨道能量 E_i | -11.22907 | -11.19391 | -0.82209 | -0.58681 | -0.42023 | -0.42023 | -24.67234 |
| 核吸引位能 $E_{核吸引}$ | -34.04403 | -34.04403 | -5.10975 | -5.10975 | -4.67538 | -4.67538 | -87.65832 |
| 动能 $E_{动}$ | 16.19881 | 16.19881 | 1.28850 | 1.28850 | 1.23446 | 1.23446 | 37.44354 |
| 库仑斥力位能 $\sum_i J_{ii}$ | 10.23685 | 10.23685 | 3.83773 | 3.83773 | 3.77058 | 3.77058 | 17.84516 (经折半后) |
| 交换能 $-\sum_i K_{ii}$ | -3.62070 | -3.58554 | -0.83857 | -0.60329 | -0.74989 | -0.74989 | -5.07394 (经折半后) |
| <p>① 本数据由“从头计算”而得(采用LEMAO-3G基函数集合, 参见J.A. Pople et al., <i>J. Chem. Phys.</i>, 52, 5001 (1970) 潘道昭、钮泽富、刘珊林; 华东师范大学学报1981年第四期)。</p> <p>② 哈特里为能量的原子单位名称 $1 \text{ 哈特里} = 27.21165 \text{ eV}$ $= 627.15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 2625.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> | | | | | | | |
| <p>原子总能量 $E_{总} = \sum_i E_i - \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij})$</p> <p>$E_{总} = \sum_i E_{核吸引} + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij})$</p> | | | | | | | |
| <p>维里系数 $= \frac{ E_{总} }{E_{动}} = \frac{ V + \overline{E_{动}} }{E_{动}}$</p> <p>1.00000</p> | | | | | | | |

3 个 α 电子及 3 个 β 电子，自旋相同的电子对的数目为 $\frac{3 \times 2}{2} + \frac{3 \times 2}{2} = 6$ 对。故前一情况获得交换能 K_{ij} 的补偿要比后一情况来得多，所以前者的总能量较低。

因此说，电子间并无“配对”地共处于同一空间轨道的倾向，却总有“自旋平行”地分居在各能量相等的等价轨道中的“愿望”。在很多的原子及分子中，电子的“配对”与否是能量最低原理的要求。这对正确理解共价键的本质颇为重要。

应该指出，“交换”并不是一种真实的物理过程，“费米空穴”的存在才是出现交换能的真正原因。

此外，哈特里-福克自洽场法虽考虑了自旋相关效应，却没有考虑电子瞬时相互作用。实际上，由于电子库仑相互作用，并不是彼此完全独立地运动着。每个电子所到之处，由于电子间的库仑排斥作用使其他所有自旋取向的电子在该电子的紧邻处出现的机率有一定程度的减小，以降低这些电子靠近的几率。电子间存在的这种相互作用制约着电子的瞬时运动位置，故而称为电子的瞬时相关性（简称库仑相关）或电子动态相关效应。在一般计算中，由于没有考虑库仑相关，故哈特里-福克法还过高地估计体系的能量，这是有待于进一步改进的。目前已经有了组态相互作用（Configuration Interaction，简称CI）等方法来处理这种电子库仑相关效应。

§ 1-10 原子整体的状态与原子光谱项

前面主要讨论了用 n, l, m, m_s 这四个量子数来表达原子中个别电子的运动状态。那么，原子整体的状态将用怎样的量子数来描述呢？

原子整体的状态，当然取决于核外所有电子的轨道和自旋状态。然而，由于原子中各电子间存在着相当复杂的作用，不但波函数要满足反对称性要求，就是轨道运动和自旋运动所产生的磁矩之间也存在着相互作用。所以原子状态又不是所有电子状态的简单加和。

例如，对碳原子基态来说，它的电子层结构为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ ，象这种各电子的 n 、 l 都是确定值的排布，就称为原子的一种组态 (Configuration)，碳原子的基态又简称 p^2 组态。其中 $1s$ 和 $2s$ 轨道都分别填有两个电子，构成了闭壳层，而对 $2p$ 轨道上的两个电子来说，其中每一个电子的状态就有六种可能性 ($m = 0, \pm 1; m_s = \pm \frac{1}{2}$)，所以组成 p^2 组态的微观状态数就可能有 $\frac{6 \times 5}{2} =$

15种之多。在这些微观状态原子能量、角动量等物理量以及其中电子间静电相互作用、轨道和自旋相互作用、以及在外磁场存在下原子所表现的性质等具有怎样的规律性呢？原子光谱从实验的角度研究了这些问题。

从实验的观察发现问题，进行理论分析，再回到实践中得到检验并指导进一步实践，这一直是物质结构研究的主要方法。

本节将从原子内电子间不同的相互作用方式来讨论相应的原子光谱项，并在此基础上讨论原子能级的相对大小和原子光谱的关系，亦可为学习分子光谱打下基础。

1. 原子的量子数与角动量的耦合

在没有外界的影响下，一个微粒的运动或包含若干微粒运动的体系，其总角动量是保持不变的，这就是角动量守恒原理。当原子内只有一个电子时，虽可粗略地认为它的轨道角动量和自旋角动量彼此独立、又都保持恒定不变。但严格说来，这两个运动产生的磁矩间会有磁的相互作用，不过它们的总角动量却始终保持恒定。

当原子核外有几个电子时，由于静电的作用，各电子的轨道运动势必发生相互影响，因而各别电子的角动量就不确定，但所有电子的轨道运动总角动量仍保持不变。同样，个别电子的自旋角动量也是不确定的。它们也会发生相互作用，而有一个总的、确定的自旋角动量。并且这两个运动的总角动量亦不是严格地完全独立的，它们又会进一步发生组合，成为一个恒定的总角动量，且在某一方向上有恒定的分量。

我们将这种由几个角动量相互作用得到一个总的、确定的角动量的组合方式，称为角动量的耦合 (Coupling of angular momentum)。这里存在两种可能的耦合方式：

一种是将每个电子的轨道角动量 l 和自旋角动量 s 先组合得总角动量 j ，然后将各电子的总角动量再组合起来以求得原子的总角动量 J ，这种组合方式可称为 $j-j$ 耦合。另一种是将各电子的轨道角动量或自旋角动量先分别组合起来，得到原子的总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S ，然后再进一步组合得原子的总角动量 J ，这种组合方式称为 $L-S$ 耦合，又叫罗素-桑德斯耦合 (Russell-Saunders Coupling)。一般说来，对于原子核电荷 $Z \geq 40$ 的重原子 (例如稀土元素)，由于其每个电子的轨道和自旋的相互作用比各电子间的相互作用都要大，故采用 $j-j$ 耦合将会得到较好的结果；反之，对于 $Z \leq 40$ 的轻原子，各电子间的相互作用要远大于个别电子间的轨道和自旋相互作用，于是 $L-S$ 耦合将是更好、更方便的近似方法。

这里我们只讨论 $L-S$ 耦合的情况。先看轨道运动：

因为每一个电子的轨道运动都有一个轨道角动量，它在空间可以用一个矢量 \vec{l} 来表示 (过去我们曾用符号 \vec{M})，它的长度就是轨道角动量的大小，即

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

l 为电子的角量子数。既然轨道角动量是一个矢量，我们就可用

矢量的加法，把各电子的轨道角动量加起来得到原子的总轨道角动量 L 。它仍然是一个矢量（若有多个电子的轨道角动量，则可先计算两个电子的总角动量，然后再和第三个电子的轨道角动量相加，依次类推），其长度也可以类似地写成

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (1-10.1)$$

无论根据量子力学理论，还是从实验事实出发都可证明它也是量子化的。 L 称为原子的总轨道角动量量子数，它的取值可由个别电子的角量子数 l 来确定。例如对于 $2p^2$ 组态 $l_1 = l_2 = 1$ ，两个电子轨道角动量的加和结果取决于两个 \vec{l} 的取向（如图 1-10.1(a)），这种取向不能是任意的，必满足 $L = 2, 1, 0$ 的要求。一般由量子力学原理可以得到更为普遍的规则

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (1-10.2)$$

即当两个轨道角动量矢量加和时，其总轨道角动量量子数 L 只能是两个角量子数 l_1 和 l_2 之和到它们之差之间的任何一个整数（包括其和及差）。这就是所谓角动量加和的矢量模型。

和电子的轨道角动量在 z 方向的分量 l_z （过去用符号 M_z ）

$$l_z = M_z = m \hbar \quad (m \text{ 取值} = l, l-1, \dots, -l+1, -l)$$

一样，原子的总轨道角动量在 z 方向分量 L_z 也是量子化的，可以写成

$$L_z = M_L \hbar \left(M_L \text{ 取值} \left\{ \begin{array}{l} = \sum m \\ = L, L-1, \dots, 0, \dots, -L+1, -L \end{array} \right. \right) \quad (1-10.3)$$

2L + 1 个

式中 M_L 称为总轨道磁量子数。在所有微观状态中最大的 M_L 值就是该组态中的最大 L 值。对于每一个允许的 L 值都有 $2L + 1$ 个 M_L 值与之相对应。

2. 将这些对于轨道角动量的讨论结论用于自旋角动量，则可得到原子的总自旋角动量也是量子化的。

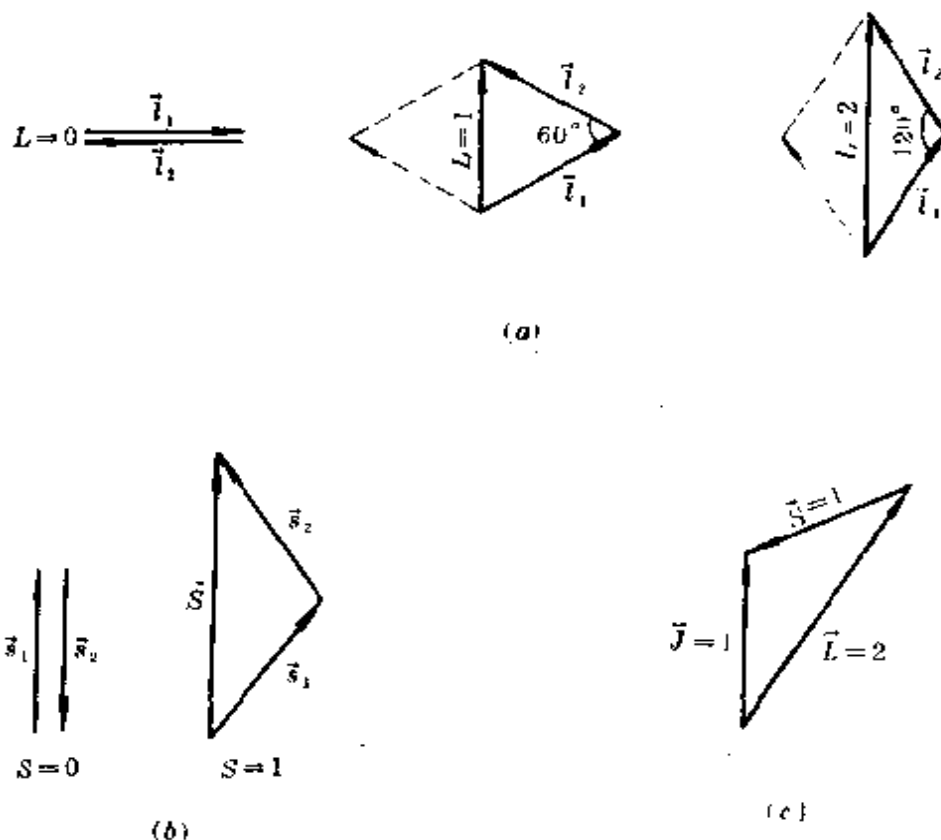


图 1-10.1 角动量的矢量加和

- (a) 两个 p 电子 ($l_1=l_2=1$) 的轨道角动量矢量间的相互作用
 (b) 两个电子的自旋角动量矢量间的相互作用
 (c) 3D_1 状态中角动量矢量的排列

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (1-10.4)$$

S 称为总自旋量子数。 S 允许值为:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (1-10.4a)$$

总自旋角动量在 z 方向的分量 S_z

$$S_z = M_S \hbar \quad \left(M_S \text{ 取值 } \begin{cases} = \sum m_s \\ = S, S-1, \dots, 0, \dots, -S+1, -S \end{cases} \right) \quad (1-10.5)$$

$2S+1$

M_S 称为总自旋磁量子数。但是, S 的取值究竟可能为哪些数,

还得由满足保里原理要求的 $M_S = \sum m_s$ 的可能取值来判断。例如

$(1s)^2$ 按照 s 轨道上两个电子自旋量子数 $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$; $S = 1, 0$;

当 $S = 1$ 时 M_S 可取 $1, 0, -1$, 但实际上 S 不可能为 1 , 因为两个电

子在同一个 $1s$ 轨道上, 自旋必相反, 即 $m_{s_1} = \frac{1}{2}$, $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$,

M_S 的取值只能为 0 , 所以这时 S 只能取 0 值。

在 $L-S$ 耦合中, 原子的总角动量是由总轨道角动量 L 和总自旋角动量 S 耦合得到, 即

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

\vec{J} 也是量子化的

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} h \quad (1-10.6)$$

式中 J 称为总角动量量子数, 根据量子力学原理及实验事实的要求它的取值可由两个角动量量子数 (L 及 S) 之和变到其差的绝对值, 每一步改变 1 , 应有

$$\left. \begin{aligned} \diamond \quad J \text{ 的取值} &= L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \\ \text{当 } L \geq S \text{ 时, } J &\text{ 可取 } (2S + 1) \text{ 个数值} \\ \text{当 } L < S \text{ 时, } J &\text{ 可取 } (2L + 1) \text{ 个数值} \end{aligned} \right\} (1-10.7)$$

如果进一步用总角动量在 z 方向的分量 J_z 来标记总角动量的取向, 则

$$J_z = M_J h \quad M_J \text{ 取值} = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (1-10.8)$$

2J+1个

就是说总角动量在 z 方向的分量共有 $(2J+1)$ 个不同的数值, 用它可以表示在外磁场作用下能级的分裂。

为了便于掌握符号, 避免混淆, 兹将原子和单个电子的各种角动量及其量子数取值比较如下: 括号内表示单个电子过去所用的符号 (包括一般书中所用的符号), 用小写字母表示个别电子, 大写字母表示原子, 常有矢量符号的 \vec{l} 、 \vec{s} 、 \vec{L} 、 \vec{S} 、 \vec{J} 表示角

动量，不带的表示量子数。

| 单个电子 | 原子 | 量子数的可能取值 |
|--|--|---|
| $ \vec{l} = \sqrt{l(l+1)} \hbar (= \vec{M}_l)$ $ \vec{s} = \sqrt{s(s+1)} \hbar (= \vec{M}_s)$ | $ \vec{L} = \sqrt{L(L+1)} \hbar$ $ \vec{S} = \sqrt{S(S+1)} \hbar$ | $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 $ $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, s_1 - s_2 $ 并考虑保里原理 |
| $l_z = m_l \hbar (= M_l)$ | $L_z = M_l \hbar$ | $M_l \begin{cases} = \sum m \\ = L, L-1, \dots, 0, \dots, \\ -L+1, -L \end{cases}$ |
| $s_z = m_s \hbar (= M_s)$ | $S_z = M_s \hbar$ | $M_s = \begin{cases} = \sum m_s \\ = S, S-1, \dots, 0, \dots, \\ -S+1, -S \end{cases}$ |
| | $ \vec{J} = \sqrt{J(J+1)} \hbar$ | $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S $ |
| | $J_z = M_J \hbar$ | $M_J = J, J-1, \dots, 0, \dots, -J+1, -J$ |

因此，对原子来说，用 L 、 S 、 J 、 M_J 这四个量子数就能很好地表示它的整体状态。下面我们将看到怎样用这四个量子数来建立原子光谱项。

2. 原子光谱项

前面我们曾经用 s 、 p 、 d 、 f 、 \dots 表示各个别电子的角动量量子数 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ 所对应的状态，现在我们用大写字母 S 、 P 、 D 、 F 、 \dots 依次表示原子的总轨道角动量量子数 $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ 的状态。对于一种确定的电子组态（如 $2p^2$ 组态），可以有几种不同的 S 、 L 、 J 状态，这些状态的自旋、轨道和总角动量不同，就包含着不同的电子间相互作用状况，因而能量有所不同。根据原子光谱的实验数据及量子力学理论可以得出结论：对原子的同一组态而言， L 和 S 都相同而 M_L 、 M_S 不都相同的诸状态，若不计及轨旋相互作用，且在没有外界磁场作用下，都具有完全相同的能量。因此，就把同一组态中，由同一个 L 和同一个 S 所构成的诸状态合称为一个光谱项，每一个光谱项相当于一个能级。

对于 $S = 1$ 的诸状态而言，由于其 $S_{z_{总}}$ 有三种可能值 $\hbar, 0, -\hbar$ [参看(1-10.5)式]，故称之为三重态(triplet)或多重度(multiplicity)为3；对 $S = 0$ 的诸状态而言，由于其 $S_{z_{总}}$ 只可能取零，故称之为单重态(singlet)或多重度为1。一般说来，总自旋角动量量子数为 S 的诸状态，其自旋多重度为 $2S + 1$ 。在光谱学符号中通常都把多重度写在 L 值符号的左上角，即

$$^{2S+1}L$$

作为原子的光谱项的符号。例如： $L = 2, S = \frac{1}{2}$ 的光谱项就是 2D 。

其次，又由于轨道和自旋的相互作用，不同的 J 所对应的能级会有微小的差别，因此又将 J 的数值记在 L 的右下角，即 $^{2S+1}L_J$ ，就称为原子光谱支项。例如 $L = 1, S = 1$ ，则它们的 J 可取 2、1、0，而 $2S + 1 = 3$ ，所以应有三个光谱支项： $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。因此在 $L \geq S$ 时，自旋多重度 $2S + 1$ 就成为一个光谱项中所包含的光谱支项的数目(当 $L < S$ 时，一个光谱项包含有 $2L + 1$ 个光谱支项，但习惯上仍称 $2S + 1$ 为多重度)。 1S 叫做单重态 S (singlet S)， 3P 叫做三重态 P (triplet P) 等。 3P 的三个支项的能量差异较小，而 3P 和另一谱项 1D 的能量差异就较大。

最后，对于给定的 J 来说，又可沿磁场方向(z 方向)有 $2J + 1$ 个不同取向(即 M_J 的可能值为 $2J + 1$ 个)。故当外磁场存在时，原属同一光谱支项又可发生分裂，得到 $2J + 1$ 个状态能级。

下面举几个例子来具体说明如何从原子的基组态导出其光谱项。

(1) H原子：基态为 $(1s)^1$ ，故 $L = 0, S = \frac{1}{2}, J = \frac{1}{2}$ ，对应光谱项为 2S ，光谱支项为 $^2S_{\frac{1}{2}}$ 。

(2) He原子：基组态为 $(1s)^2$ ；故 $l_1 = l_2 = 0$ ，两个电子同处



$$s \uparrow \downarrow \quad p \uparrow \downarrow \quad \frac{3}{2} \quad \frac{1}{2}$$

于一个 S 轨道，自旋方向必相反， $m_{s_1} = \frac{1}{2}$ ， $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ ， $M_s = \sum m_s = 0$ ，故 $S = 0$ ， $L = 0$ ， $J = 0$ ，对应的光谱项为 1S ，光谱支项为 1S 。由此可以得到以下结论。

(a) 凡是充满壳层 s^2 、 p^6 、 d^{10} 、 f^{14} 等的总轨道角动量和自旋角动量均为 0 (因闭壳层，电子云分布为球对称， $M_L = \sum m_l = 0$ ，故 $L = 0$ ；又同一轨道内电子两两成对， $M_s = \sum m_s = 0$ ， $S = 0$ ，即闭壳层上的 \vec{L} 和 \vec{S} 均为 0)，它们对整个原子的 \vec{L} 和 \vec{S} 均无贡献，故推求光谱项时闭壳层部分可以不考虑，只需考虑开壳层上价电子就可以了。

(b) 周期表中 II A 族原子的基组态都为 $(ns)^2$ 型外层电子结构，故其对应的光谱项和光谱支项均与 He 原子有相同类型。

(c) 既然闭壳层的总角动量为 0，故 p^2 组态的总角动量和 p^4 组态的总角动量就互相抵消。也就是说，它们大小相等，方向相反。

因此， p^2 和 p^4 的光谱项也相同，为 1S 、 1D 、 3P ；同理知道 p^1 组态光谱项为 2P ($l = 1$ ， $L = 1$ ， $S = \frac{1}{2}$) 后，就知道了 p^5 组态的光谱项也为 2P (参见表 1-10.1)，但应注意光谱支项的能级次序正好相反 (详见下面洪特规则)。

(3) C 原子：基组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ ，按照上面讨论，我们只需考虑两个 $2p$ 电子就可以了。 $l_1 = l_2 = 1$ ， $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ ，按角动量耦合规则 $L = 2, 1, 0$ ； $S = 1, 0$ 。所以组合的结果可得 6 个光谱项 3D 、 3P 、 3S 、 1D 、 1P 、 1S 。可是实际上发现，对于这种具有相同 n 、 l 的同科电子 $2p^2$ (或称等价电子)，并没有这六个光谱项，而是受保里原理限制，只有 3P 、 1D 、 1S 三个光谱项 (参见本节 5.)，只是对于一般非同科电子 [如 $(2p)^1(3p)^1$] 才具有这六

表 1-10.1 原子中各同科电子组态的光谱项

| 组 态 | 光 谱 项 ^① | 独立状态数 |
|--------------|--|-------|
| ns^2 | 1S | 1 |
| np, np^5 | 2P | 6 |
| np^2, np^4 | $^1S, ^1D, ^3P$ | 15 |
| np^3 | $^2P, ^2D, ^4S$ | 20 |
| nd, nd^9 | 2D | 10 |
| nd^2, nd^8 | $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$ | |
| $nd^3 nd^7$ | $^2P, ^2D(2), ^2F, ^2G, ^2H, ^1P, ^4F$ | 45 |
| nd^4, nd^6 | $^1S(2), ^1D(2), ^1F, ^1G(2), ^1I, ^3P(2)$ $^3D, ^3F(2), ^3G, ^3H, ^3D$ | 120 |
| nd^5 | $^2S, ^2P, ^2D(3), ^2F(2), ^2G(2), ^2H$ $^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$ | 210 |
| | | 252 |

① 括号内数字表示该种谱项出现的次数，其能量各不相同。

个光谱项。

对于三重态 3P 来说 ($L=1, S=1, J$ 可以取 $2, 1, 0$)，还可以有三个光谱支项： $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。而这些支项亦还可以在磁场中分别分裂成五种、三种和一种状态（因为每一个 J 可从 $J \rightarrow -J$ 取 $2J+1$ 个 M_J ）。对 1D ，只有一个 1D_2 光谱支项，它在磁场中也可分裂成五种状态。至于 1S ，就只有一个 1S_0 ，它在磁场中也不分裂。这些都示于图 1-10.2 中。

3. 原子光谱项对应能级的相对大小

一旦导出了谱项后，我们就希望知道这些谱项所对应能级的相对大小，以选择哪些谱项能够表征原子基态的特性，或预测在基组态时，哪一个谱项最稳定。

我们已经知道，元素原子状态的能量是由所有电子的动能、核吸引位能、各电子间库仑排斥能、自旋平行电子间的交换能以及轨道和自旋相互作用能等五个部分组成。在 $L-S$ 耦合中，同一组态各光谱项之间能量上的差异，主要地可以通过处在开壳层中电子间的库仑排斥能和交换能的不同求得定性理解；而一个谱项

的分裂即支项之间的能量差则主要应考虑轨道和自旋相互作用的影响。

洪特在总结了大量光谱数据后，归纳出几条简单规则：

(1) 具有最大多重度，即 S 值最大的谱项的能量为最低，即最稳定。 稳定性随 S 值的减小而减弱。所以基态具有最大的多重度。这意味着电子有倾向取得自旋平行 (m_s 取相同值) 的状态且要求 m 必须取不同值，也即电子必须分占空间取向不同的各空间轨道。这样，一方面可获得高交换能的补偿，又减小了库仑排斥能的大小。例如，当两个 p 电子分占在不同取向的两个 p 轨道 (如 p_{+1} 和 p_0)，这时 \vec{l}_1 和 \vec{l}_2 的取向使 $\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L}$ ， $L = 1$ ，两电子相距较远，故库仑排斥能较小，若两电子再自旋平行又可获得交换能的补偿，所以对应的 3P 谱项的能级最低 (参见图 1-10.2)。若两个 p 电子自旋反平行配对于同一个 p_{+1} (或 p_{-1}) 轨道，此时 \vec{l}_1 和

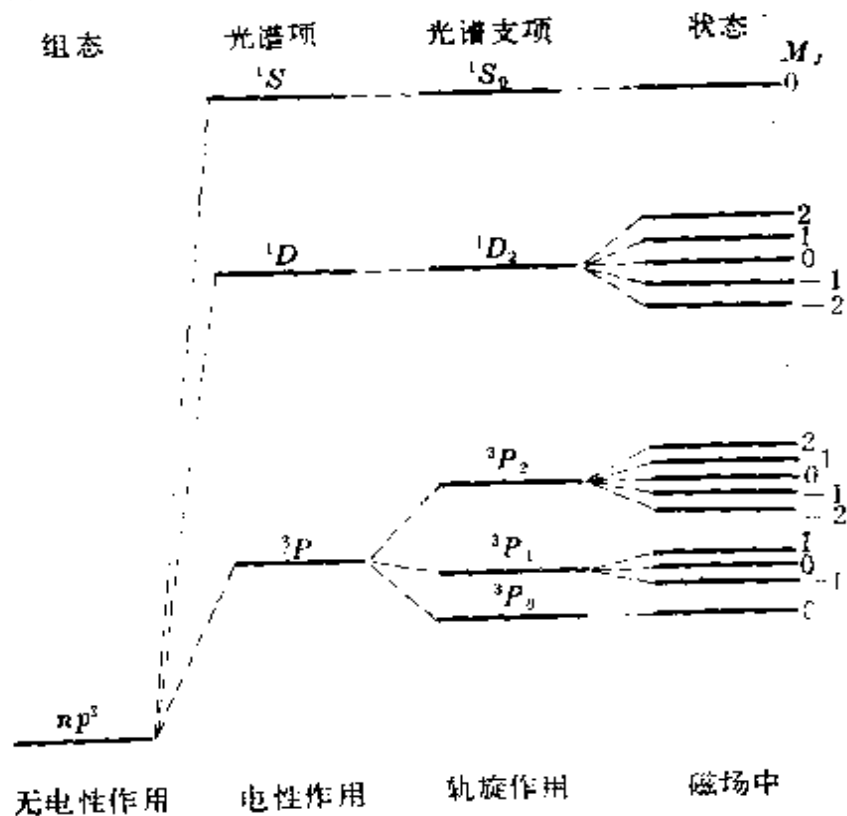


图 1-10.2 np^2 组态所对应的能级示意图

\vec{L} 的取向可使 $L = 2$, 这时电子间排斥作用就较大, 且没有交换能的补偿, 故其对应的 1D 谱项能量就较高。

(2) 若不止一个谱项有最大多重度, 则以有最大 L 值的谱项的能级为最低。

必须指出, 洪特规则的这两点只给出能量最低的谱项, 而不能用于决定其余谱项的能级顺序, 它们可以通过计算得到。

(3) 对于一定的 S 和 L 值, 在开壳层半充满前 (例如 p^2, d^4 等), J 愈小的光谱支项所对应的能级愈低。这是因为此时轨道磁矩和自旋磁矩的方向愈不一致, 其相互作用能愈小。反之, 在半充满以后 (例如 p^4, d^6 等), 则 J 愈大者愈稳定。这是因为相比于全充满状态, 缺少电子的状态相当于一个“空穴”(或带正电荷的电子), p^2 组态中电子数等于 p^4 中空穴数, 所以光谱项类型虽然相同, 但光谱支项的能级顺序是不同的。

如有外界磁场作用, 则当 \vec{J} 的 z 分量 J_{z} 不同时, 也有不同的能量。上述各谱项及光谱支项以及它们在磁场中分裂的情况示于图 1-10.2 中。这些都是 $L-S$ 耦合的情况, 至于 $j-j$ 耦合, 本书就不介绍了。

4. 原子能级和原子光谱的关系

我们知道, 当原子中电子由较高能级 E_2 跳回到较低能级 E_1 时, 就会以电磁辐射形式, 向外放出能量, 因而出现了光谱线, 其波数 $\tilde{\nu}$ 为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{hc} (E_2 - E_1) \quad (1-10.9)$$

式中 c 为光速。因此, 我们可以用相应于起始和终止状态中外层电子的跃迁来分析光谱。在多电子原子中, 最简单的是碱金属原子光谱, 因为除了一个最外层电子外所有电子都处于闭壳层中。

然而, 实验告诉我们, 只有满足一定条件的跃迁才被允许产生原子光谱。这种条件就称为原子光谱的选择定则, 为

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (1-10.10)$$

量子力学理论也支持这个结论。

有了选择规律后，大大简化我们繁重的比较及分析工作，可以方便地确定所得之谱线是相当于哪些能级间的电子跃迁所产生的。从而可以进一步去探讨它们与原子结构间的关系。例如：钠原子的基态为 $3s^1$ ，它的激发态可以为： np^1 、 nd^1 ($n=3, 4, 5, \dots$)，也可以为 ns^1 、 nf^1 ($n=4, 5, 6, \dots$)。这些组态相应的光谱项为

| 组态 | ns^1 | np^1 | nd^1 | nf^1 |
|-----|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 光谱项 | $^2S_{1/2}$ | $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$ | $^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}$ | $^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$ |

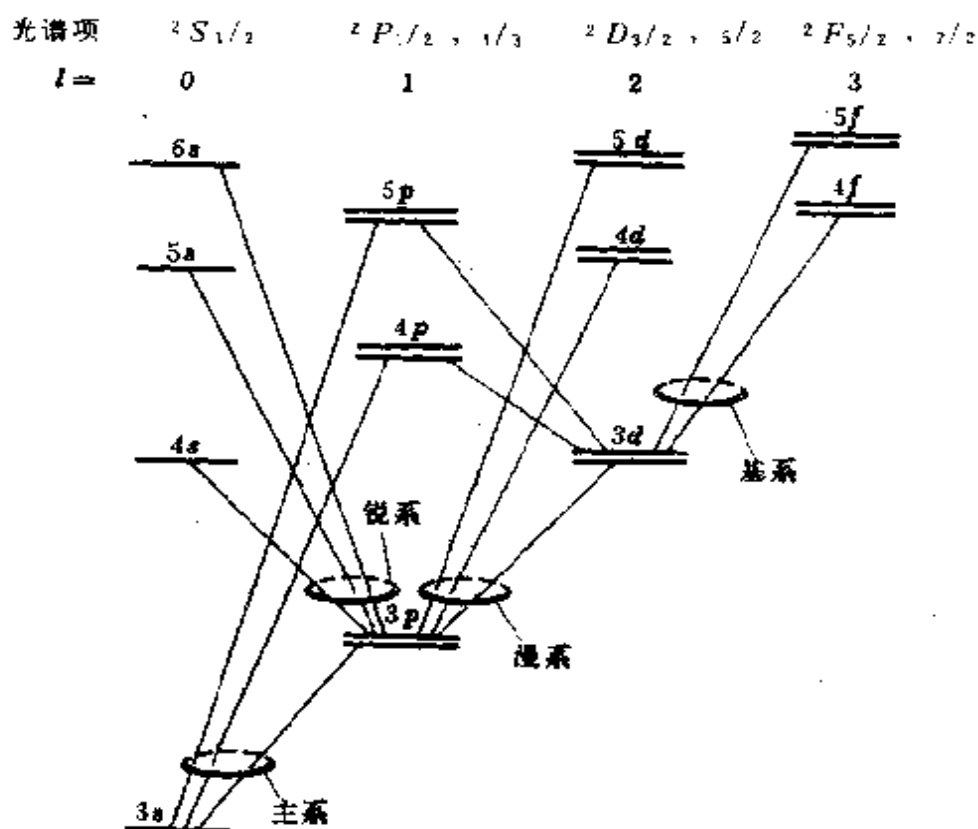


图 1-10.3 钠原子的能级和允许的单电子跃迁

根据选择定则和钠原子的能级，可以推知钠原子光谱只能包括下列谱线系（如图1-10.3）。

$$np \rightarrow 3s \text{ 主系 (Principal)} \quad {}^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2} \quad (n \geq 3)$$

$$ns \rightarrow 3p \text{ 锐系 (Sharp)} \quad {}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2, 3/2} \quad (n \geq 4)$$

$$nd \rightarrow 3p \text{ 漫系 (Diffuse)} \quad {}^2D_{3/2, 5/2} \rightarrow {}^2P_{1/2, 3/2} \quad (n \geq 3)$$

$$nf \rightarrow 3d \text{ 基系 (Fundamental)} \quad {}^2F_{5/2, 7/2} \rightarrow {}^2D_{3/2, 5/2} \quad (n \geq 4)$$

在讨论电子自旋时，我们曾经提到钠光谱双线（Na的D线）出现于黄色可见光区的波长 $\lambda_1 = 589.593 \text{ nm}$ [由 $3p({}^2P_{1/2}) \rightarrow 3s({}^2S_{1/2})$]和 $\lambda_2 = 588.996 \text{ nm}$ [由 $3p({}^2P_{3/2}) \rightarrow 3s({}^2S_{1/2})$]就是主系领头的线。钠原子的第一电离能 5.138 eV 就是对应于 $\infty p \rightarrow 3s$ ，即主系的谱限，且在库普曼近似意义上与 $3s$ 轨道能的绝对值相等。

5. 原子光谱项的推求法

这一小节我们将具体地来介绍 p^2 组态只可能有 3P 、 1D 和 1S 三个光谱项的结论是怎样推求出来的。

关于原子光谱项的推求，目前采用的方法甚多^①，限于本课程的要求，这里仅介绍一种最基本、也是最易掌握的表格图解法^②。

根据保里原理，当两个电子的 n 、 l 相同（同科电子）时，另外两个量子数 m 和 m_s 中至少要有一个是不同的。这样 $(2p)^2$ 组态就可能有15种微观状态（如表1-10.2所示）。表中箭头向上表示 α 自旋态，箭头向下则指 β 自旋态。当我们选用 p 轨道的复函数形式时，磁量子数 m 就有确定值 $+1, 0, -1$ 。所以接下来的问题应该是怎样根据这15种微观状态，把这两个同科电子（ np^2 组态）可能出现的光谱项确定下来？

① 唐作华，化学通报11，57（1982）。

② G. Breit, *Phys. Rev.* 28, 334(1926)。

H. 艾林, J. 沃尔特, G. E. 金布尔著, 石宝林译《量子化学》, 科学出版社, p176(1981年)。

表 1-10.2 p^2 组态的原子光谱项

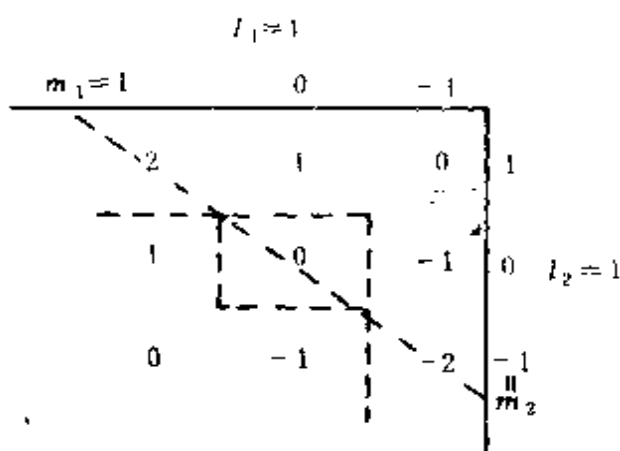
| 磁量子数 m | | | $M_L = \sum m$ | $M_S = \sum m_s$ | 谱项 |
|----------|---|----|----------------|------------------|-----------------|
| +1 | 0 | -1 | | | |
| ↑ | | | 2 | 0 | 1D |
| ↑ | ↑ | | 1 | 1 | 3P |
| ↑ | ↓ | | 1 | 0 | $^1D, ^3P$ |
| ↓ | ↑ | | 1 | 0 | |
| ↓ | ↓ | | 1 | -1 | 3P |
| ↑ | | ↑ | 0 | 1 | 3P |
| ↑ | ↑ | ↓ | 0 | 0 | $^1D, ^3P, ^1S$ |
| ↓ | ↓ | ↓ | 0 | 0 | |
| ↓ | ↑ | ↑ | 0 | -1 | 3P |
| ↓ | ↓ | ↑ | -1 | 1 | 3P |
| | ↑ | ↑ | -1 | 0 | $^1D, ^3P$ |
| | ↓ | ↓ | -1 | 0 | |
| | ↑ | ↓ | -1 | -1 | 3P |
| | ↓ | ↑ | -1 | -1 | 3P |
| | | ↑ | -2 | 0 | 1D |

这15种微观状态的总轨道量子数和总自旋磁量子数各可由其 m 及 m_s 值求得:

$$M_L = m_1 + m_2$$

$$M_S = m_{s1} + m_{s2}$$

根据角动量耦合规则 L 值可由 l_1 和 l_2 的加和规则(1-10.2)式得到, 只可能为2, 1, 或 0 我们可以把所有可能的 m_1 和 m_2 组合起



来形成 M_L 的表格形式，这里 M_L 有三种序列，用虚线隔开：

M_L : 2 1 0 -1 -2 对应于 $L = 2$

M_L : 1 0 -1 对应于 $L = 1$

M_L : 0 对应于 $L = 0$

正好形成一个 D 项、一个 P 项和一个 S 项所需的值。同样， S 值可由 \vec{s}_1 和 \vec{s}_2 相加求得(1-10.4a)，两个电子所能组成的自旋方式是形成 $S=0$ 和 $S=1$ 。但因保里原理的限制， L 和 S 值并不能随便结合。

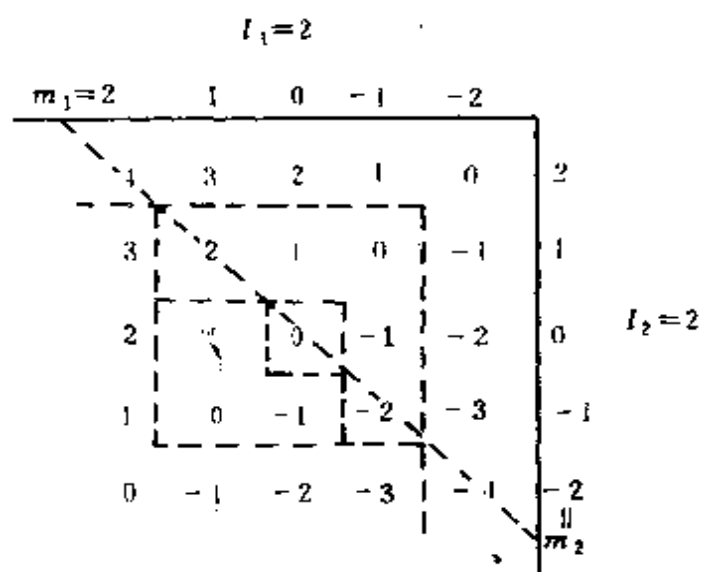
对于 $S=1$ ，两个电子具有相同的自旋磁量子数 m_s ，故它们的 m 值必须不同。因此我们不能由上表中对角线位置上的值来组成 M_L 序列，只能取对角线一侧的1, 0, -1，故得 3P 项。

如果 $S=0$ ，则两个电子自旋磁量子数不同，故与 S 值相结合的 L 值所对应的 M_L 序列不受任何限制，有对角线位置参与的 M_L 所形成的两个序列2, 1, 0, -1, -2及0就分别形成 1D 和 1S 两个光谱项。

显然，组态 $(ns)^2$ 只有一个 1S 项。

对于组态 $(nd)^2$ ，其 M_L 表格式如右图所示。

对于 $S=1$ ，我们仅取对角线位置一侧的 M_L 序列：



3, 2, 1, 0, -1, -2, -3 形成 3F 项

1, 0, -1 形成 3P 项

对于 $S=0$, 则有对角线位置参与形成的各 M_L 序列:

4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4 形成 1G 项

2, 1, 0, -1, -2, 形成 1D 项

0 形成 1S 项

故 nd^2 组态共有五个光谱项: ${}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$ 。

对于 (mp, np) 组态, 保里原理已由主量子数不同而满足, 所以 M_L 序列和 S 值组合没有限制, 可得 ${}^3D, {}^3P, {}^3S, {}^1D, {}^1P$ 以及 1S 项。

对于 (np, nd) 组态, 保里原理已由角量子数不同而满足, 所以可得 ${}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1F, {}^1D$ 和 1P 项。

如果只需基组态的基谱支项, 则可根据保里原理和洪特规则更方便地立即求得。例如77号元素Ir (铱), 其基组态为 $s^2 d^7$ 。 s^2 为闭壳层, 又 d^7 和 d^3 的光谱项一样, 可看成为满壳层 d^{10} 加上三个正电子所形成的状态。根据洪特第一、第二规则, 基谱项应具最大自旋多重度, 若不止一个最大多重度时, 又以最大 L 值的谱项的能级为最低。故其基谱项即可由这三个正电子分居于 $m=2, 1, 0$ 或 $-2, -1, 0$ 来很快地求得 (也还有其它微观状态, 但可能和其它谱项混在一起)。如取

| | | | | | | | | |
|--|---|----------|------|-----|------|------|---|---------------------------------|
| $m_1 = \pm 2, m_2 = \pm 1, m_3 = 0$ | } | $m = +2$ | $+1$ | 0 | -1 | -2 | } | $M_L = \sum m = \pm 3, L = 3$ |
| $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = \frac{1}{2}$ | | ↑ | ↑ | ↑ | ↓ | ↓ | | $M_S = \sum m_s = \frac{3}{2}$ |
| $m_1 = \pm 2, m_2 = \pm 1, m_3 = 0$ | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | $M_S = \sum m_s = -\frac{3}{2}$ |
| $m_{s_1} = m_{s_2} = m_{s_3} = -\frac{1}{2}$ | | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | | $M_L = \sum m = \pm 3, L = 3$ |

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

因 d^7 在半充满后, J 越大, 能量越低, 故铱的基谱支项为 ${}^4F_{9/2}$ 。

§ 1-11 原子内电子的排布和元素周期律

现在我们可以综合前面这些基本知识来讨论元素周期系中各元素原子的基组态中核外的多个电子究竟是如何周期性排布的？为什么会有这样的规律？从中加深对元素周期系的理解。

1. 原子轨道的能量次序

讨论原子的核外电子排布，首先碰到的是一个原子轨道的能量次序问题。在多电子原子中，原子轨道的能量是由多种因素决定的，它包括占据该轨道的电子的动能、该电子受核的吸引位能以及该电子与其它所有电子间的库仑排斥能。如果考虑自旋方向，则还包括交换能。所以原子轨道的能量除了和原子的核电荷数有关外，还和该电子本身所处的状态、其它电子的状态以及它们之间复杂的相互作用密切相关。

当某一轨道上的电子突然受激电离时，其它电子的运动状态都要发生相应的变化。假定这些电子的状态来不及随之调整，而被“冻结”在各自原来的轨道上，这时由哈特里-福克自治场法计算的原子轨道能 ϵ_i 将等于在此轨道上运动的电子的电离能 IP 的负值。这就是所谓库普曼定理 (Koopmans' Theorem)。两年后，福克和哈特里分别计算了个别原子和离子的轨道能^①。发现计算值与有关电离能基本相符，能近似地满足库普曼定理的要求。

随着原子光谱和光电子能谱等实验技术不断发展以及量子化学计算方法日趋完善，人们已经得到比较完整的中性原子的轨道

^① T. A. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933). 参见 F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, p 350.

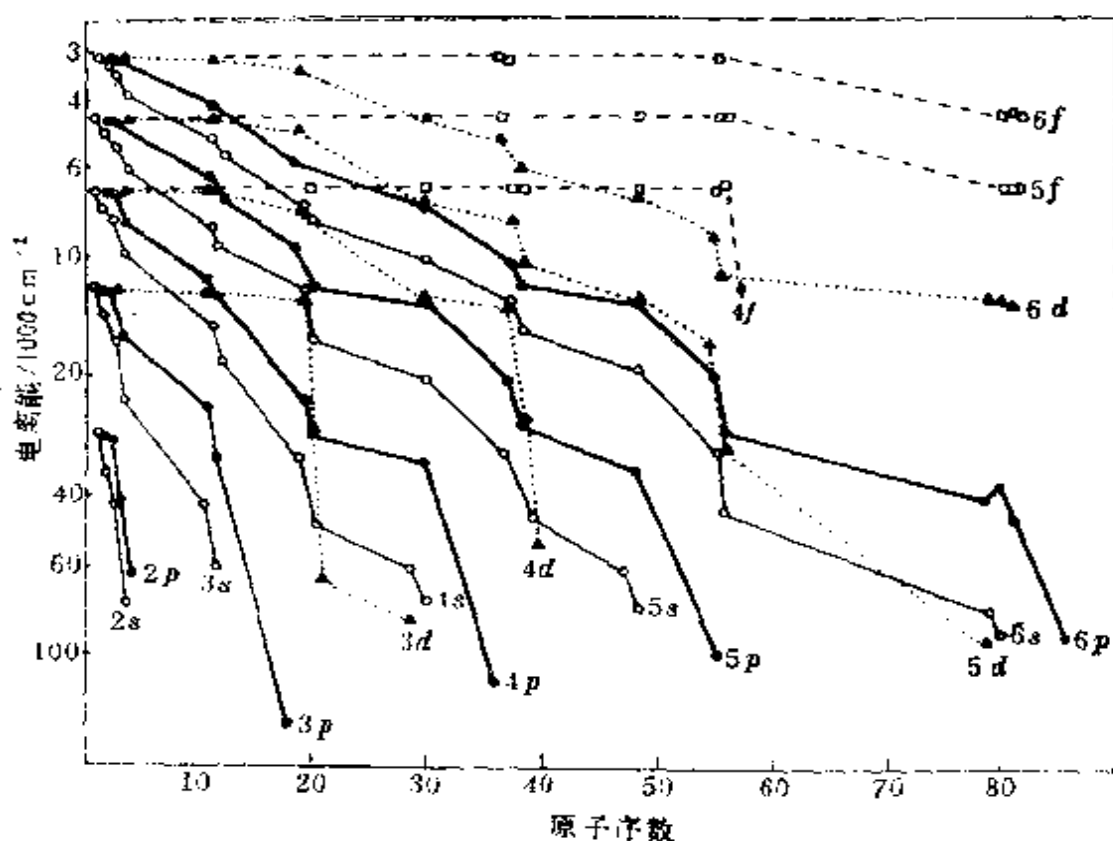


图 1-11.1 原子轨道能量与原子序数的关系

能数据及随原子序数 Z 变化的图形 (图 1-11.1) ①②③。

所有实验数据和计算值都表明: 对同一元素而言, 轨道能随主量子数 n 的增加而增大。同时, 因电子间相互作用 (除氢元素外), 即使 n 相同, 能量也因 l 值变化而发生分裂 (参见 §1-8.2)。至于不同 n 、不同 l 的轨道, 其能量次序更和电子填充情况有关。例如, 第四周期元素, 当有 d 电子填充时 (如镍 Ni, $E_{3d\beta} =$

① 参见 W. Kauzmann, *Quantum Chemistry* (Academic Press, New York 1957) p 326.

② F. A. Cotton & G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 4th Ed. Wiley-Interscience, New York, p 262 (1980).

③ T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Appendix 4, Plenum Press, New York, pp 339--343 (1975).

-18.7 eV , $E_{4s\beta} \approx -7.53 \text{ eV}$), $E_{3d} < E_{4s}$ 。表1-11.1表示由哈特里-福克法计算所得从21号(钪)开始,第四周期几个元素的3d轨道能 $E_{3d} < E_{4s}$ 以及它们随原子序数 Z 变化的情况。匹拉(Pitar)搜集的有关数据(图1-11.2)与此一致^①。但当无 d -电子填充时,例如K,有 $E_{3d} = -0.64 \text{ eV}$, $E_{4s} = -4.00 \text{ eV}$, $E_{3d} > E_{4s}$ ^②。第二长周期从37号(铷)开始,第三长周期从55号(铯)开始,第四长周期从87号(钫)开始也有类似的所谓能级“倒置”的现象。

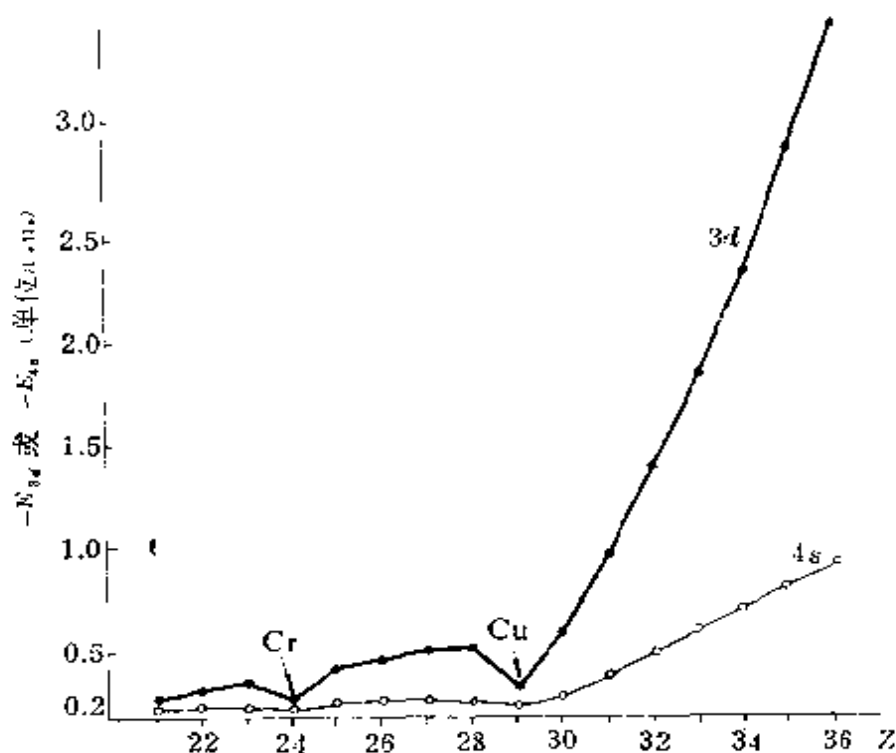


图 1-11.2 E_{3d} 和 E_{4s} 随原子序数变化的情况

引起能级“倒置”的原因可定性用钻穿效应和屏蔽效应等

① 参见 F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, p347.

② 潘道纯、高剑南、钮泽富、刘珊林,《物质结构教学文集》p51,高等教育出版社(1984)。

薛万川、蒋栋成,广西师范学院学报(自然科学版) 2:1 (1979),化学教育1, 3 (1980)。

因素加以解释。

钻穿效应是 n 和 l 有所不同的轨道上的电子由于电子云径向分布的差异引起轨道能不同的效应。可用电子 i 的 $r_{p,i} = 1 / \langle \frac{1}{r_i} \rangle$

衡量其钻穿深度。 r_i 是电子 i 离核距离，其倒数的平均值 $\langle \frac{1}{r_i} \rangle$

很易由轨道核吸引能 $E_{核吸引,i} = -Z \langle \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_i} \rangle$ 计算。第四周期

表 1-11.1 第四周期几个元素原子的有关组态中 $3d$ 和 $4s$ 轨道能 (单位 eV) 及 r_p 值 (单位 nm)

| 元素 | 组态 | 轨道 | 轨道能 | 动能 | 核吸引能 | 电子排斥能 | r_p |
|----|----------------|------|----------|-------|----------|-------|--------|
| K | $1s^1$ | $4s$ | - 4.000 | 7.200 | - 122.3 | 111.1 | 0.2237 |
| | | $3d$ | - 0.639 | 9.349 | - 133.2 | 123.2 | 0.2054 |
| Ca | $1s^2$ | $4s$ | - 5.303 | 13.16 | - 162.8 | 144.4 | 0.1769 |
| | | $4s$ | - 4.669 | 10.27 | - 148.2 | 133.3 | 0.1910 |
| | | $3d$ | - 3.358 | 14.20 | - 309.7 | 262.2 | 0.0930 |
| Sc | $1s^2 3d^1$ | $4s$ | - 5.766 | 14.98 | - 182.0 | 161.3 | 0.1661 |
| | | $3d$ | - 9.311 | 85.89 | - 464.8 | 368.6 | 0.0650 |
| Ti | $1s^2 3d^2$ | $4s$ | - 6.128 | 16.41 | - 199.9 | 177.4 | 0.1585 |
| | | $3d$ | - 11.850 | 108.5 | - 518.5 | 128.2 | 0.0577 |
| V | $1s^2 3d^3$ | $4s$ | - 6.460 | 17.73 | - 217.9 | 193.7 | 0.1520 |
| | | $3d$ | - 13.29 | 139.4 | - 629.3 | 185.6 | 0.0526 |
| Ni | $4s^2 3d^8$ | $4s$ | - 7.532 | 24.33 | - 314.8 | 282.9 | 0.1280 |
| | | $3d$ | - 18.71 | 249.5 | - 1057.6 | 729.3 | 0.0381 |
| Cu | $4s^1 3d^{10}$ | $4s$ | - 6.239 | 18.09 | - 295.4 | 271.1 | 0.1143 |
| | | $3d$ | - 12.58 | 256.1 | - 1101.0 | 832.0 | 0.0379 |

(第一长周期) 中某些元素的 $3d$ 、 $4s$ 电子的 $r_{p,i}$ 值列于表 1-11.1 最右列, (注意单位变换)。例如 $Ni\ ^3F$ 谱项中 $4s$ 电子的 $r_{p,4s} = 0.1280\ \text{nm}$, $3d$ 电子的 $r_{p,3d} = 0.0381\ \text{nm}$ 这表示 $3d$ 电子离核平均距离较 $4s$ 小, 即钻穿得较 $4s$ 为深, 或在核附近出现的机率较 $4s$ 大。这正是 $3d$ 电子的核吸引位能低于 $4s$ 的原因。

屏蔽效应来源于每个电子所受到其他电子的排斥作用。索末菲尔德 (A. Sommerfeld)、斯莱特等用屏蔽常数表达屏蔽效应的大小。原子中某自旋-轨道 i 上电子的屏蔽常数 σ_i 表示这个 i 电子所受到的其他各电子的排斥作用的总结果相当于抵消 (屏蔽) 掉若干个核电荷的吸引作用。他们并认为这 σ_i 是其他各自自旋-轨道 j 上的电子对它的屏蔽常数 $\sigma_{j \rightarrow i}$ 的加和,

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{j \rightarrow i}$$

式中 (j 包括全部其他电子。) 他们根据对各元素的 X-射线光谱和光学光谱的谱项进行深入细致的理论分析, 对 $\sigma_{j \rightarrow i}$ 得出了一些规律, 徐光宪等并曾对其加以改进 (本章参考书 [1] p. 59~68)。其要点简述如下:

(1) 较内层电子, 即钻穿较深的电子, 对较外层电子的屏蔽常数在 $0.85 \sim 1$ 之间。它们的钻穿深度差异愈大则这种屏蔽常数愈接近 1。

(2) 同次层电子, 其钻穿深度相同、相互间屏蔽常数显著地小于 1, 但仍很重要, 一般在 $0.2 \sim 0.45$ 左右^①。

(3) 较外层电子对较内层电子的屏蔽常数 (外屏蔽效应) 更小, 在初步讨论问题时可略而不计。但由于较外层电子总会有部分电子云钻入原子内部, 故有时外屏蔽效应也要加以考虑, 特别是当它们的钻穿深度相差不是太大时, 例如第一长周期中 $4s$ 电子

① 参看 p98。

对3d电子的外屏蔽作用，就应加以考虑。

以上关于钻穿效应及屏蔽效应的简单介绍可用以定性地说明上述能级“倒置”现象。当惰气内实之外只有一个或两个价电子时，例如K、Ca等，3d与4s电子间相互屏蔽的现象不存在或不很重要。这时4s电子仅比3d电子稍微弥散一些（图1-11.3(a)）使其核吸引能稍大一些，同时它所受到内实电子的排斥作用却稍小，其平均动能也稍小。总的结果是 $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ 。但当有3d电子与4s电子共存时，例如Sc等元素的情况。由于3d电子对4s电子显著的屏蔽作用，使4s电子弥散的程度显著地超过3d电子（图1-11.3(b)），故使其核吸引能显著地超过3d电子，致使总的结果 $\epsilon_{4s} > \epsilon_{3d}$ 。

2. 原子核外电子排布的原则

在前面讨论原子光谱时我们看到，对于原子的一种电子组态可有很多种微观状态，我们这里讨论的将是对应于基谱项的电子层排布。

基态原子的核外电子排布规律应包括这样三条原则：

(1) 保里不相容原理：根据全同粒子反对称性的要求，在同一原子中，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 。也就是说，在每一个原子轨道中，只能容纳两个电子，且自旋必须相反。这样，每个壳层所能容纳的电子数可按

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

计算，这是根据每个量子数可能取值决定的。相应于K、L、M、…各电子壳层， $n=1, 2, 3, \dots$ ，所能容纳的电子数分别为2, 8, 18, …。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，故对s亚层来说（ $l=0$ ），可以充填2个电子，对p

d 、 f 亚层，可分别充填6, 10, 14个电子。

(2) 能量最低原理：原子核外电子的排布，在符合保里原理

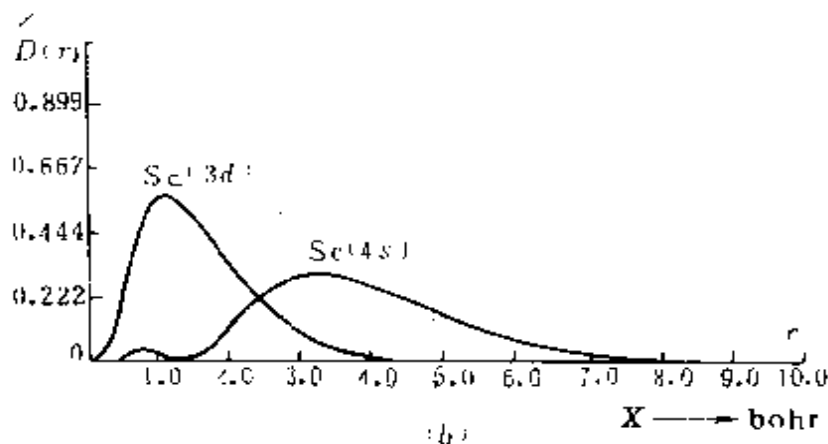
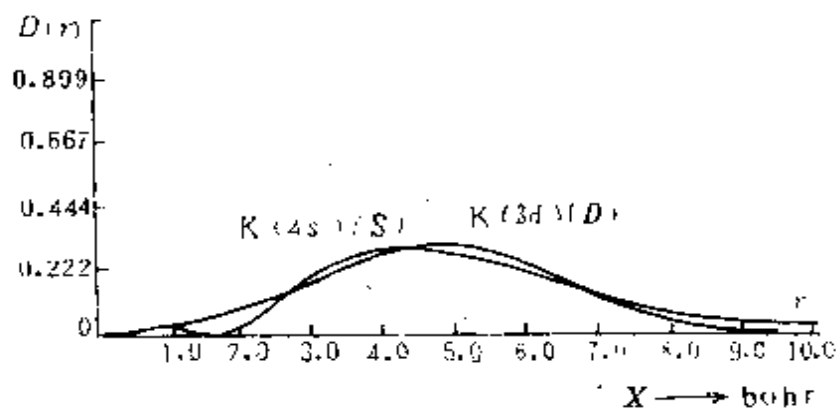


图 1-11.3 元素K和Sc的3d和4s径向分布图

(a) 元素K的3d电子的钻穿效应略强于4s电子

(4s第一小峰太低，图形放大后才能显示)

(b) Sc元素的3d电子的钻穿效应显著强于4s电子

的前提下应尽可能使体系的总能量为最低，这就是能量最低原理。斯莱特、徐光宪等总结了大量的实验数据，得出结论：在绝大多数情况下电子是按轨道能次序 $n + 0.7l$ 填充到 n, l 轨道中去的。后来，人们发现 $n + 0.7l$ 实际上是反映了各组态的基态谱项能级相对大小的次序，而不必定是个别轨道能的高低次序。因此，用 $n + 0.7l$ 作为填充电子次序的规则是基本正确并很方便。例如，

对3d与4s轨道来说， $n+0.7l$ 数值分别为4.4与4，故4s轨道先于3d轨道被填充。

但在§ 1-11.1中已知理论与实验都表明对例如第一长周期过渡元素而言是 $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ 。为何电子优先填入能量较高的4s轨道呢？这主要因为在这种情况下3d电子钻穿深度显著地超过4s，其与其他3d电子及内实电子间排斥能较大，且使内实电子变得稍“松弛”一些，这可使内实电子位能升高。总的结果使原子整体的能量比先填入4s轨道时高。（请参阅1-9.17式，此式表明，原子整体的能量并非其各电子轨道能简单的加和。参看p134注②）。

当然，决定轨道能次序及原子整体能量大小的因素不止钻穿效应及屏蔽效应这二因素。电子库仑相关效应（§ 1-9.4）、相对论效应等都有待进一步加以考虑。

(3) 洪特规则：根据原子光谱数据规律，具有最大自旋 S 值的谱项能级最低，这就说明在角量子数 l 相同的等价轨道上排布电子时，应尽可能分占磁量子数 m 值不同的轨道，且自旋平行（ m_s 都取 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ）。这个规律叫做洪特规则（参看§ 1-10.3）。

此外，具有充满闭壳层 p^6 、 d^{10} 、 f^{14} 等或半充满开壳层 p^3 、 d^5 、 f^7 等组态，与其他可能的组态相比，其取同向自旋的电子数为最多，故可获得的交换能补偿最多，往往表现为最稳定（但有持另外的观点，参看①）。

由此可以理解为什么在第四周期中：

Cr不是 $4s^2 3d^4$ 而是 $4s^1 3d^5$

Cu不是 $4s^2 3d^9$ 而是 $4s^1 3d^{10}$

① 熊慈龄，“全充满、半充满态稳定性实质”，化学通报5，51（1980）。

在第五周期中，例如：

| 元 素 | 11 Nb | 42 Mo | 46 Pd | 47 Ag |
|-------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| 应该的组态 | $5s^1 4d^4$ | $5s^1 4d^5$ | $5s^0 4d^{10}$ | $5s^1 4d^{10}$ |
| 否定的组态 | $5s^2 4d^3$ | $5s^2 4d^4$ | $5s^2 4d^8$ | $5s^2 4d^9$ |

这是因为 $5s^1 4d^4$ 组态与 $5s^2 4d^3$ 组态的能量差比 $4s^1 3d^4$ 组态与 $4s^2 3d^3$ 组态的能量差为小，再加上 $5s$ 电子跃迁至 $4d$ 轨道后可使自旋平行的电子数增加，获得交换能补偿，而使体系的能量降低得更多。在第六周期、第七周期中也有类似情况，只是因为 f 电子的屏蔽作用，使 E_{6s} 和 E_{5d} 的差较大，故从 $6s$ 跃迁至 $5d$ 的情况要比第五周期为少。

3. 离子的电子层结构

前面已经讨论过，从轨道能来说，虽然从第四周期过渡元素Sc (21号)起 $E_{4s} > E_{3d}$ ，但是因为满足能量最低原理的要求，这些元素的中性原子基态仍是先充填 $4s$ 轨道，然后再填 $3d$ 轨道。那么，其电离顺序呢？既然是 $E_{4s} > E_{3d}$ ，那一定是 $4s$ 电子先电离。实验发现也是先 $4s$ 电子，再后 $3d$ 电子。因为究竟先电离那个电子，仍然要取决于哪种方式使离子的总能量为最低。例如22号 Ti^{2+} ，其组态是 $[Ar] 3d^2$ 还是 $[Ar] 4s^2$ ，要看究竟是哪个组态的能量较低。正离子与同电子数中性原子相比有一个很大的不同，就是它的核电荷数较大。例如 Ti^{2+} 中，核电荷为22，而在电子数相同的Ca原子中核电荷却只有20。这使得在 Ti^{2+} 中核吸引起了更大的作用，就使 Ti^{2+} 的 $4s$ 轨道能中电子的核吸引位能 $E_{核吸引, 3d}$ 与 $3d$ 轨道中电子的核吸引位能 $E_{核吸引, 4s}$ 的差额（前者

高后者低)

$$E_{\text{核吸引}, 4s} - E_{\text{核吸引}, 3d}$$

要比Ca中为大。其结果是 $\text{Ti}^{2+} 3d^2$ 组态的能量低于 $\text{Ti}^{2+} 4s^2$ 组态,而在Ca中却是与之相反。在 Ti^{2+} 中是核吸引作用起了决定性作用,而在Ca中却是电子间排斥作用及电子的平均动能起了决定性作用。

综合所述,可知在原子的电子填充顺序中,电子相互作用能往往起着重要作用.到了离子的电子排布中,核吸引作用能却成为起支配性因素了。这后一情况也出现在多电子原子的内层轨道占据顺序上。所以实际上离子中电子的排布顺序更主要的是按主量子数的大小由低向高的。即为

$$\begin{array}{l} 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 4f, \\ \hline 5d, 6s, 6p, 5f, 6d, \dots \end{array}$$

所以,在原子的最外能级组中,如同时有 ns , np , $(n-1)d$ 和 $(n-2)f$ 电子的话,那末可以按照离子的电子排布 $(n+0.4l)$ 规则,得到电子的先后电离次序如下(见表1-12.2)。

np 先于 ns , 其次是 ns , $(n-1)d$, 最后 $(n-2)f$

例如,周期表中 p 区元素是 $s^2 p^x$ 或 $d^{10} s^2 p^x$ 或 $f^{14} d^{10} s^2 p^x$, $x=1\sim 6$ 。当 $x=6$ 时,能级组恰好充满,形成稳定的惰气原子。当 $x=1\sim 5$ 时,它可以得 $(6-x)$ 个电子成为 $(6-x)$ 价负离子;或在失去 x 个 p 电子后成为 x 价正离子,如再进一步失去2个电子,就使化合价再升高+2价,至于 d 电子和 f 电子,一般不电离。

ds 区元素 $d^{10} s^x$, $x=1$ 或 2 ,一般先失去 x 个 s 电子变成 x 价正离子,有时可再失去1~2个 d 电子成为 $(x+1)$ 或 $(x+2)$ 价正离子。

d 区元素 $d^x s^2$, $x=1\sim 8$ 。它们常常失去2个 s 电子和不等数目的 d 电子而呈现出变价。

表1-11.2原子基态

| 外层轨道 按n l O.7l 填 | | IA | | 过渡 | | | | |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 1s 1 | 1 H $^2S_{1/2}$ | IIA | | | | | |
| 2 | 2s, 2p 2, 2, 7 | 3 Li $^2S_{1/2}$ | 4 Be 1S_0 | | | | | |
| 3 | 3s, 3p 3, 3, 7 | 11 Na $^2S_{1/2}$ | 12 Mg 1S_0 | IIIB | IVB | VB | VIB | VII B |
| 4 | 4s, 3d, 4p 4, 4, 4, 4, 7 | 19 K $^2S_{1/2}$ | 20 Ca 1S_0 | 21 Sc $^3D_{3/2}$ | 22 Ti 3F_2 | 23 V $^4F_{3/2}$ | 24 Cr 7S_3 | 25 Mn $^6S_{5/2}$ |
| 5 | 5s, 4d, 5p 5, 5, 4, 5, 7 | 37 Rb $^2S_{1/2}$ | 38 Sr 1S_0 | 39 Y $^3D_{3/2}$ | 40 Zr 3F_2 | 41 Nb $^6D_{3/2}$ | 42 Mo 5S_3 | 43 Tc $^6S_{5/2}$ |
| 6 | 6s, 4f, 5d, 6p 6, 6, 1, 6, 4, 6, 7 | 55 Cs $^2S_{1/2}$ | 56 Ba 1S_0 | 57-71 La系 s^2df | 72 Hf $[f^{14}]s^2d^2$ | 73 Ta $^4F_{3/2}$ | 74 W 5D_0 | 75 Re $^6S_{5/2}$ |
| 7 | 7s, 5f, 6d, ... 7, 7, 1, 7, 4 | 87 Fr $(^2S_{1/2})$ | 88 Ra 1S_0 | 89-103 Ac系 s^2df | 104 Rf (d^2s^2) | 105 Ha (d^5s^2) | 106 Unh (d^4s^2) | 107 Uns (d^3s^2) |
| 同族元素 外层电子特征 | | s^1 | s^2 | | | | | |

s 区

d 区

| | | | | | | | |
|----------------|---------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 57-71 镧系元素 | s^2df | 57 La d^1 | 58 Ce $(^3H_5)$ f^1d^1 | 59 Pr $(^4I_{9/2})$ f^3 | 60 Nd 4I_5 f^4 | 61 Pm $(^6H_{5/2})$ f^5 | 62 Sm 6F_7 f^6 |
| 89-103 锕系元素 | s^2df | 89 Ac d^1 | 90 Th 3F_4 d^2 | 91 Pa $(^4K_{11})$ f^2d^1 | 92 U 6L_6 f^3d^1 | 93 Np $(^6L_{11})$ f^4d^1 | 94 Pu $(^6F_9)$ f^5 |

的核外电子排布

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|--|------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------------|
| | | | | | | | | | | 0 |
| | | | | | | | | | | 2 He 1S_0 |
| | | | | | | | | | | s^2 |
| 元 素 | | | | | | | | | | |
| VIII B | | | 1 B | 11 B | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | |
| | | | | | 5 B $^2P_{1/2}$ $[s^2]p^1$ | 6 C 3P_0 p^2 | 7 N $^4S_{3/2}$ p^3 | 8 O 3P_2 p^4 | 9 F $^4P_{3/2}$ p^5 | 10 Ne 1S_0 p^6 |
| | | | | | 13 Al $^2P_{1/2}$ $[s^2]p^1$ | 14 Si 3P_0 p^2 | 15 P $^4S_{3/2}$ p^3 | 16 S 3P_2 p^4 | 17 Cl $^2P_{1/2}$ p^5 | 18 Ar 1S_0 p^6 |
| 26 Fe 5D_4 s^2d^6 | 27 Co $^4F_{9/2}$ s^2d^7 | 28 Ni 3F_4 s^2d^8 | 29 Cu $^2S_{1/2}$ s^1d^{10} | 30 Zn 1S_0 s^2d^{10} | 31 Ga $^2P_{1/2}$ $[s^2d^{10}]p^1$ | 32 Ge 3P_0 p^2 | 33 As $^4S_{3/2}$ p^3 | 34 Se 3P_2 p^4 | 35 Br $^2P_{1/2}$ p^5 | 36 Kr 1S_0 p^6 |
| 44 Ru 5F_5 s^1d^7 | 45 Rh $^4F_9/2$ s^1d^8 | 46 Pd 1S_0 s^2d^{10} | 47 Ag $^2S_{1/2}$ s^1d^{10} | 48 Cd 1S_0 s^2d^{10} | 49 In $^2P_{1/2}$ $[s^2d^{10}]p^1$ | 50 Sn 3P_0 p^2 | 51 Sb $^4S_{3/2}$ p^3 | 52 Te 3P_2 p^4 | 53 I $^2P_{1/2}$ p^5 | 54 Xe 1S_0 p^6 |
| 76 Os 5D_4 s^2d^6 | 77 Ir $^4F_9/2$ s^2d^7 | 78 Pt 3D_5 s^1d^9 | 79 Au $^2S_{1/2}$ s^1d^{10} | 80 Hg 1S_0 s^2d^{10} | 81 Tl $^2P_{1/2}$ $[f^{14}s^2d^{10}]p^1$ | 82 Pb 3P_0 p^2 | 83 Bi $^4S_{3/2}$ p^3 | 84 Po 3P_2 p^4 | 85 At $(^2P_{3/2})$ p^5 | 86 Rn 1S_0 p^6 |
| 108 Uno | 109 Une f^1s^2 | | | | | | | | | |
| | | | s^1d^{10} | s^2d^{10} | p^1 | p^2 | p^3 | p^4 | p^5 | p^6 |
| d区 | | | ds区 | | p区 | | | | | |
| 63 Eu $^8S_{7/2}$ f^7 | 64 Gd $^6D_7/2$ f^7d^1 | 65 Tb $(^6H_{11/2})$ f^8 | 66 Dy $(^6I_6)$ f^{10} | 67 Ho $(^4I_{13/2})$ f^{11} | 68 Er $(^3H_6)$ f^{12} | 69 Tm $^2F_{7/2}$ f^{13} | 70 Yb 1S_0 f^{14} | 71 Lu $^2D_{5/2}$ $f^{14}d^1$ | | |
| 95 Am $(^6S_{7/2})$ f^7 | 96 Cm $(^3D_2)$ f^7d^1 | 97 Bk $(^6H_{13/2})$ f^8 | 98 Cf $(^3I_6)$ f^{10} | 99 Es $(^4I_{15/2})$ f^{11} | 100 Fm $(^3H_6)$ (f^{12}) | 101 Md $(^2F_{7/2})$ (f^{13}) | 102 No $(^1S_0)$ f^{14} | 103 Lw $(^2D_{5/2})$ $(f^{14}d^1)$ | | |

至于 s 区元素 s^2 或 s^1 或 s^2 , 电离时就失去 x 个 s 电子成为 x 价正离子。

此外, 周期表中还有两个 f 区元素 $s^2d^1f^x$, 一个是镧系元素, 它们的 $4f$ 和 $5d$ 的能量差较大, 故一般先失去 2 个 s 电子和 1 个 d 电子, 成为 3 价正离子, 但有时为了形成 f^0 、 f^7 、 f^{14} 等稳定结构, 也可以少失去或多失去一个电子成为 +2 或 +4 价离子; 另一个为锕系元素, 由于内层电子已屏蔽得很完全了, 故 $5f$ 和 $6d$ 电子能量差较小, 除了一般失去 s^2d^1 表现 +3 价外, 还可失去 x 个 f 电子 ($x = 0 \sim 3$) 而使化合价增高至 +6 价。

思考题与习题

1. 经典物理学在研究微观物体的运动时遇到过哪些困难? 举例说明之。如何正确对待量子论?

2. 电子兼具波动性的实验基础是什么? 宏观物体有没有波动性? “任何微观粒子的运动都是量子化的, 都不能在一定程度上满足经典力学的要求”, 这样说确切吗?

3. 怎样描述微观质点的运动状态? 为什么? 波函数有哪些重要性质? 为什么?

4. 简述薛定谔方程得来的线索。求解该方程时应注意什么?

5. 通过一维和三维势箱的解, 可以得出哪些重要结论和物理概念?

6. 写出薛定谔方程的算符表达式。你是怎样理解这个表达式的?

*7. 量子力学中的算符和力学量的关系怎样?

8. 求解氢原子和类氢离子基态和激发态波函数的思想方法是怎样的?

9. 通过氢原子薛定谔方程一般解的讨论明确四个量子数的物理意义。

10. 怎样根据波函数的形式讨论“轨道”和电子云图象? 为什么不能说 p_x 和 p_y 就是分别代表 p_x 和 p_y ?

11. 怎样来研究多电子原子的结构? 作过哪些近似? 用过哪型模型? 试简单说明之。

12. 电子的自旋是怎样提出的? 有何实验依据? 在研究原子内电子运动时, 我们是如何考虑电子自旋的?

*13. 哈特里-福克SCF模型考虑了一些什么问题?交换能有何意义?

14. 怎样表示原子的整体状态?光谱项、光谱支项各代表什么含义?洪特规则、选择定则又是讲的什么内容?

15. 原子核外电子排布的规律是什么?现在哪些问题你比过去理解得更深入了?通过本章学习,你在思想方法上有何收获?

16. 巴尔末起初分析氢原子光谱是用波长 $\lambda = c \left(\frac{n^2}{n^2 - 4} \right)$, 其中 c 为常数, n 为大于 2 的正整数, 试用里德伯常数 \tilde{R}_H 求出 c 值。

17. 试计算氢原子中电子处于波尔轨道 $n=1$ 和 $n=4$ 时的动能(单位: J)和速度(单位: $m \cdot s^{-1}$)。

18. 已知电磁波中电场强度 ϵ 服从波动方程 $\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t^2}$, 试说明函数 $\epsilon(x, t) = \epsilon_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$ 是这个方程的解。其中 c 表示光速。

19. 试计算具有下列波长的光子的能量和动量

- | | |
|------------------|---------------------|
| (a) 1 nm (X-射线) | (b) 200 nm (紫外光) |
| (c) 600 nm (可见光) | (d) 10^4 nm (红外线) |
| (e) 1 m (微波) | (f) 10 m (无线电波) |

20. 计算下列粒子的德布罗意波长, 并说明所得结果的物理意义。

- 具有 200 eV 动能的电子;
- 具有 10^5 eV 能量的光子;
- 以 $1 m \cdot s^{-1}$ 速度运动的小球 (质量为 0.3 kg);
- 相应于波尔轨道 $n=1$ 和 $n=100$ 的电子。

21. 试确定在戴维逊-革末实验中加速至 75 V 的电子束垂直打在镍单晶表面上所得强度最大时的反射角。

22. 假定长度为 $l = 200 \text{ pm}$ 的一维势箱中运动的电子服从玻尔的频率规则 $h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$, 试求:

- 从能级 $n+1$ 跃迁到 n 时发射出辐射的波长 λ ;
- 波数 $\tilde{\nu}$ (单位 cm^{-1})。

23. 试证: 如果粒子位置的不确定量等于这个粒子的德布罗意波长, 则此粒子的速度不确定量等于此粒子的速度。

24. 用一台光子显微镜测定原子中电子的位置,定到 10^{-11} m范围内,试问用该法定电子的位置时,电子的动量不确定量有多大?

25. 假定三维势箱中薛定谔方程的解具有形式为

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

(式中: $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$)

(a) 试证这函数是归一化的;

(b) 在 $a=b=c=100$ pm情况下,试求出直径为 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.1$ pm,而其中心在 $x=20$ pm, $y=30$ pm, $z=50$ pm的微观体积元

中,发现一个电子处于这两种状态 $\begin{cases} n_x & n_y & n_z \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{cases}$ 时的几率。

26. 下列函数,哪几个是算符 d^2/dx^2 的本征函数?并求出相应的本征值:

$$\begin{array}{ll} \text{(a)} e^{imx}, & \text{(b)} \sin x; \\ \text{(c)} x^2 + y^2; & \text{(d)} (a-x)e^{-x} \end{array}$$

27. 如果算符 \hat{Q} 对任两个波函数 ψ_1 和 ψ_2 的作用满足 $\hat{Q}\psi_1 = \phi_1$, $\hat{Q}\psi_2 = \phi_2$,而对于 ψ_1 和 ψ_2 的任意线性组合 $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ (c_1 和 c_2 分别为任意常数)能满足

$$\begin{aligned} \hat{Q}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) &= c_1\hat{Q}\psi_1 + c_2\hat{Q}\psi_2 \\ &= c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \end{aligned}$$

则称算符 \hat{Q} 为线性算符。试问 \hat{p}_x , $\frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{dx^2}$ 中哪几个是线性算符?

*28. 如果算符 \hat{Q} 能满足

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

则称算符 \hat{Q} 是厄密算符。试问 \hat{p}_x , $\frac{d}{dx}$, $\frac{d^2}{dx^2}$ 中哪几个是厄密算符?

29. 试求长度为 l 的一维势箱中,处于 $n=3$ 状态的一个粒子的 x^2 和 p^2 的平均值 $\overline{x^2}$, $\overline{p^2}$ 。

30. 在边长为 a , b , c 的三维势箱中,求量子数为 n_x , n_y , n_z 状态时的:

- (a) \overline{x} ; (b) $\overline{p_x}$, 试问: (c) $\overline{x^2}$ 是否等于 $(\overline{x})^2$; (d) \overline{xy} 是否等于 $\overline{x} \cdot \overline{y}$ 。
 (31) 请写出 Na^+ 及 F^- 的薛定谔方程算符表达式。

32. 在原子、分子问题的讨论中频繁地出现这样的积分

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta r} r^n dr = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

试用关于定积分的微分的莱伯尼兹 (Leibniz) 定理

$$\frac{d}{d\beta} \int_a^b f(\beta, r) dr = \int_a^b \frac{\partial}{\partial \beta} f(\beta, r) dr$$

对上述积分结果作简单的推导。

33. 假定激发态 $\psi_2(r) = N_2(b-r)e^{-ar}$ 是氢原子径向薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{r} R = ER$$

的一个解, 试求其 a , b , N 的值以及相应的能量 E 。

34. 假定氢原子的激发态具有这样的形式 $\psi = yf(r)$, 试根据薛定谔方程的球极坐标形式推导其径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{df}{dr} \right) - \frac{Ze^2}{r} f(r) = Ef(r)$$

35. 已知类氢离子某一激发态的径向波函数及球谐函数分别为

$$R_{n,l} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$Y_{l,m} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

试作该电子云的径向分布及角度分布示意图, 并写出其量子数 n, l, m 的值, 为什么?

36. 试验证: (a) 氢原子波函数 $\psi_{3d_{3z^2-r^2}}$, $\psi_{3d_{zx}}$, $\psi_{3d_{yz}}$, $\psi_{3d_{xy}}$, $\psi_{3d_{x^2-y^2}}$ 是彼此正交的。(b) 对于一定角量子数 l 的所有角度分布函数 $Y^2(\theta, \phi)$ 的总和是与 θ, ϕ 无关的常数。由此可得出什么结论?

37. 试求在 $r = 1.1a_0 \rightarrow 1.105a_0$, $\theta = 0.2\pi \rightarrow 0.201\pi$, $\phi = 0.6\pi \rightarrow 0.601\pi$ 所围成的体积元内找到氢原子 $1s$ 电子的几率。

38. 在上题体积元内找到氢原子 $2p_z$ 电子的几率为何?

39. 请写出 Be 的激发态 $\text{Be}(1s^2 2s 2p)$ 的所有可能的斯莱脱行列式波函数。

40. 试由氮元素的激发态 $(1s)^1(2s)^1$ 的下自旋态的斯莱脱行列式推导库仑能和交换能的表达式, 并排出它的光谱项。

41. 验证下列电子组态所构成的光谱项:

(a) ns^1np^1 ; 3P , 1P ;

(b) np^1nd^1 ; 3F , 3D , 3P , 1F , 1D , 1P

42. 试找出周期表中前10个元素基组态的基谱支项的符号。

43. 元素镱(66号Dy)基态中最后一个电子的四个量子数 n 、 l 、 m 、 m_s 是什么? 试推断该元素基组态的基谱支项。

44. 第39号元素镱(Y)的可能组态有 $5s^24d^1$ 及 $5s^14d^2$, 由光谱实验知其基谱支项为 $^2D_{3/2}$, 试判断哪种组态是正确的。

本章主要参考书目

- [1] 徐光宪、王祥云,《物质结构》第二版,高等教育出版社(1987)。
- [2] 谢有畅、邵美成,《结构化学》,人民教育出版社(上册1979年、下册1980年)。
- [3] 吉林大学等校编,《物理化学基本原理(下)》,人民教育出版社(1977年)。
- [4] 何福成、朱正和,《结构化学》,人民教育出版社(1979年)。
- [5] 郭用猷,《物质结构基本原理》,高等教育出版社(1985年)。
- [6] 王国雄,《原子轨道与分子轨道》,高等教育出版社(1986年)。
- [7] R. 瑞斯尼克著,《相对论和早期量子论中的基本概念》,上海科技出版社(1978年)。
- [8] 徐光宪、黎乐民,《量子化学基本原理和从头计算法(上)、(中)》(中册作者还有王德民),科学出版社(1981年)。
- [9] Ira N. 赖文著,宁世光等译,《量子化学》,人民教育出版社(1981年)。
- [10] 金松寿著,《量子化学基础及其应用》,上海科技出版社(1980年)。
- [11] 周世勋,《量子力学教程》,人民教育出版社(1979年)。
- [12] C. A. 库尔森著、陆浩等译,《原子价》,科学出版社(1966年)该书第二版C. A. 库尔森原著, R. 麦克威尼修订,余敬曾译科学出版社(1986)。
- [13] J. N. 默雷尔等著、文振翼等译,《原子价理论》,科学出版社

(1979年)。

[14] M. Karplus & R. N. Porter, *Atoms and Molecules* (1970年), 王荣顺、黄敬安、³⁰⁰王惠忠等译,《原子和分子》,科学出版社(1986年)。

[15] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, Inc. (1968年)。

第二章 共价键理论和分子结构

前面的量子力学基本原理和原子结构的知识已为我们现在研究分子结构和化学键打下基础。两个或多个原子之所以能结合在一起形成稳定的分子,是因为原子间存在着某种强烈的相互作用,通常称这种原子间的强相互作用为化学键。化学键大体上可分为离子键、共价键和金属键等三种基本类型,其中共价键占居特殊地位。

人们对物质微观结构探讨和认识的历史,就是化学键概念形成和发展的过程。19世纪中,大量化合物的发现和合成,定组成定律的提出,同分异构现象的确认,使研究分子结构问题提到日程。1852年到1858年间,弗兰克莱德(Frankland)和库柏(Couper)提出:在化合物中,原子间是以“结合力”、“键”、“亲合力”相联结,各种原子间的键数或亲合力的程度不同。这便是化学键的早期概念和原子价的雏形。19世纪末,电子的发现,原子模型的提出,以及由X-射线谱对元素核电荷数和核外电子数的确定,为化学键概念的发展准备了实验基础。1916年到1919年,柯赛尔(Kossel)和路易斯(Lewis)等提出了化学键的电子理论,他们根据惰性气体原子的电子层结构特别稳定这一事实,提出各元素原子总是力图使其最外层具有八电子的稳定结构。柯赛尔用电子的得失解释正负离子的结合;路易斯以共用电子对说明非极性化合物的组成;兰谬尔(Langmuir)指出,原子的结合有“共价”和“电价”之分等等。

化学键电子理论虽然能定性地解释原子间作用的反应性和彼此结合的稳定性,然而不能说明原子间化学键的本质。随着量子力学进入到分子结构的研究领域,人们对化学键的本质开始有了

深入的认识，提出了化学键的量子理论，并且围绕着共价键的研究，形成了价键（VB）理论、分子轨道（MO）理论和配位场（L.F）理论，构成了化学键理论的主体。

1927年，海特勒和伦敦首次成功地根据量子力学基本原理，采用了形象的“电子配对”成键概念，介释了 H_2 的结构。后来斯莱脱和泡令推广这一概念于其它双原子分子中，特别是由于后来原子轨道杂化概念的引进，说明了一些多原子分子的结构，从而奠定了现代价键理论的基础。从1928年开始，由慕利肯和洪特等人在分子光谱的实验基础上逐步发展了分子轨道理论，由于它能解释价键理论所不能解释的许多事实，所以发展很快，实际上已成为当代化学键理论中最重要的部分。

本章主要讨论分子轨道理论及其在分子结构中的应用。在以 H_2^+ 为典型开始介绍MO理论的基本思想后，首先讨论双原子分子结构和双中心键；接着讨论多原子分子的结构及相应的各种化学键型，即定域键、离域键和多中心键；最后介绍分子对称性知识和群表示概念以及构造对称性匹配函数的简单方法。由于篇幅和学时的限制，本章中价键理论就不再介绍了，读者可参阅同类教材或参考书。其部分重要成就则吸收到定域分子轨道模型中加以介绍。配位场理论将在下一章中讨论。

§ 2-1 H_2^+ 中的分子轨道及其共价键本质

原子和分子在结构上的主要差别在于原子是单核的，而分子则是多核的。研究原子结构是从最简单的H原子开始，同样，研究分子结构就从最简单的 H_2^+ 开始。 H_2^+ 是J.J.汤姆逊于阴极射线中发现的。在通常条件下，它极易从所碰到的原子或分子中夺取一个电子成为 H_2 ，故不易发现其存在。 H_2^+ 仅有两个H核和一个电子，然而其分子轨道及化学键却具有一般分子中分子轨

道和化学键的基本特征。量子力学处理 H_2^+ 结构，不仅能够得到一些很有价值的结果，而且可以抽提出一些重要的物理概念，对用分子轨道方法研究复杂分子的结构很有启发性。

所谓分子轨道就是当用轨道模型处理分子时，描述其中单电子的运动状态的波函数（参看 §1-8）。

1. 定核近似和 H_2^+ 的薛定谔方程

H_2^+ 相当于氢分子失去一个电子，所以是个三体问题，其坐标关系如图 2-1.1 所示。图中 a 、 b 代表两个氢核，其间距离为 R ， r_a 、 r_b 代表电子与两个氢核的距离。为了计算和书写方便，且使计算结果不受基本常数精确度的影响，量子力学处理分子问题时常采用原子单位：

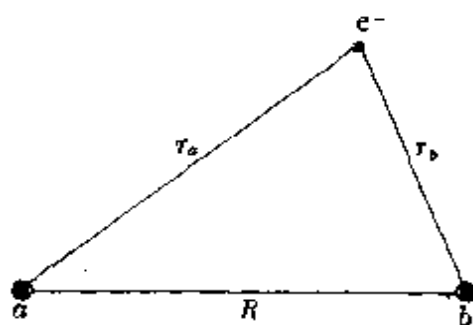


图 2-1.1 H_2^+ 的坐标

单位长度：

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{4\pi^2m_e e^2} = 0.529177 \text{ \AA} \\ &= 52.9177 \text{ pm (称为 1 bohr)} \end{aligned}$$

单位质量：

$$\begin{aligned} m_e \text{ (电子质量)} &= 9.1095 \times 10^{-28} \text{ g} \\ &= 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned}$$

单位电荷：

$$e \text{ (电子电荷)} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{单位能量: } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2116 \text{ eV (= 1 hartree)}$$

(氢原子基态的能量为 $-\frac{1}{2}$ 能量单位 = -13.6058 eV) 按照原子单

位, H_2^+ 体系的精确哈密顿算符为^①

$$\hat{H}(r_e, r_a, r_b) = -\frac{1}{2} [\nabla_e^2 + \nabla_a^2/1836 + \nabla_b^2/1836] - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (2-1.1)$$

符号 r_e, r_a, r_b 分别代表电子和两个核的空间坐标; 式中方括号

① H_2^+ 的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_b} \nabla_b^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \psi = E\psi$$

或
$$\left[\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2} \left(-\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{\nabla_a^2}{2 \times 1836} - \frac{\nabla_b^2}{2 \times 1836} \right) - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} E \psi$$

令 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{4\pi^2 m_e e^2}$ 代入上式, 且在两边再乘以 a_0 , 得

$$\left\{ a_0^2 \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) - \frac{1}{2 \times 1836} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \right) - \frac{1}{2 \times 1836} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_b^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_b^2} \right) \right] - \frac{1}{r_a/a_0} - \frac{1}{r_b/a_0} + \frac{1}{R/a_0} \right\} \psi = \left[E / \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \right] \psi$$

或
$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial (x_e/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y_e/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z_e/a_0)^2} \right] - \frac{1}{2 \times 1836} \left[\frac{\partial^2}{\partial (x_a/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y_a/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z_a/a_0)^2} \right] - \frac{1}{2 \times 1836} \left[\frac{\partial^2}{\partial (x_b/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y_b/a_0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z_b/a_0)^2} \right] - \frac{1}{r_a/a_0} - \frac{1}{r_b/a_0} + \frac{1}{R/a_0} \right\} \psi = \left[E / \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \right] \psi$$

式中除 ψ 外, 等号右端是用原子单位表示的能量, 等号右端是以原子单位表示的算符。

内代表电子和两个核的动能，第二、三项分别为电子与 a 、 b 核的吸引能，第四项为两个核之间的排斥能。其中 1836 是以电子质量为单位的质子质量。

从 (2-1.1) 式可清楚看出， H_2^+ 的精确哈密顿算符 $\hat{H}(r_a, r_b)$ 包括两个核和一个电子的运动，即体系的能量依赖于两个核与电子的所有坐标。显然，它相应的薛定谔方程是难于求解的。然而，我们最关心的是分子中电子的运动，通常对分子体系采用玻恩-奥本海默定核近似进行处理（参阅 p 54）。

所谓定核近似就是指在研究分子问题时，可把核视为固定不动，从而把电子和原子核的运动分离开处理的一种近似。我们知道原子核的质量要比电子大几千倍，而电子绕核运动速度又很大（快要达到 $10^6 \sim 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，核的运动速度只有 $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）。借用经典的说法，电子“绕核一匝”，核只动了 10^{-13} m （设原子大小为 10^{-10} m 数量级）。也可以说，电子的运动可以绕核随时进行调整，而保持定态不变。既然在定核近似下核固定不动，就可略去核的动能，把电子视为处于固定的核势场中运动，所有电子的总能量近似地作为实际分子体系中相应的能量。由于有了定核近似的思想，使本来有多核运动参与的复杂体系简化为仅在固定核构型势场中运动的电子体系。于是，在考虑电子运动时，把核坐标当作固定参数，把核间排斥能当作常数，这样做不仅使电子的运动与核运动分开，而且使体系的薛定谔方程简化，更便于求其近似解。此处指出，定核近似是有实验根据的，这是一个相当好的近似，它给计算带来的误差完全可以略之不计。

现在，让我们进一步研究 H_2^+ 的薛定谔方程。按照定核近似， H_2^+ 的核间距可作为常数，核间排斥能成为恒值，这样电子在核势场中的哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (2-1.2)$$

其薛定谔方程为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi = E\psi \quad (2-1.3)$$

式中 E 近似地代表着 H_2^+ 体系的能量，方程的每个解都代表着 H_2^+ 体系在给定核构型下的一种可能状态。显然，体系的哈密顿量是核间距的函数，即当着 a, b 核之间的距离 R 发生变化时，则电子的运动状态及能量都要发生相应的改变。

2. 变分原理及线性变分法

对于多质点的分子体系，其薛定谔方程一般无法精确求解， H_2^+ 虽然可以精确求解，但涉及的数学较难，且不易推广，因此在量子化学中常采用近似求解法，与多电子原子的情况一样，对分子也常采取轨道模型，并以线性变分法求得分子轨道波函数。

(1) 变分原理 对于给定体系的哈密顿算符 \hat{H} ，如果存在任意归一化的品优波函数（即合格波函数） φ ，则有

$$\bar{E} = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (2-1.4)$$

此式被称为变分积分。其中 φ 为变分函数； E_0 为 \hat{H} 的最低本征值，即体系基态能量。(2-1.4) 式表明，体系的哈密顿算符 \hat{H} 关于 φ 的平均能量 \bar{E} 必是体系基态能量 E_0 的上限，这就是变分原理。其证明如下：

若将 φ 按照体系 \hat{H} 的本征函数 f_i 所组成的完备集合展开：

$$\varphi = c_0 f_0 + c_1 f_1 + \cdots + c_i f_i + \cdots + c_n f_n = \sum_{i=0}^n c_i f_i \quad (2-1.5)$$

利用本征函数 f_i 的正交归一性可得平均能量为

$$\bar{E} = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* c_i E_i \quad (2-1.6)$$

式中 E_i 为算符 \hat{H} 关于 f_i 的本征值。因为 $c_i^* c_i$ 恒为正值，且有

$\sum_{i=0}^{\infty} c_i^* c_i = 1$ 及 $0 < c_i^* c_i < 1$ ，显然存在

$$\bar{E} - E_0 = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* c_i (E_i - E_0) \geq 0$$

故有 $\bar{E} \geq E_0$ ，于是变分定理得到证明。

例如：设 $\hat{H} f_0 = E_0 f_0$ ， $\hat{H} f_1 = E_1 f_1$ ，则 $\int f_0 f_1 d\tau = 0$ ，

$\int f_0 f_0 d\tau = \int f_1 f_1 d\tau = 1$ 。若取 $\varphi = \sqrt{\frac{1}{3}} f_0 + \sqrt{\frac{2}{3}} f_1$ ，则有 $\bar{E} =$

$$\int \varphi \hat{H} \varphi d\tau = \frac{1}{3} E_0 + \frac{2}{3} E_1 = E_0 + \frac{2}{3} (E_1 - E_0) \geq E_0$$

若 φ 尚未归一化，其归一化常数为 N ，由于

$$N^2 = \frac{1}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \quad (2-1.7)$$

将 $N\varphi$ 及 (2-1.7) 式代入 (2-1.4) 式中，则得

$$\bar{E} = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (2-1.8)$$

显然此式更便于应用。

(2) **线性变分法** 对某个体系实行变分处理时，首先碰到的是如何选取变分函数。这是变分法中最重要的问题。因为所选变分函数是否得当，决定着最后计算结果的好坏和计算的繁难程度。大量计算经验证明，所选变分函数如能较好地适应分子内部吸引和排斥及其相互作用的具体情况，则在作变分运算时常能以

较小的工作量取得相当好的结果。

在量子化学计算中,广泛采用的是线性变分函数,它是满足体系边界条件的 m 个线性无关的函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ 的线性组合:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_m \phi_m \quad (2-1.7)$$

这里常用实函数作为变分函数。但它并不必定是正交归一的。采用线性变分函数的变分法通常称之为线性变分法。在量子化学中它的用途非常广泛。

变分函数一经选定,接着的问题便是根据变分原理运用 (2-1.8) 式求得能使体系平均能量 \bar{E} 最低的一组组合系数 c_i ($i = 1, 2, \dots, m$)。把 (2-1.9) 式代入 (2-1.8) 式得

$$\bar{E} = \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_m^* \phi_m^*) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_m \phi_m) d\tau}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^* + \dots + c_m^* \phi_m^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_m \phi_m) d\tau} \quad (2-1.10)$$

如果采用实变分函数,则式中‘*’标号都可省去。为使变分原理得到满足(即使得 \bar{E} 最低),必须调整系数 c_i 使之满足下面求极值的诸方程:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = \dots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_m} = 0 \quad (2-1.11)$$

由此可得一组求解 c_i 的 m 个联立方程,称为久期方程。运用线性代数方法可很方便地求得久期方程的 m 套非零解。由其中与最低 \bar{E} 值相对应的一套解 c_1, c_2, \dots, c_m 便可组成基态的近似分子轨道波函数,所对应的 \bar{E} 值便是基态能量的近似值。如所选变分函数愈得当,则近似程度愈高。下面以 H_2^+ 为例阐明其应用方法。

3. 用线性变分法对 H_2^+ 的第一步近似处理—— H_2^+ 中分子轨道的第一步近似。

(1) 变分函数的选择: 我们注意到,在 H_2^+ 的薛定谔方程

(2-1.3) 式中, 当核间距离 R 较大时, 如电子靠近 a 核, 远离 b 核, 也就是 r_a 比起 r_b 和 R 来要小得多, 则在 (2-1.3) 式中的 $-\frac{1}{r_b}$ 和 $\frac{1}{R}$ 项可以忽略。这时, 基态 H_2^+ 的电子波函数应与基态氢原子波函数 (1-6.9) 式相似, 于是 (2-1.3) 式即变为

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right)\phi_a = E_a\phi_a \quad (2-1.12)$$

此式即是氢原子的薛定谔方程, 其相应的基态为

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_a} \quad (2-1.13)$$

此式以 a_0 为长度单位。如果在氢分子离子中, 电子靠近 b 核远离 a 核时, 同样有

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b}\right)\phi_b = E_b\phi_b \quad (2-1.14)$$

和

$$\phi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_b} \quad (2-1.15)$$

但实际上 H_2^+ 体系中的电子既非固定于 a 核附近又非固定于 b 核附近, 而是运动于整个分子空间, 因此我们不妨选取这两个函数作为基函数, 于是试探变分函数可表示为

$$\varphi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \quad (2-1.16)$$

这是泡令于1928年首先建议的。此式另一方面的物理意义在于分子轨道 φ 是由原子轨道因相互交盖而发生了加强性干涉效应所形成的。这当然是由于电子的波动性而产生的结果。(2-1.16) 式又常称为由原子轨道线性组合为分子轨道法, 简称 LCAO-MO 法。这是分子轨道理论最常用也是最有效的方法。

(2) 建立久期方程及久期行列式并确定能量: 将 (2-1.16) 式

代入(2-1.8)式中, 得

$$E = \frac{\int (c_1\phi_a + c_2\phi_b)\hat{H}(c_1\phi_a + c_2\phi_b)d\tau}{\int (c_1\phi_a + c_2\phi_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau}{c_1^2 \int \phi_a^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \phi_a \phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b^2 d\tau}$$

(2-1.17)

上式中应用了关系式:

$$\int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = \int \phi_b \hat{H} \phi_a d\tau$$

如果 ϕ_a 及 ϕ_b 为复数, 应取 $\int \phi_a^* \hat{H} \phi_b d\tau = \int \phi_b (\hat{H} \phi_a)^* d\tau$, 这对任何品优的 ϕ_a 及 ϕ_b 都合用, 是所有量子力学中所用力学量算符的通性, 称为算符的厄密性 (其推导请看量子力学专著, 例如 I. N. 赖文著、宁世光等译《量子化学》§7.2)。令

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau, \quad H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau \quad (2-1.18a)$$

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = H_{ba} \quad (2-1.18b)$$

$$S_{aa} = \int \phi_a \phi_a d\tau, \quad S_{bb} = \int \phi_b \phi_b d\tau \quad (2-1.18c)$$

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau = S_{ba} \quad (2-1.18d)$$

将(2-1.18)式代入(2-1.17)式, 得

$$E = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 S_{aa} + 2c_1c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}} \quad (2-1.19)$$

根据 (2-1.11) 式, 将 (2-1.19) 式分别对 c_1 、 c_2 求偏导, 则得久期方程组

$$\begin{aligned} c_1(H_{aa} - ES_{aa}) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - ES_{bb}) &= 0 \end{aligned} \quad (2-1.20)$$

这是含有待定系数 c_1 、 c_2 的齐次线性方程组, 显然有一组零解, 即 $c_1 = c_2 = 0$, 这无意义; 我们要求得到 c_1 和 c_2 的非零解, 必须有下面的久期行列式 (方程):

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-1.21)$$

因为 H_2^+ 中两个氢核是等同的, 所以

$$H_{aa} = H_{bb}$$

又因 ϕ_a 和 ϕ_b 均为归一化波函数, 则有

$$S_{aa} = S_{bb} = 1$$

于是, (2-1.21) 式即化为

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-1.22)$$

展开行列式, 得

$$E^2(1 - S_{ab}^2) + E(2H_{ab}S_{ab} - 2H_{aa}) + (H_{aa}^2 - H_{ab}^2) = 0 \quad (2-1.23)$$

由此得到 E 的两个解为

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (2-1.24a)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (2-1.24b)$$

则 E_1 和 E_2 即是 H_2^+ 的基态和第一激发态的第一步近似能量。

(3) 求系数确定体系状态: 现在, 可以利用得到的能量, 借助于久期方程和归一化条件求出系数 c_1 、 c_2 , 从而确定体系的状态。把 E_1 代入 (2-1.20) 式中, 得 $c_1 = c_2$, 则 (2-1.16) 化为

$$\psi_1 = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b = c' (\phi_a + \phi_b) \quad (2-1.25a)$$

把 E_2 代入 (2-1.20) 式中, 得 $c_1 = -c_2$, 则 (2-1.16) 式化为

$$\psi_2 = c_1 \phi_a - c_2 \phi_b = c'' (\phi_a - \phi_b) \quad (2-1.25b)$$

由 ψ_1 、 ψ_2 的归一化条件可确定 c' 、 c'' , 即

$$\begin{aligned} \int \psi_1^2 d\tau &= c'^2 \int (\phi_a + \phi_b)^2 d\tau \\ &= c'^2 \left(\int \phi_a^2 d\tau + 2 \int \phi_a \phi_b d\tau + \int \phi_b^2 d\tau \right) \\ &= c'^2 (2 + 2S_{ab}) = 1 \end{aligned}$$

所以

$$c' = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \quad (2-1.26a)$$

同样方法可得

$$c'' = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} \quad (2-1.26b)$$

把 c' 、 c'' 分别代入 (2-1.25a) 和 (2-1.25b) 式, 得

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\phi_a + \phi_b) \quad (2-1.27a)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\phi_a - \phi_b) \quad (2-1.27b)$$

此乃 H_2^+ 的基态和第一激发态的第一步近似分子轨道波函数。

4. 对 H_2^+ 的第一步近似分子轨道的讨论——离域效应

由 H_2^+ 的第一步近似解 (2-1.24) 及 (2-1.27) 式, 可使我们对共价键成因中最基本的因素之一——“离域效应”的起因及其所起的作用有所认识。以下分析方法是吕登堡 (K. Ruedenberg) 及其合作者在王守竞、罗定 (P. O. Löwdin) 及柯尔逊 (C. A. Coulson) 等人工作基础上提出来的 (参看 [2] 及 [5])。先简述 (2-1.24) 式中 S_{ab} 、 H_{aa} 及 H_{ab} 这三个符号的物理意义:

(1) S_{ab} 称为重叠积分，简用 S 表示。根据(2-1.18d)式

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$

这个积分只有当有特定的区域存在，在这区域中 ϕ_a 及 ϕ_b 都有显著大小的值时，才有显著的大小，这个区域称之为 ϕ_a 及 ϕ_b 的交盖区。故 S_{ab} 的大小可表示 ϕ_a 与 ϕ_b 相互交盖的程度。由图 2-1.2 可以看出，当 $R \Rightarrow \infty$ 时， ϕ_a 与 ϕ_b 不发生交盖，故 $S_{ab} = 0$ ，当 $R = 2$ 时可以算出 $S_{ab} = 0.586$ ，当 $R = 0$ 时 ϕ_a 与 ϕ_b 完全重叠 $S_{ab} = 1$ (这实际上是不可能的)。

(2) H_{aa} 称为库仑积分，简用 α 表示。由 H_2^+ 的哈密顿算符 (2-1.2) 式及 (2-1.18a) 式可知

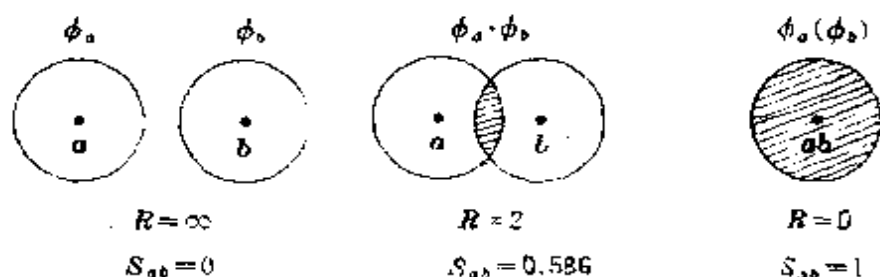


图 2-1.2 原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 的重叠

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] \phi_a d\tau + \frac{1}{R} \int \phi_a \phi_a d\tau - \int \phi_a \frac{1}{r_b} \phi_a d\tau \end{aligned}$$

由于 $-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}$ 即孤立氢原子的 \hat{H} ， ϕ_a 为其归一化的本征函数，

故得

$$H_{aa} = E_H + \frac{1}{R} - \varepsilon_{aa} \quad (2-1.28)$$

式中 E_H 表示孤立氢原子的能量， $\frac{1}{R}$ 为两个原子核之间的库仑排斥能。第三项 ε_{aa} 为

$$\varepsilon_{aa} = \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau \quad (2-1.29)$$

负号即 $-\varepsilon_{aa}$ 表示当电子占用 a 核原子轨道 ϕ_a 时所受 b 核的库仑吸引能，后两者都与库仑作用有关，故 H_{aa} 被称为库仑积分。
 $-\varepsilon_{aa}$ 可看成为以 a 核为球心以球状分布的电子云与 b 核间的库仑吸引能，故 ε_{aa} 与 $\frac{1}{R}$ 应很接近。故由 (2-1.28) 式可知，单凭各微粒间的库仑作用是不可能使体系能量显著降低的。

(3) H_{ab} 称为交换积分，简用 β 表示：

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau$$

此积分好象是由 H_{aa} 和 H_{bb} 间交换一个轨道而得来的，故称之为交换积分。(要注意，这里交换积分的含义与第一章中 (1-9.14) 式的交换积分含义是完全不同的两个概念。)由 2-1.2 式及 2-1.18 b 式可知

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \phi_b d\tau \\ &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right] \phi_b d\tau + \\ &\quad \frac{1}{R} \int \phi_a \phi_b d\tau - \int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau \end{aligned}$$

考虑 (2-1.14) 式及 (2-1.18 d) 式得

$$H_{ab} = E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \epsilon_{ab} \quad (2-1.30)$$

其中

$$\epsilon_{ab} = \int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau \quad (2-1.30a)$$

很明显，只有当 ϕ_a 与 ϕ_b 有显著重叠区时 S_{ab} 及 ϵ_{ab} 才有显著大小。故可认为 H_{ab} 是由 ϕ_a 与 ϕ_b 相互重叠而产生的。

将(2-1.28)式与(2-1.30)式代入(2-1.24a)及(2-1.24b)中得

$$E_1 = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} + \epsilon_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (2-1.24c)$$

$$E_2 = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (2-1.24d)$$

由(2-1.24c)式结合上面把 ϵ_{aa} 近于 $\frac{1}{R}$ 的估计,可知只有依靠 ϵ_{ab} 这一项才可使 $E_1 < E_H$, 而 ϵ_{ab} 又是由 ϕ_a 与 ϕ_b 相互重叠而产生的。由此可知, ϕ_a 与 ϕ_b 相互重叠是使 H^+ 与 H 之间有可能成键的基本原因。

为要深入地理解 H_2^+ 中共价键的成因,有必要进一步分析:为什么原子轨道相互重叠可使体系能量降低?其原因不难从电子运动的波动性来求得理解。我们把第一步近似波函数(2-1.27a)式加以具体分析:

由于在 a 核和 b 核间没有任何位垒存在, H_2^+ 中的一个电子应能以相等的机会属于这两个核,故如不考虑波函数 ϕ_a 和 ϕ_b 的相互作用,则 H_2^+ 中电子的行为应以 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_a$ 或 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_b$ 来描述。图 2-3 中横坐标表示键轴 z 的方向, a ($z = -1$) 及 b ($z = +1$) 分别表示核 a 及核 b 的位置,纵坐标表示波函数的数值。曲线 I_a

及 I_b 分别表示 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_a$ 及 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_b$ 的情况。

但是由于电子运动的波动性，当 ϕ_a 与 ϕ_b 相互重叠时，它们必然要发生干涉效应，这与宏观波有类似之处。于是第一步近似就以波函数 ϕ_a 与 ϕ_b 的相加来表示加强性干涉效应。若再包括归一

化因子 $\frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}$ ，就得 (2-1.27a) 所表达的 ψ_I 。它表示了原子轨道 ϕ_a 与 ϕ_b 发生了加强性干涉效应而组合成的分子轨道，图

2-1.3 中曲线 II 表示 ψ_I 与 z 的关系。

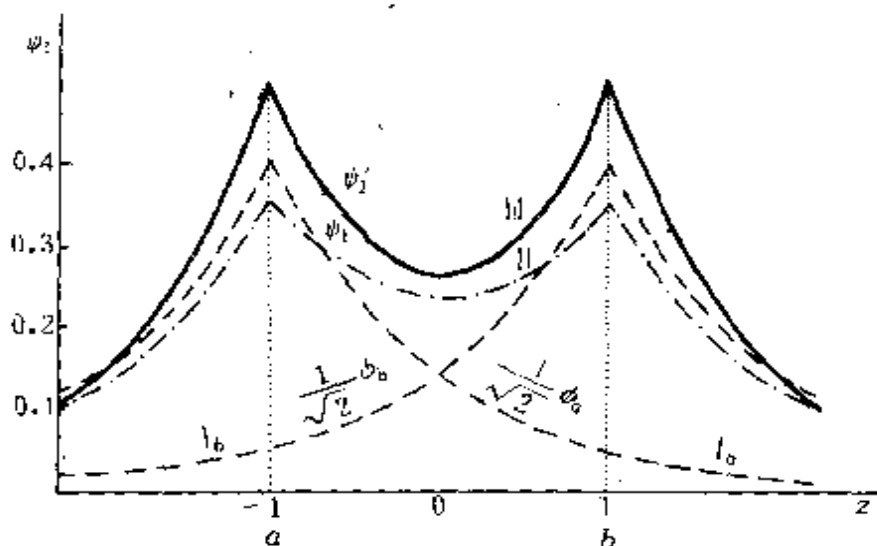


图 2-1.3 H_2 中的波函数

I_a 及 I_b ：各代表 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_a$ 及 $\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_b$ II：表示 ψ_I ，是由 ϕ_a 与 ϕ_b 间发生了加强性干涉效应 III：表示 ψ_III ，由 ϕ_a 及 ϕ_b 发生干涉效应及收缩效应

由曲线 II 与 I_a 及 I_b 的对比可明显地看出：① 在核间区 II 比 I_a 或 I_b 要平坦得多，这说明上述加强性干涉效应的直接结果是波函数靠核的区域向核中间区转移，这种转移势必使体系的总平均位能有所增大。由于动能的减小额大于位能的增加值，故加强性干涉效应可使体系总能量降低，导致成键。由 (2-1.18) 诸式运用

函数在空间分布的梯度的绝对值（其 z 分量为 $|\frac{2\psi}{2z}|$ ）减小。根据(1-4.15)式，这必导致体系平均动能显著降低；②电子云由椭球坐标可导出(2-1.24)式中的

$$S_{ab} = \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R} \quad (2-1.31a)$$

$$e_{aa} = \frac{1}{R} \left[1 - e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right) \right] \quad (2-1.31b)$$

$$e_{ab} = e^{-R}(1+R) \quad (2-1.31c)$$

(详见附录A-3)。这样由(2-1.24c)式便可计算出 E_1 与 R 的关系。图2-1.4(a)中 $\Delta E = E_1 - E_H = E_1 + 0.5 \text{ hartree}$ (式中 E_H 为孤立氢原子的能量，也就是当 H^+ 与 H 距离无穷远时的总能量)，由 ΔE 对 R 所作曲线可见当 R 不太小时， ΔE 恒为负值；在 $R = 2.5a_0$ 处 ΔE 有最低值 $\Delta E_{\min} = -0.0651 \text{ hartree} = -170.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此值即为 H_2^+ 离解能的第一步近似值。 H_2^+ 的离解能乃是 H_2^+ 离解成 H 及 H^+ 时所需的能量。 $2.5a_0$ 可称之为键长的第一步近似值。

由(1-4.13)及(2-1.27a)和(1-4.4)及(1-4.5a)可分别求出平均动能 \bar{T} 及平均位能 \bar{V} 与 R 的关系(详细计算方法此处从略)，其结果可由图2-1.4(a)中 ΔT 及 ΔV 对 R 的曲线看出：

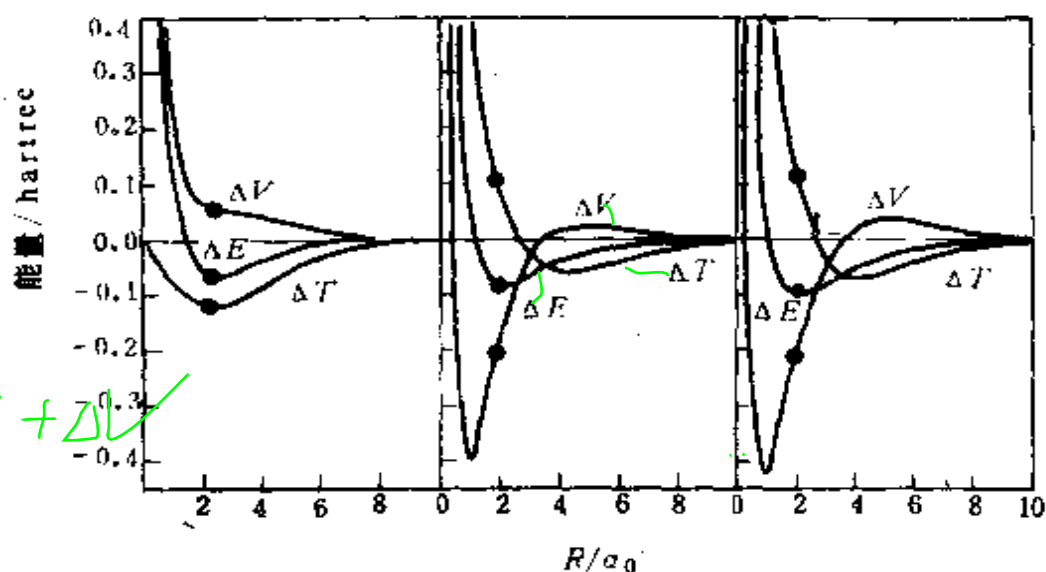
$$\Delta T = T - T_H = T - 0.5 \text{ hartree}$$

$$\Delta V = V - V_H = V + 1.0 \text{ hartree}$$

式中 T_H 及 V_H 分别表示氢原子中电子的平均动能及平均位能。这两曲线分别显示 ΔT 恒为负值， ΔV 恒为正值。当 R 不太小时， $|\Delta T| > \Delta V$ 。

综上所述，由于电子的波动性，使原子轨道 ϕ_a 及 ϕ_b 能够因相互重叠而发生加强性干涉效应，导致了分布范围比 ϕ_a 及 ϕ_b 都大得多、且在核间区分布更为平坦的分子轨道的效应，这种效应

在化学界中大多称之为离域效应。离域效应对能量的影响为：使平均动能显著减小，平均位能有所增加。当 R 不太小时， $|\Delta T| > \Delta V$ ，故可使总的能量降低， ΔE 为负值，且有最低点，即产生



(a) 泡令 (b) 芬克尔斯坦-霍劳维茨 (c) 吉尔曼-曾纳尔

图 2-1.4 H_2^+ 基态计算所得第一步(a)、第二步(b)、和第三步(c)近似中总结合能 $\Delta E = E + 0.5$ 以及其动能部分 $\Delta T = T - 0.5$ 和位能部分 $\Delta V = V + 1.0$ 随核间距离 R 而变化的情况，其中 -0.5 、 0.5 以及 -1.0 (原子单位)分别为孤立氢原子的电子总能量、动能和位能，“•”表示 R 为平衡距离时的数值

了成键效应。现在通过更广泛、更深入、更精确的研究，人们公认离域效应是一切共价键成因中最基本的因素之一。

5. 对 H_2^+ 中共价键较全面的分析——收缩效应及极化效应

由单纯考虑离域效应所得 H_2^+ 的键长为 $2.5a_0$ ，离解能为 $170.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与实验键长 $2a_0$ 及实验离解能 $269.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比，误差各达25%及36.5%左右。这说明离域效应虽极端重要，但不是共价键成因中唯一的因素，有待加以补充。

芬克尔斯坦 (B · N · Finkelstein) 与霍劳维茨 (G. E. Horowitz) 于1928年根据王守竞计算 H_2 分子所取得的成果，建议加入可调参数 ζ ，相当于调整“有效核电荷”以修改H的原子轨

道成为 ϕ'_a 及 ϕ'_b

$$\phi'_a = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_a} \quad \phi'_b = \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} e^{-\xi r_b} \quad (2-1.32)$$

并用以组成计算 H^+ 的变分函数。这样所得基态分子轨道为

$$\psi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \sqrt{\frac{\xi^3}{\pi}} (e^{-\xi r_a} + e^{-\xi r_b}) \quad (2-1.32a)$$

他们通过优化 ξ 值发现，当 $\xi = 1.24$ 时可计算得最好可能的键长为 $2.0a_0$ 及最好可能的离解能为 $228.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这键长与实验键长已非常接近，离解能则改进了 21% 左右。

吕登堡等认为芬克尔斯坦与霍劳维茨的这一改进主要是反映了“收缩效应”的要求。因为：由离域效应导致电子平均动能的降低会减小电子的离心倾向（这可与旋转着的物体因动能减小导致离心力减小相类比），这势必打破原来存在于原子中的吸引与排斥作用间的平衡。于是原子核必定会把电子云吸引得更紧缩于

其周围，使 $|\frac{\partial \psi}{\partial z}|$ 加大，使电子平均动能升高。当电子云被收缩

到一定程度时，电子的平均动能就会加大到足以使吸引与排斥作用再度达成平衡。在芬克尔斯坦与霍劳维茨的基函数中就用优选好的 ξ 值 1.24 来表达平衡时电子云被收缩的程度，相当于“有效核电荷”增大达 1.24 倍。在图 2-1.3(b) 中曲线 III 表示当 $\xi = 1.24$ 时 ψ'_1 与 z 的关系。由曲线 III 与代表单纯离域效应波函数 ψ_1 的曲线 II 相比可明显地看出

$$(1) \quad \left| \frac{\partial \psi'_1}{\partial z} \right| > \left| \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \right|, \text{ 这使 } \Delta T \text{ 增大;}$$

(2) 在 ψ'_1 态中有更多的电子云密集于两核的紧邻及两核中间地区（这当然是由其它地区转移而来），于是使得 ΔV 大幅度下降。

图2-1.4(b)中 ΔT 、 ΔV 两曲线就表达了这种情况。当 R 不过大时 ΔT 取正值,当 R 不过小时 ΔV 取负值,当 R 适中时, $|\Delta V| > \Delta T$, ΔE 为负值。并在 $R = 2a_0$ 时有最低值 -0.087 hartree。

这种恒伴随离域效应而产生的电子云紧缩、从而使能量再度发生变化的现象,称之为收缩效应。大量计算结果表明,收缩效应也是一切共价键成因中最基本的因素之一。这两个效应作用效果相反,却又相辅相成,严格地相互制约着,共同对特定共价键的性质有重要影响。

在成键过程中必定发生收缩效应,也是量子力学推论——维里定理^①的必然要求。某些分子的共价键形成过程中的收缩效应的确发生,已可由电子动量谱的实验结果证明之。^②

然而,在考虑收缩效应以后所得离解能仍有约15%的偏差。这说明,还有其它效应需要考虑。1929年吉尔曼(V. Guillemin)与曾纳尔(C. Zener)建议用加有两个可调参量 ξ_1 及 ξ_2 的非球对称原子轨道

$$\left. \begin{aligned} \phi_a'' &= ce^{-(\xi_1 r_a + \xi_2 r_b)} \\ \phi_b'' &= ce^{-(\xi_1 r_b + \xi_2 r_a)} \end{aligned} \right\} \quad (2-1.33)$$

来组成变分函数。这意味着在原子轨道 ϕ_a (或 ϕ_b)中将包含一个以 b (或 a)核为中心的因子,这个因子使 a 上原子轨道向 b 极化(向 b 偏移)。由 ξ_1 及 ξ_2 的优化结果得 $\xi_1 = 1.14$, $\xi_2 = 0.22$,所得键长仍为 $2a_0$,但离解能却改进为 0.1024 hartree = 268.85 kJ·mol⁻¹,与实验离解能仅相差约0.1%。吕登堡等认为这种改进正是原子轨

① 维里定理主要说:原子、分子体系达成平衡态的必要条件为 $T = \frac{1}{2} |V|$,即平均动能必为平均位能(负值)绝对值的一半,或者说,平均动能与体系总能量的绝对值相等。

② K. T. Leung and C. E. Brion, *Outer Valence Orbital Momentum Distributions of Carbon Dioxide By Binary (e, 2e) Spectroscopy*, *Chemical Physics* 93 319~331(1985)

道发生极化作用所致。因为：

(1) 在两核中间地区，当 r_a 加大时， r_b 在减小，这就使 ϕ''_a 所表示的电子云比芬克尔斯坦-霍劳维茨的 ϕ'_a 更偏向 b 核，而 ϕ''_b 则更偏向 a 核；

(2) 而在核外地区， r_a 及 r_b 同步加大，这可使 ϕ''_a 比 ϕ'_a 更加靠近 a 核， ϕ''_b 比 ϕ'_b 更加靠近 b 核。

这些显然是由 b （或 a ）核对 ϕ_a （或 ϕ_b ）上电子云的吸引作用而使其变形的结果，故称之为极化效应。离域、收缩及极化效应总起来对各种能量的影响表示在图2-1.4(c)中。

图2-1.5表示 H_2^+ 基态在 $R=2a_0$ 时的电子云重新分布。其中(a)图表示离域效应使电荷发生转移的情况，这是由泡令密度 $\rho_p = \psi_1^2$ 与一个质子加一个未被扰动的氢原子系统对称化的密度 $\rho_0 = \frac{1}{2}(\phi_a^2 + \phi_b^2)$ 之差，图中各曲线表示这种差值的等值线， $\rho_p - \rho_0$ 为正时（实等值线）表示有电荷从 $\rho_p - \rho_0$ 为负值（虚等值线）区域转移而来。(b)图表示芬克尔斯坦-霍劳维茨密度 $\rho_{FH} = [\psi'_1]^2$ 与 ρ_p 之差。这可反映收缩效应所产生的电荷转移。(c)图则表示两者总的结果是使电荷从两核的外侧地区向紧靠核及两核中间地区密集，宛若形成“电子桥”把两核紧紧地吸引起来成键。极化效应则可进一步加强这种电子桥的作用。

综上所述，共价键的形成本质上是一种量子力学效应。相互重叠的原子轨道发生加强性干涉效应，使电子的平均动能显著降低、平均位能有所升高，破坏了原来存在于原子中的平衡，因而同时引起原子轨道的收缩效应和极化效应，使平均位能大幅度降低、平均动能大幅度上升，前者绝对值超过后者，导致体系能量进一步降低，而达到原子内新的平衡，这就是共价键的本质。当然，多电子体系中还要考虑电子间的相互作用。这样形成的分子轨道称作成键分子轨道，代表吸引态。

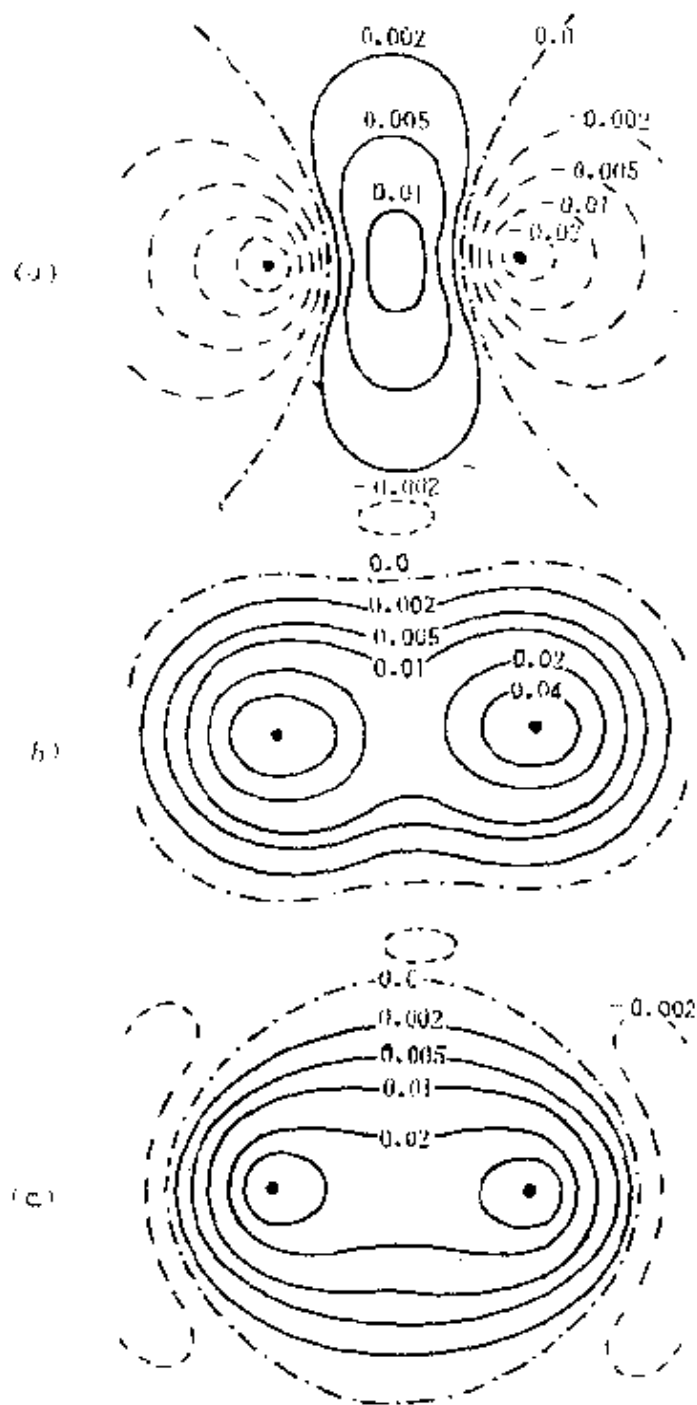


图 2-1.5 H_2^+ 的基态在 $R=2a_0$ 处电子分布的重组：
 (a) 离域分布 $\Delta\rho_{\text{离域}}$ ；(b) 收缩分布 $\Delta\rho_{\text{收缩}}$ ；(c) 离域加收缩

另外， ϕ_a 与 ϕ_b 间也可因相互交盖而发生相消性干涉效应，所形成的状态由(2-1.27b)式

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_a - \phi_b)$$

代表，称为反键分子轨道，它是一个排斥态。排斥态的能量 E_2 与 R 的关系如 (2-1.24b) 式所示，它恒比 E_H 之值为大，在 $\Delta E = E_2 - E_H = E_2 + 0.5$ hartree 的曲线上没有极小点 [参见图 (2-1.6) 中曲线 II]，其电子等密度面图示于图 2-1.7 (b)。(a) 图为吸引态 ψ_1 的电荷密度等值线图，而它的能量曲线为图 2-1.6 中曲线

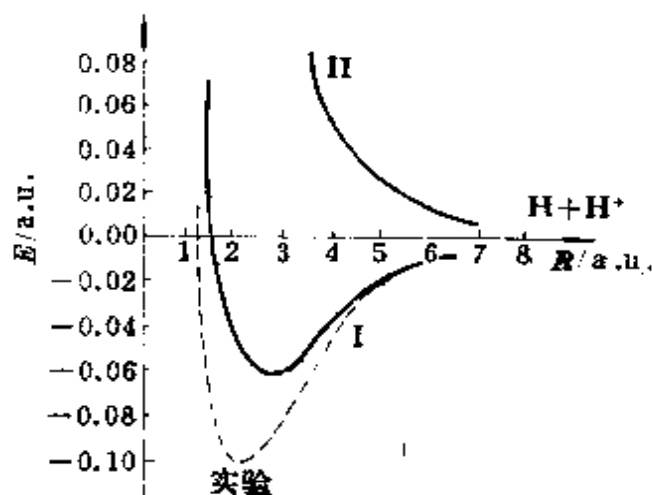


图 2-1.6 H_2 能量曲线 ($H+H^+$ 能量为零)

I，也就是图 2-1.4 (a) 中 ΔE 曲线。从这两个态的电子等密度面图来看，最主要区别为反键分子轨道 ψ_2 有一个垂直平分键轴的节面，节面上电荷密度为零，在其两侧分子轨道波函数符号相反，而成键分子轨道则没有这种节面，轨道波函数分布在键轴垂直平分面的左右是反对称的，而电荷密度则是对称的。

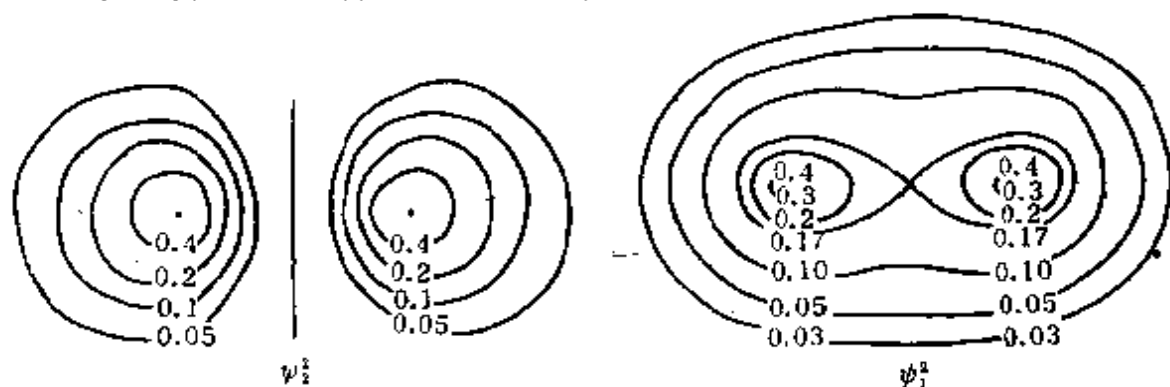


图 2-1.7 ψ_1 、 ψ_2 电子等密度面图

§ 2-2 分子轨道理论

除 H_2^+ 外, 其余分子的电子数目都不止一个, 本节将在前节处理 H_2^+ 的基础上, 进一步阐明分子轨道理论的基本思想, 逐步阐明较复杂分子的结构。

分子轨道法并不认为两个原子在靠近时, 仅是由于两个电子发生自旋反平行配对, 而每个电子仍处于各自的原子轨道上来成键; 而是强调分子中电子运动的整体性, 当原子在靠近时, 原子轨道必然会因相互干涉效应而发生深刻的变化, 从而形成新的所谓分子轨道, 电子就在遍布于整个分子的分子轨道内运动。电子将受到每个核的吸引, 电子和电子间也将每时每刻发生相互的排斥作用。

1. 分子中的单电子波函数——MO

在定核近似下, 若分子体系含有 m 个核及 n 个电子, 其哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^m \sum_{b=1}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2-2.1)$$

式中 r_{ai} 为核 a 与电子 i 之间距离, r_{ij} 为电子 i, j 之间距离, R_{ab} 为核 a, b 之间距离。(2-2.1) 式中第一项代表全部电子的动能算符, 第二项为全部核与全部电子之间吸引能算符, 这两项都为—电子算符, 只和电子 i 的坐标有关; 第四项在定核近似下为一常数, 在求解电子的定态薛定谔方程时, 这个全部核之间的排斥能

可暂不考虑，以后在计算分子总能量时加上这一常数即可；唯独第三项全部电子间的排斥能算符，是个双电子算符，同时和电子 i 和电子 j 的坐标有关，和多电子原子的情况一样，给求解分子体系的薛定谔方程带来了困难。当今最常用的解决办法也是采用单电子近似，或轨道近似。这就是分子轨道理论的出发点。仿照 § 1-8 的思想，并用原子单位来定义分子体系中单电子有效哈密顿算符 [参看 (1-8.2) 式]，则有

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) \quad (2-2.2)$$

式中

$$V_i(\vec{r}_i) = - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + U_i(\vec{r}_i) \quad (2-2.2a)$$

这里 $U_i(\vec{r}_i)$ 表示在忽略电子间瞬时相互作用的假定下，电子 i 所受到的其他各电子的平均排斥位能。显然，它只与电子 i 的坐标 \vec{r}_i 有关。当根据分子体系的单电子薛定谔方程式

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (2-2.3)$$

求得 \hat{H}_i 的本征函数 ψ_i ，即得分子轨道波函数。其中 E_i 为分子轨道能量。分子体系总轨道波函数 Ψ 可近似地表示为由一个电子占用的自旋-分子轨道 $\psi_i(j) \eta_i(j)$ 所构成的斯莱脱行列式（此处括号内 j 表示第 j 个电子的空间及自旋坐标），其形式与 (1-9.12) 式一样，只是应把 $\psi_i(j)$ 理解为分子轨道。

在具体求解 (2-2.3) 式时，所遇到困难要比原子情况大一些。其主要原因在于分子中有多个核存在，作用于每个电子的平均势能 $V_i(\vec{r}_i)$ 要包括多个核的吸引作用能 $-\sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}$ ，故已不再表现有球对称性。在多电子原子情况下常用的中心力场近似模

型在此完全失效。我们不能把 ψ_i 分解成径向波函数及角度波函数的乘积。故求解 (2-2.3) 式通常都直接采用前节中所讲的变分原理，特别常用的是线性变分法。

对 n 个电子体系运用线性变分法时，所选变分函数也可采用 (2-1.9) 式的形式，其中 ϕ_i 为单电子函数，称为基函数。对于 ϕ_i 的集合则称之为基函数集合或基函数组，简称基组。

这里要特别注意以下几点：

(1) 求得的 m 套解 (m 为基函数个数) 是代表该组态中每个自旋-分子轨道的波函数及轨道能。并且只有被占的自旋-分子轨道及其轨道能才有实际意义，空的或虚的自旋-分子轨道并不能恰当地反映激发态实际情况。 //

(2) 严格说来应从各被占自旋-分子轨道的轨道能总和扣除多算的一份电子总排斥能后才是该组态的总电子能量 [参看 (1-8.13) 及 (1-9.16) 式，注意这里的 E_i 表示分子轨道能]，然后由总电子能量加上全部核排斥能就是分子体系的总能量。但在有些经验性或半经验性分子轨道理论的计算中往往不扣除多算的一份电子排斥能，这只能在比较同一分子不同几何形状时能量的相对大小才近似合用的。

(3) 在有些经验性或半经验性的 MO 理论计算中，往往并不要求知道 (2-2.2) 式中 $V_i(\vec{r}_i)$ 的具体形式，而是根据经验推测运用一些经验参数近似地对库仑积分 H_{aa} 及交换积分 H_{ab} [参看 (2-1.18) 诸式] 加以计算以求解久期方程。如所选经验参数恰当，或更特意设计一些较好的计算公式，往往也能得到一些很有意义的结果。本文将在 § 2-7 中介绍 HMO 法并说明其在研究大 π 键时所获得的重大成就。

(4) 在单电子近似的范围内，对 $V_i(\vec{r}_i)$ 中 $U_i(\vec{r}_i)$ 最精确的表达式为

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_j (J_{ij} - K_{ij}^{\uparrow\uparrow})$$

[参见§ 1-9 中(1-9.13) ~ (1-9.15)诸式],从这个式子出发,用自洽场方法求解单电子哈特里-福克方程,就可解得精确分子轨道波函数。近年来,由于电子计算技术迅猛发展以及选择基函数方面的成功经验,已能为一般中等大小分子求得相当精确的分子轨道及轨道能。人们称这种方法为“从头计算法”,它为化学键理论的发展提供了许多很有价值的信息。

2. 原子轨道线性组合为分子轨道法——LCAO-MO

前已提及,变分函数的选择对计算所得结果的好坏有很重要的决定性作用。在分子轨道理论中目前最常用的方法为LCAO-MO法,它是在对 H_2^+ 的变分法处理的成功基础上提出来的。一般而言,给定分子的任何分子轨道都可认为是由有关的原子轨道线性组合而成,即

$$\psi_j = \sum_{i=1}^m c_{ij} \phi_i \quad (2-2.4)$$

这一方面反映了分子轨道 ψ_j 与有关原子轨道 ϕ_i 的密切的关系,另一方面也体现了由于电子运动的波动性而必产生的有关原子轨道间因互相重叠而致的干涉效应。一般地, m 个原子轨道可有 m 种相互干涉或组合的方式,分别用 m 套组合系数 c_{ij} 加以表示,可由变分法确定之。量子化学“从头计算”的结果表明,如果根据计算 H_2^+ 的经验选取可适当收缩的、或更可发生适当极化的原子轨道 ϕ_i 作为基函数,则可取得好得多的结果。这反映了收缩效应及极化效应在多电子分子中也起有重要的作用。

3. LCAO-MO 的基本原则

MO可由AO线性组合而成，这是一般原则。现在要问，是否任意原子轨道都可以有效地组成分子轨道？例如，HHe是否存在？Li₂的分子轨道是否由1s和2s轨道所组合？HF的分子轨道是怎样组合的等等。为了回答这些问题，我们进一步研究在LCAO-MO方法中，MO对AO的依赖关系。

现在仿照处理H₂⁺的方法讨论两个不同原子轨道的线性组合。若 ϕ_a 为a原子的轨道， ϕ_b 为b原子的轨道，它们的能量和类型均不相同，将两者组合起来

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (2-2.5)$$

应用变分法处理所得到的久期方程是

$$\begin{aligned} (H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - ES_{ab})c_b &= 0 \\ (H_{ba} - ES_{ba})c_a + (H_{bb} - E)c_b &= 0 \end{aligned} \quad (2-2.6)$$

假设 $H_{aa} = \alpha_a$ 、 $H_{bb} = \alpha_b$ 、 $H_{ab} = H_{ba} = \beta$ 。此处 α_a 和 α_b 分别近似于轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 的能量。通常为简化计算而将 ES_{ab} 项略去。则(2-2.6)式简化为

$$\begin{aligned} \alpha_a c_a + \beta c_b &= E c_a \\ \beta c_a + \alpha_b c_b &= E c_b \end{aligned} \quad (2-2.7)$$

由(2-2.7)式可得

$$\frac{c_b}{c_a} = \frac{E - \alpha_a}{\beta} = \frac{\beta}{E - \alpha_b} \quad (2-2.8)$$

(2-2.7)式又可化为

$$\begin{aligned} (\alpha_a - E)c_a + \beta c_b &= 0 \\ \beta c_a + (\alpha_b - E)c_b &= 0 \end{aligned} \quad (2-2.9)$$

解久期方程

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - E & \beta \\ \beta & \alpha_b - E \end{vmatrix} = 0$$

可解出能量为(此时假定 $\alpha_a > \alpha_b$)

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} [(\alpha_a + \alpha_b) \mp \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}] \quad (2-2.10)$$

$$E_1 = \alpha_b - h, \quad E_2 = \alpha_a + h \quad (2-2.11)$$

其中

$$h = \frac{1}{2} [\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)] \quad (2-2.12)$$

若 $\alpha_a > \alpha_b$ 时, h 应为正值, 可做出能级图 2-2.1。假设组合有效, 原来原子轨道 ϕ_a 及 ϕ_b 上的各一个电子就可占用 E_1 能级以形成双电子键, 则对分子 ab 的离解能贡献可表示为

$$E_{ab} = (\alpha_a + \alpha_b) - 2E_1 = + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} \quad (2-2.13)$$

显然, 键合的效果决定于 $(\alpha_a - \alpha_b)$ 和 $|\beta|$ 的数值。再将 E_1 和 E_2 分别代入 (2-2.8) 式中, 得

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{-2\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} \quad (2-2.14a)$$

$$\frac{c_{b2}}{c_{a2}} = \frac{2\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} \quad (2-2.14b)$$

与 E_1 和 E_2 相对应的两个分子轨道为

$$\psi_1 = c_{a1} \phi_a + c_{b1} \phi_b \quad (2-2.15a)$$

$$\psi_2 = c_{a2} \phi_a + c_{b2} \phi_b \quad (2-2.15b)$$

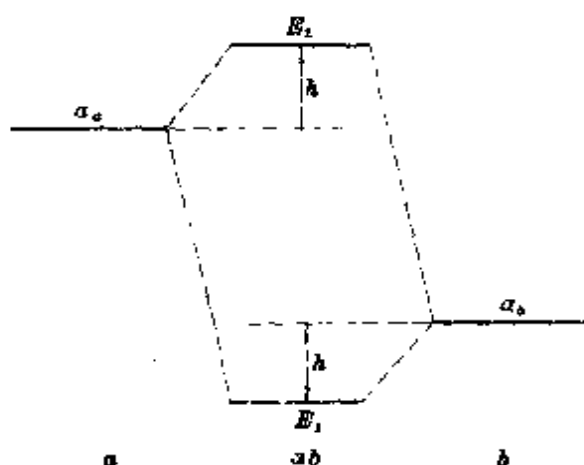


图 2-2.1 ab 的 MO 能级示意图

(2-2.14a)和(2-2.14b)的平方分别给出基函数 ϕ_a 和 ϕ_b 在分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 中的贡献比,可见,此比值的大小也和 $(\alpha_a - \alpha_b)$ 及 $|\beta|$ 的数值有关。

根据以上讨论可得出形成有效的LCAO-MO的三条基本原则:

(1) 对称性一致(匹配)原则 原子轨道具有 s 、 p_x 、 d_z 等各种类型,因而也有着各种不同的空间对称性(指原子轨道的角度部分)。例如 S 轨道是球对称的, p_z 轨道是 z 轴对称的等等。为要阐明对称性匹配原则,还需要就旋转对称性及反映对称性二例定义对称元素和对称操作^①以确切地描述对称性。设绕某轴旋转

θ 角度可使某图形与原形完全重合, $\theta = \frac{2\pi}{n}$, 则称此轴为 n 次

旋转轴,它表示每绕此轴旋转一周可与原形重合的次数,此旋转轴用 C_n 表示。使图形绕 z 轴旋转 $k \cdot \theta$ 角度($k=1, 2, \dots, n$),称之为 \hat{C}_n^k 对称操作。例如乙烯分子的键轴 z 轴及分子平面中垂线 x 轴都为 C_2 轴(见图(a)),记为 C_{2z} 及 C_{2x} ,有 $\hat{C}_{2x} \phi_\pi = \phi_\pi$, $\hat{C}_{2z} \phi_\pi = -\phi_\pi$ 。当 p_z 轨道对其节面 xy 面反映(照一次镜子)时,其图形与原图形完全重合,仅符号改变(见图(b)),则 xy 面称为 p_z 轨道的对称面,记为 σ_{xy} ,其对应的操作记为 $\hat{\sigma}_{xy}$ 。显然, p_z 轨道对于 $\hat{\sigma}_{xy}$ 是反对称的,即

$$\hat{\sigma}_{xy} \phi_{p_z} = -\phi_{p_z}$$

现在可以探讨轨道对称性在LCAO-MO中所起的作用。若原子 a 的 s 轨道与原子 b 的 p_x 轨道相结合,即两个原子轨道沿着

① 详细及全面的介绍在§ 2-7中。

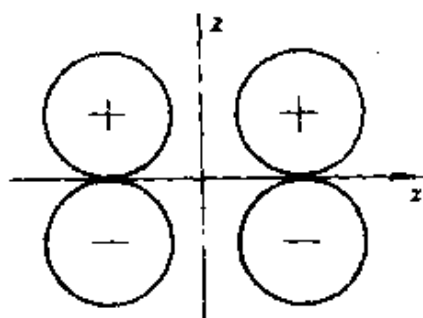


图 (a)

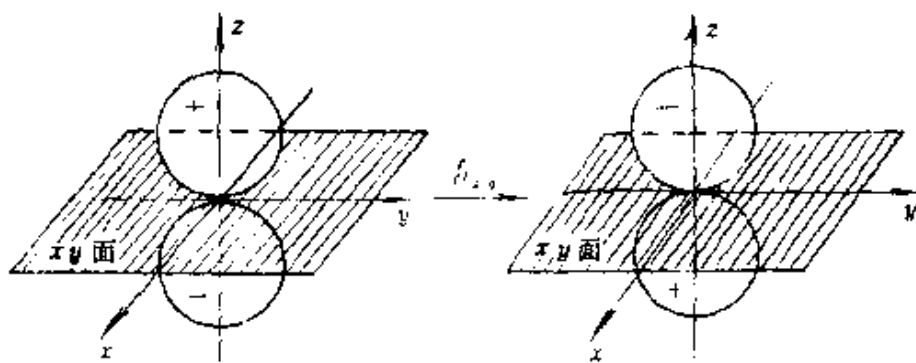


图 (b)

z 轴相重叠(如图2-2.2(a)), 选定包含键轴 (z 轴) 的 yz 面的反映为对称操作 $\hat{\sigma}_{yz}$ 则有

$$\hat{\sigma}_{yz}\beta = \hat{\sigma}_{yz} \left\{ \phi_s \hat{H} \phi_{p_x} \right\} d\tau = - \int \phi_s \hat{H} \phi_{p_x} d\tau = -\beta$$

(2-2.16)

由于 β 是表征能量的数值, 对称运算不应改变其大小与符号, 故有

$$\hat{\sigma}_{yz}\beta = \beta$$

与(2-1.16)式相结合则有 $2\beta = 0$ 即 $\beta = 0$ 。借助于图2-2.2(a)不难理

解(2-2.16)式的含意是： yz 平面将积分 β 的数值分成两个绝对值相等而符号相反的部分，故 β 的总数值必然为零。根据(2-2.12)和(2-2.11)式可知，当 $\beta = 0$ 时，必有 $h = 0$ ，显然原子间根本不会成键，LCAO是无效的，这是因为 s 和 p_x 对称性不一致所产生的结果。称这种组合为轨道对称性禁止的。如果沿着 z 方向实行 s 和 p_z 组合(见图2-2.2(b))则有

$$\hat{\sigma}_{yz} \beta = \hat{\sigma}_{yz} \int \phi_s \hat{H} \phi_{p_z} d\tau = \int \phi_s \hat{H} \phi_{p_z} d\tau = \beta \quad (2-2.17)$$

可见 $\beta \neq 0$ ，则LCAO-MO是有效的，称这种组合为轨道对称性允许的。由此可以得出结论：若要原子轨道有效地组合成分子轨道，必须满足轨道对称性一致原则，它是原子间有效键合的根本原则，决定着LCAO-MO的可能性。若两个原子分别提供的两个轨道，对其键轴有相同的旋转对称性或都有两个含键轴的对称面，则一般说组合是对称性允许的。各原子轨道之间组合的对称性关系由表2-2.1给出。

(2) 最大重叠原则 两个对称性相一致的原子轨道实行线性组合，其交换积分 β 的绝对值越大越好。因为只有 $|\beta|$ 值大，才能保证 h 值大，从而导致分子体系的能量明显降低，键合效果好。[参见(2-2.11)式及(2-2.12)式]。(2-1.30)式表明， $|\beta|$ 的大小和代表轨道重叠程度的重叠积分 S_{ab} 有近似比例的关系，这可粗略地用

$$\beta = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = E_b \cdot S_{ab} \quad (2-2.18)$$

加以表示，故若轨道重叠程度越大，则 $|\beta|$ 值也越大，因而可以形成较强的化学键。这就是轨道最大重叠原则。是否能满足最大重叠原则，取决于两个因素：一是核间距要小，以保证轨道有着

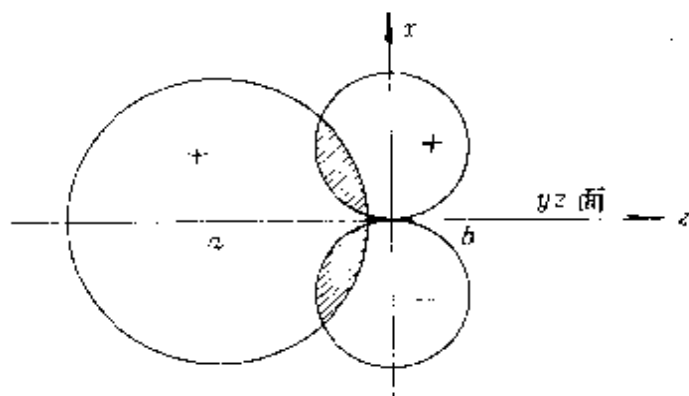


图 2-2.2(a) s, p_z 沿 z 轴重叠图

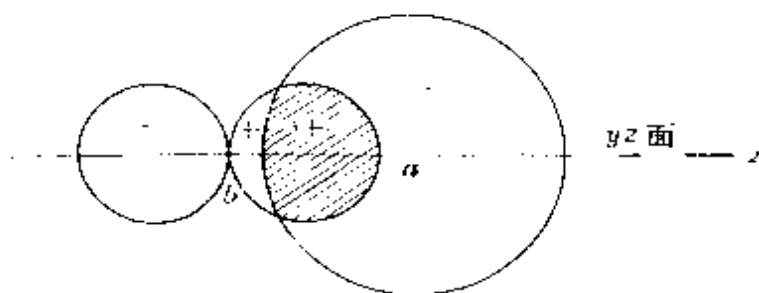


图 2-2.2(b) s, p_z 沿 z 轴重叠图

较大的空间重叠区域，促使 S_{ab} 值尽量大；二是两个原子必须按合适的方向接近，如图2-2.3所示。很显然，当轨道 ϕ_a 和 b 原子的 p_z 组合时，在核间距一定的情况下，仅当 a 原子面对 z 轴正方向（使核中心落于 z 轴）向着 b 原子接近时，才能获得最大重

表 2-2.1 原子轨道线性组合对称条件(键轴为 z 轴)

| ϕ_a | 可与 ϕ_b 组合的 ϕ_b (允许) | 不可与 ϕ_a 组合的 ϕ_b (禁阻) |
|-----------|-------------------------------|--|
| s | s, p_z, d_{z^2} | $p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ |
| p_x | p_x, d_{xz} | $s, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ |
| p_y | s, p_y, d_{z^2} | $p_x, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ |
| d_{xy} | d_{xy} | $s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ |
| d_{xz} | p_x, d_{xz} | $s, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ |
| d_{yz} | d_{yz}, p_z | $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{z^2}$ |
| d_{z^2} | s, p_z, d_{z^2} | $p_x, p_y, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ |

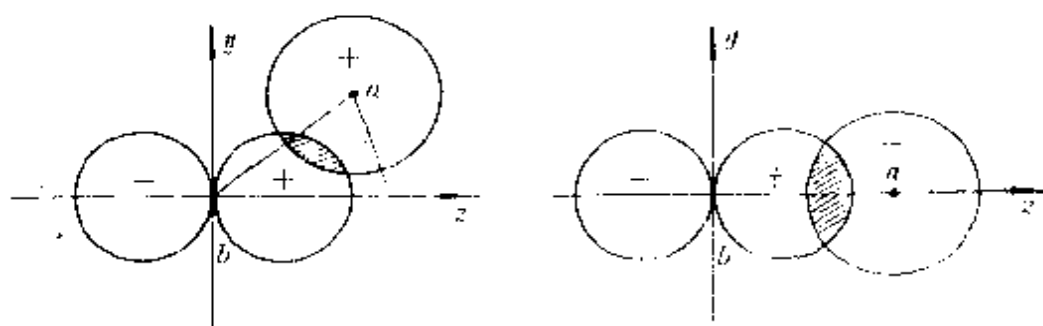


图 2-2.3 原子轨道重叠方向

叠。

(3) 能量相近原则 由 (2-2.12) 式可知, 在 β 一定的情况下, h 值依赖于 $(\alpha_a - \alpha_b)$, 当两个原子轨道的能量相差很大时, 即 $(\alpha_a - \alpha_b) \gg 2|\beta|$, 则得 $h \approx 0$ 。这时, (2-2.11) 式变为

$$E_1 \approx \alpha_b, \quad E_2 \approx \alpha_a$$

这说明线性组合得到的两个分子轨道的能量分别近似等于两个原子轨道的能量, 键合基本无效。根据 (2-2.14) 式, 在同 $(\alpha_a - \alpha_b)$ 相比时, 如果 $2|\beta|$ 处于可忽略的情况下, 则有

$$\left| \frac{c_{a1}}{c_{b1}} \right| = \left| \frac{c_{b2}}{c_{a2}} \right| \ll 1$$

及

$$\left| \frac{c_{a1}}{c_{b1}} \right|^2 = \left| \frac{c_{b2}}{c_{a2}} \right|^2 \ll 1$$

因而 (2-2.15) 式必然变成

$$\psi_1 \approx \phi_b, \quad \psi_2 \approx \phi_a$$

这就是说, 两个能量差得很大的原子轨道线性组合得到的分子轨道和未组合的原子轨道基本相同, 显然这样组合是无效的。仅当两个原子轨道的能级相差不很大, 保证 $|\beta|$ 在成键中起作用, 这时组合才能有好的效果。这就是 LCAO-MO 的轨道能量相近原则。由此可以说明 HF 的 σ 分子轨道并不是 H_{1s} 和 F_{1s} 组合而成

的,而是 H_{1s} 和 F_{2p_z} 组合而成 ($E_{H_{1s}} = -13.6 \text{ eV}$, $E_{F_{1s}} = -694 \text{ eV}$, $E_{F_{2p}} = -17.42 \text{ eV}$, $E_{F_{2s}} = -37.85 \text{ eV}$)。若有 $\alpha_a = \alpha_b$, 组合后将有 $|c_a| = |c_b|$, 或 $c_a^2 = c_b^2$, 称这种组合是等权的。

4. 分子轨道的类型、符号和能级顺序

(1) 类型和符号 两个对称性相一致的原子轨道所组合成的分子轨道也具有某种对称性, 因而分子轨道可按其对称性及特定的节面加以分类。通常分子轨道可分成 σ 、 π 、 δ 三种类型, 图2-2.4给出了各种不同分子轨道的示意图。

(i) σ 分子轨道: 图2-2.4第一二栏的分子轨道是由 $s-s$ 、 p_z-p_z 原子轨道组合而成, 这些原子轨道是沿着键轴 (z 轴) 方向重叠的, 因而来自于它们的分子轨道保留有对键轴呈圆柱形对称性, 称这类分子轨道为 σ 轨道。这种 σ 轨道按其来源不同可记为 σ_{1s} 、 σ_{2s} 、 σ_{2p_z} 等等。在 σ 轨道中, 按其中心对称性及有无垂直平分键轴的节面又可细分为成键的 σ 轨道及反键的 σ 轨道, 例如由 $\phi_{2s} + \phi_{2s}$ 所得的 σ 轨道是中心对称的^①, 是成键的, 记为 $\sigma_g 2s$; 该 σ 轨道无有节面, 能量低, 亦可记为 σ_{2s} 。由 $\phi_{2s} - \phi_{2s}$ 所得的 σ 轨道是中心反对称的, 是反键的, 记为 $\sigma_u 2s$; 该 σ 轨道有一个垂直平分键轴的节面 (yz 面), 能量高, 亦可记为 $\sigma^* 2s$ 。显然, 在 σ 轨道中, 不标“*”号的一定是中心对称的成键轨道; 而标“*”号的一定是中心反对称的反键轨道。因此, 书写中只用一套符号, 如记为 $\sigma^* 2s$ 和记为 $\sigma_u 2s$ 是等同的。

(ii) π 分子轨道: 在图2-2.4第三栏的分子轨道是由 p_y-p_y 、 p_x-p_x 原子轨道组合而成, 因为 p_y 和 p_x 分别对包括键轴的 xz 面和 yz 面的反映是反对称的, 所以它们按照对称性相一致的原则组合所得到的分子轨道也具有类似的对称性。进一步分析可知, xz 面及 yz 面恰是这两种分子轨道的节面, 任何分子轨道, 如具有一个

① 关于中心对称性与中心反对称性的意义参看§2-8.1

含键轴的节面都称之为 π 分子轨道。 π 轨道可分有 $\pi 2p_y$ 、 $\pi 2p_x$ 、 $\pi 3p_y$ 、 $\pi 3p_x$ 等等。同样 π 轨道也可加以细分。例如由 $\phi_{2p_y} + \phi_{2p_y}$ 所得的分子轨道对键轴中心的反演^①是反对称的，不含垂直平分键轴的节面，能量低，是成键的 π 轨道，记为 $\pi_u 2p_y$ 或 $\pi 2p_y$ ； $\phi_{2p_y} - \phi_{2p_y}$ 所得分子轨道对键轴中心的反演是对称的，有一个垂直平分键轴的节面，能量高，是反键轨道，记为 $\pi_g 2p_y$ 或 $\pi^* 2p_y$ 。

因 δ 类型的分子轨道不常见，故不再介绍。

对于同核双原子分子，除了上面介绍的分子轨道符号外，还有另一套表示符号：在同一类型轨道符号前面，根据其组合基函能量的不同由低到高依次冠上自然数字；对于来自于相同基函的两个分子轨道标出对称性符号（参看图2-3.3）。

(2) 能级顺序 对于双原子分子，可将各种分子轨道按照能量不同由低到高排成顺序，则组成该分子的轨道能级序。第二周期元素的同核双原子分子，由 Li_2 到 N_2 的分子轨道能级序为

$$\begin{aligned} \sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_x < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_y \\ &= \pi^* 2p_x < \sigma^* 2p_z \text{ ②} \end{aligned}$$

而且，能够依照分子轨道能级顺序画出分子轨道能级示意图。图2-3.3为 N_2 分子的分子轨道能级图。

以上给出的分子轨道的符号和能级顺序只适用于同核双原子分子。对于异核双原子分子说来，因为组成分子轨道的基函通常是属于类型不同、能量不同的原子轨道，所以，分子轨道已经失去了中心对称性，于是在分子轨道的符号中把标志中心对称性标记去掉，只分别按照 σ 和 π 轨道类型，冠上自然数字以表示能级高低的顺序，如 1σ ， 2σ ， 3σ ，…及 1π ， 2π ，…。

分子轨道符号的对应关系列入表2-2.1中。

① 参看§2-10.1

② 更具体的表示参看§2-3.1中图2-3.3及表2-3.2。

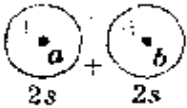

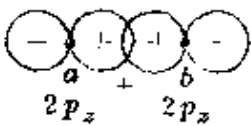
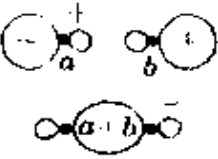
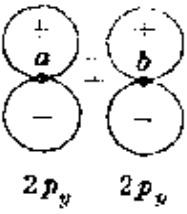
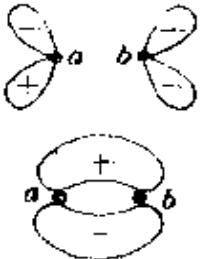
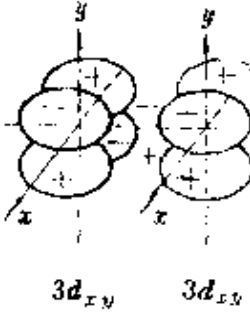
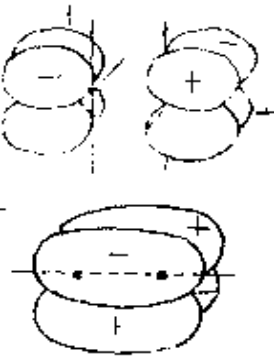
| 原子轨道 | 分子轨道 | 键型 | 轨道符号 |
|---|---|--------------|--|
|  |  | 反键 成键 | $\sigma^*2s(\sigma_u2s)$ $\sigma2s(\sigma_g2s)$ |
|  |  | 反键 成键 | $\sigma^*2p_z(\sigma_u2p_z)$ $\sigma2p_z(\sigma_g2p_z)$ |
|  |  | 反键 成键 | $\pi^*2p(\pi_u2p)$ $\pi2p(\pi_g2p)$ |
|  |  | 反键 成键 | $\delta^*3d(\delta_u3d)$ $\delta3d(\delta_g3d)$ |

图 2-2.4 分子轨道图形

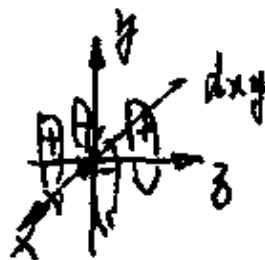


表 2-2.2 分子轨道符号对应关系

| | | | | | | |
|---------|---------------|-----------------|---------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|
| 同核双原子分子 | σ_{1s} | σ_{1s}^* | π_{2p_y} π_{2p_z} | σ_{2p_z} | $\pi_{2p_y}^*$ $\pi_{2p_z}^*$ | $\sigma_{2p_z}^*$ |
| | σ_{2s} | σ_{2s}^* | π_{2p_y} π_{2p_z} | σ_{2p_z} | $\pi_{2p_y}^*$ $\pi_{2p_z}^*$ | $\sigma_{2p_z}^*$ |
| | $2\sigma_g$ | $2\sigma_u$ | $1\pi_g$ | $3\sigma_g$ | $1\pi_u$ | $3\sigma_u$ |
| 异核双原子分子 | 3σ | 1σ | 1π | 5σ | 2π | 5σ |

5. 电子填充（构造）原则

遵照 LCAO-MO 的三条基本原则，可由各种原子轨道组合成各种类型的分子轨道，它们有着一定的能级顺序，分子中的所有电子就要循着某种规律占据分子轨道。在分子中，电子填充分子轨道的规则和原子中电子填充规则相同，即能量最低原则、保里原理和洪特规则。分子中电子的运动状态是客观存在的，LCAO-MO 是人们讨论分子电子结构的一种近似的理论方法，这种方法近似地给出了分子中电子可能具有的各种状态，有了电子填充规则，则分子中全部电子的运动形象就被近似地描绘出来。当然本节仅对 LCAO-MO 这一理论方法加以初步的介绍。这一很有重要意义的方法正在蓬勃发展之中。

§ 2-3 双原子键和双原子分子结构

双原子分子的化学键称为双原子键。现代化的实验手段，为研究双原子分子的电子结构提供了大量的科学实验资料，例如， He_2 仅有瞬间的光谱寿命 (10^{-7} s)； B_2 和 O_2 是顺磁性的； N_2 的紫外光电子能谱有三个分明的电离峰，以及分子的离解能和分子偶极矩数据等。这些科学的可靠信息，不仅推动了化学键理论的发展，而且也使之受到检验。在本节中，我们将运用 MO 理论处理和讨论第一、二周期元素所生成的某些双原子分子的结构及其化学键的性质。为了便于讨论，把从 H 到 F 的原子轨道能量列于表 2-3.1 中。

表 2-3.1 从H到F各原子轨道上电子的电离能 (单位: eV)

| 原子种类 | 1s | 2s | 2p | 电子组态 |
|------|-------|-------|-------|---|
| H | 13.60 | | | 1s |
| He | 24.59 | | | 1s ² |
| Li | 58 | 5.392 | | 1s ² 2s |
| Be | 115 | 9.322 | | 1s ² 2s ² |
| B | 192 | 12.93 | 8.298 | 1s ² 2s ² 2p |
| C | 288 | 16.59 | 11.26 | 1s ² 2s ² 2p ² |
| N | 403 | 20.33 | 14.53 | 1s ² 2s ² 2p ³ |
| O | 538 | 28.48 | 13.62 | 1s ² 2s ² 2p ⁴ |
| F | 694 | 37.85 | 17.42 | 1s ² 2s ² 2p ⁵ |

1. 组态、键级和轨道能

(1) 组态 在同核双原子分子H₂⁺、H₂、He₂⁺、He₂中, 主要由两个1s原子轨道线性组合形成两个MO (图2-3.1) 其中一个为中心对称的成键轨道σ_{1s} (或σ_g1s), 另一个是中心反对称的反键轨道σ*1s (或σ_u1s), 表示为

$$\left. \begin{aligned} \sigma 1s &= 1s_a + 1s_b \\ \sigma^* 1s &= 1s_a - 1s_b \end{aligned} \right\} \quad (2-3.1)$$

式中下标a和b分别表示轨道是属于a原子和b原子的, 这里和下面描述的某些分子轨道是尚未归一化的, 它们的由来已在§2-1中详细地讨论过。

按照电子填充规则很自然会得到各分子中电子在其分子轨道上的分布情况。我们定义: 电子在分子轨道上的分布叫做分子(轨道)的电子组态。显然, 上面四个分子的电子组态分别为

$$\begin{aligned} \text{H}_2^+ &: (\sigma 1s)^1 \\ \text{H}_2 &: (\sigma 1s)^2 \end{aligned}$$

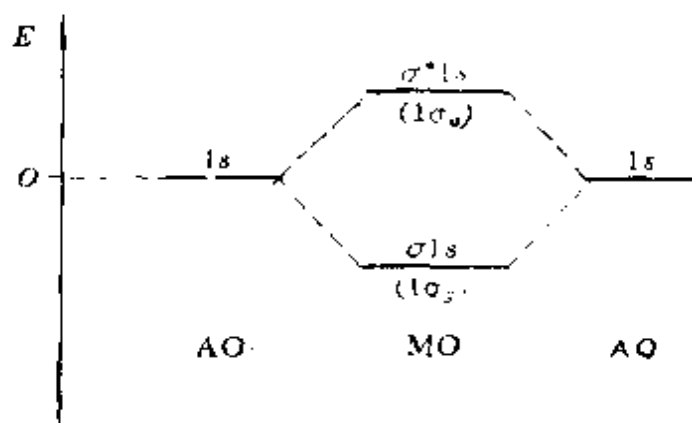
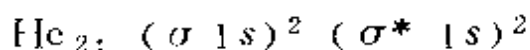
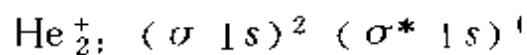


图 2-3.1 $\text{H}_2, \text{H}_2^+, \text{He}_2^+, \text{He}_2$ 的 MO 能级图

各种双原子分子的电子组态在表 2-3.2 中给出。

(2) 键级 占据在成键轨道上的电子称为成键电子，它使分子体系稳定性增强，因而起着成键作用；占据在反键轨道上的电子称为反键电子，它使体系不稳定性增加，因而起反键作用。我们定义双原子分子的键级为

$$\text{键级} = \frac{\sum n - \sum n^*}{2} \quad (2-3.2)$$

式中 $\sum n$ 为成键电子总数， $\sum n^*$ 为反键电子总数， $\sum n - \sum n^*$ 为净剩成键电子数。由键级可粗略地估计化学键的相对强度。上面四个分子的键级分别为：

$$\text{H}_2^+: \quad \text{键级} = \frac{1}{2}$$

$$\text{He}_2^+: \quad \text{键级} = \frac{1}{2}$$

$$\text{H}_2: \quad \text{键级} = 1$$

$$\text{He}_2: \quad \text{键级} = 0$$

由分子的键级知道， H_2 的化学键在四个分子中最强，是双电子的正常 σ 键； H_2^+ 具有单电子的 σ 键， He_2^+ 具有三电子 σ 键，其键的强度都相当于正常 σ 键的一半。至于 He_2 的键级为零，意味着不存在化学键。这不难理解，因为 He_2 的电子组态为 $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ ；其中 $(\sigma 1s)^2$ 电子的成键作用和 $(\sigma^* 1s)^2$ 电子的反键作用几乎互相抵消，故通常 He_2 分子不存在。实验证明，只有当一个电子从反键轨道 $\sigma^* 1s$ 中激发到较高的成键轨道 $\sigma 2s$ 上时， He_2 才具有瞬间的光谱寿命。由此可见，在同核双原子分子中，来源于相同原子轨道的一对分子轨道（成键的和反键的）若都填满电子时，则对分子键合没有贡献。

(3) 分子轨道能 分子轨道能即分布其上电子的能量。它们一方面可由MO理论相当准确地计算出来，另一方面也可用光电子能谱实验技术近似地加以测定，(详见第四章§4.3)。理论计算结果与实验测得结果有严格的一一对应的关系。这就是说，分子轨道能是一种可观测的物理量。因此，可以认为，MO理论不但在理论上是严谨的，并且已有坚实的实验基础，有很好的发展远景的。近年来量子化学理论的发展情况表明，MO理论是很多重要的、更精确的理论和计算方法的基础。

2. 同核双原子分子举例

(1) N_2 在第二周期元素所构成的同核双原子分子中， N_2 是所有双原子分子中最稳定的一个。 N_2 中除了由 $1s$ 轨道所构成的 $\sigma 1s$ 和 $\sigma^* 1s$ 分子轨道外，还有下列诸分子轨道。为统一起见，本

书一律用 z 轴为双原子分子或线形多原子分子的分子轴。这样，这些分子轨道为

$$\begin{aligned} \sigma 2s &= 2s_a + 2s_b & \sigma^* 2s &= 2s_a - 2s_b \\ \sigma 2p_z &= 2p_{za} + 2p_{zb} & \sigma^* 2p_z &= 2p_{za} - 2p_{zb} \\ \pi 2p_x &= 2p_{xa} + 2p_{xb} & \pi^* 2p_x &= 2p_{xa} - 2p_{xb} \\ \pi 2p_y &= 2p_{ya} + 2p_{yb} & \pi^* 2p_y &= 2p_{ya} - 2p_{yb} \end{aligned}$$

注意：由于 $2p_{za}$ 与 $2p_{zb}$ 都以键轴为 z 轴，故以指向中心的方向作为 z 轴的正方向，而其它的 x 方向和 y 方向保持不变。这样，成键 MO 总是两个 AO 波函数相加，发生加强性干涉效应，反键轨道总是两个 AO 波函数相减，发生相消性干涉效应。上面 $\pi 2p_x$ 和 $\pi 2p_y$ 以及 $\pi^* 2p_x$ 和 $\pi^* 2p_y$ 都是二重简并的，因而就有可能出现单电子、双电子、叁电子这三种类型的 π 键。 N_2 分子有 14 个电子，其组态曾被认为是

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2$$

近年来，光电子能谱实验提供： N_2 的最高被占轨道是弱成键的 $\sigma 2p_z$ ，而非强成键的 $\pi 2p$ 轨道，与过去推断的相反，其原因何在？

我们知道，在 N_2 中，N 的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道对于键轴的对称性相一致，轨道能量相差不大（不到 10 eV），故必须考虑下面的原子轨道组合，即

$$\sigma_{2s-2p_z} = c_1(2s_a) + c_2(2p_{za}) + c_3(2s_b) + c_4(2p_{zb}) \quad (2-3.3)$$

由变分法可确定系数 c_1, c_2, c_3, c_4 应有下列关系：

$$c_1 = c_3, \quad c_2 = c_4 \text{ 或 } c_1 = -c_3, \quad c_2 = -c_4$$

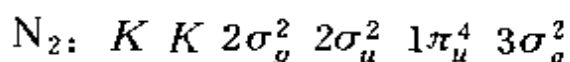
这由对称性关系也可看出。这样便得

$$\left. \begin{aligned} 2\sigma_g &= c_1^1(2s_a + 2s_b) + c_2^1(2p_{za} + 2p_{zb}) \\ &= c_1^1\sigma_g 2s + c_2^1\sigma_g 2p_z \\ 3\sigma_g &= c_1^2(2s_a + 2s_b) - c_2^2(2p_{za} + 2p_{zb}) \\ &= c_1^2\sigma_g 2s - c_2^2\sigma_g 2p_z \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned}
 2\sigma_u &= c_1^3(2s_a - 2s_b) + c_2^3(2p_{z_a} - 2p_{z_b}) \\
 &= c_1^3\sigma_{u2s} + c_2^3\sigma_{u2p_z} \\
 3\sigma_u &= c_1^4(2s_a - 2s_b) - c_2^4(2p_{z_a} - 2p_{z_b}) \\
 &= c_1^4\sigma_{u2s} - c_2^4\sigma_{u2p_z}
 \end{aligned} \right\} (2-3.4)$$

式中 c_1 及 c_2 的上标表示所属 MO 的标号。此式表明：具有相同对称性的 σ_{g2s} 和 σ_{g2p_z} 及 σ_{u2s} 和 σ_{u2p_z} 还要再行组合(见图2-3.2)

这样可以得到四个新的 σ 轨道，每个轨道都含有 $2s$ 和 $2p_z$ 原子轨道的成分；因为它们都是由两个具有共同的双中心（两个原子核）分子轨道相互作用而得到，所以仍保留原来的对称性，只不过两个新轨道能级差变大。由于上述情况的存在，使得已往习惯上的能级顺序 ($3\sigma_g < 1\pi_u$) 发生交错即成键的 $3\sigma_g$ 轨道的能量比成键的 $1\pi_u$ 轨道的要来得高些。这一轨道能级序(如图2-3.3所示)所导致的上述分子有关性质和实验结果相一致。于是， N_2 的电子组态为



氮分子有非常大的稳定性(其键能高达 $945.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

其原因在于：一方面它有最大可能的键级3，且两个 π 键和一个 σ 键互相加强。同时，由于 N 的核电荷为7，同层电子相互屏蔽效应不很强，故作用于成键电子的有效核电荷大于乙炔中作用于叁键上成键电子的碳的有效核电荷。故同为叁键， N_2 中的叁键比乙炔中强。

在第二周期中，N 以前的元素构成的所有同核双原子分子，其电子组态均可按照 N_2 的 MO 能级图遵循构造原理而得到。例如， B_2 的电子组态为 $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u 2p_x 1\pi_u 2p_y$ ，表现为顺磁性，而 C_2^{\bullet} 为 $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$ ，与 N_2 一样都表现为反磁性(详见 §4 - 2)。

① C_2 和 B_2 在温度不很高时都要转变为晶态，只有在能发射光谱的高温气体中才可用光谱分析法检知其存在，故称之为光谱学稳定分子。

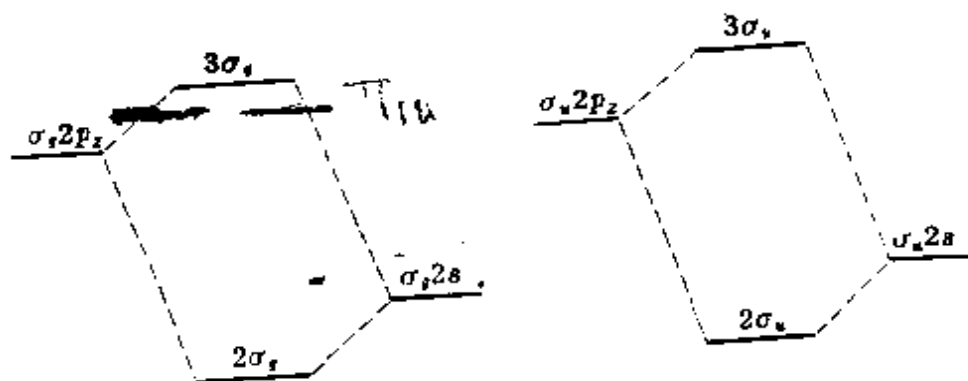


图 2-3.2 两个2s轨道与两个2p轨道相互作用示意图

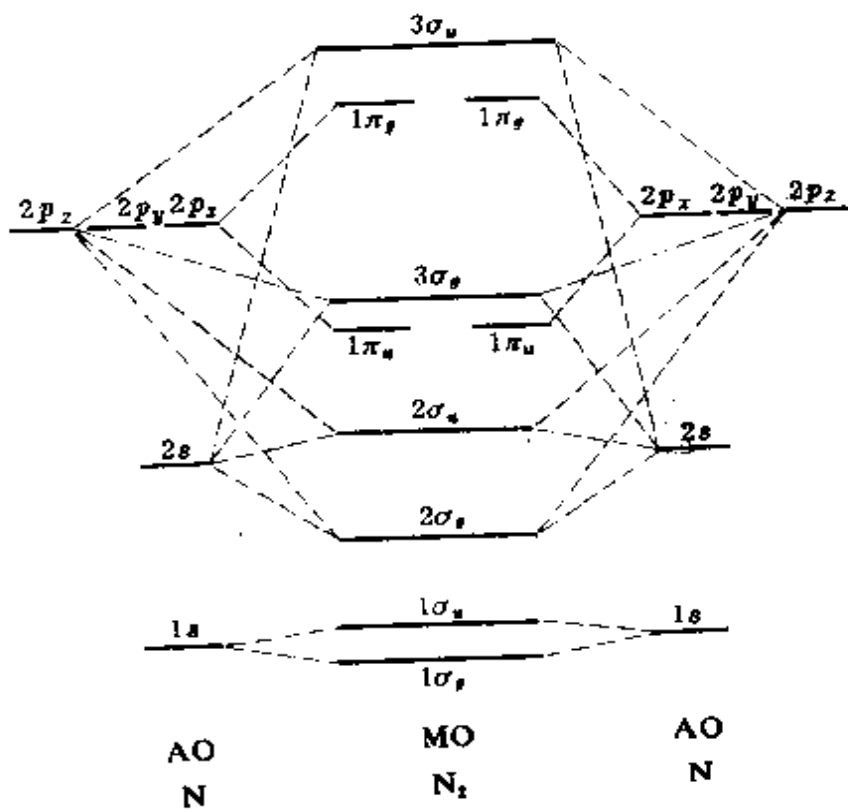


图 2-3.3 N_2 的MO能级示意图

(2) O_2 、 F_2 从表2-3.1中可知, O和F原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道能级差较大(在16 eV以上), 因此在(2-3.4)式中的 c_1 和 c_2 的绝对值相差很大, 故 $\sigma_g 2s$ 和 $\sigma_g 2p_z$ 以及 $\sigma_u 2s$ 和 $\sigma_u 2p_z$ 之间实际上不发生作用。这样就不会出现 $\sigma 2p_z$ (或 $3\sigma_g$)轨道能级上升的情况, 分子轨道能级顺序与 N_2 的不同(参见图2-3.4)。此可由光电子能谱的实验结果加以证明(参见§4-3)。

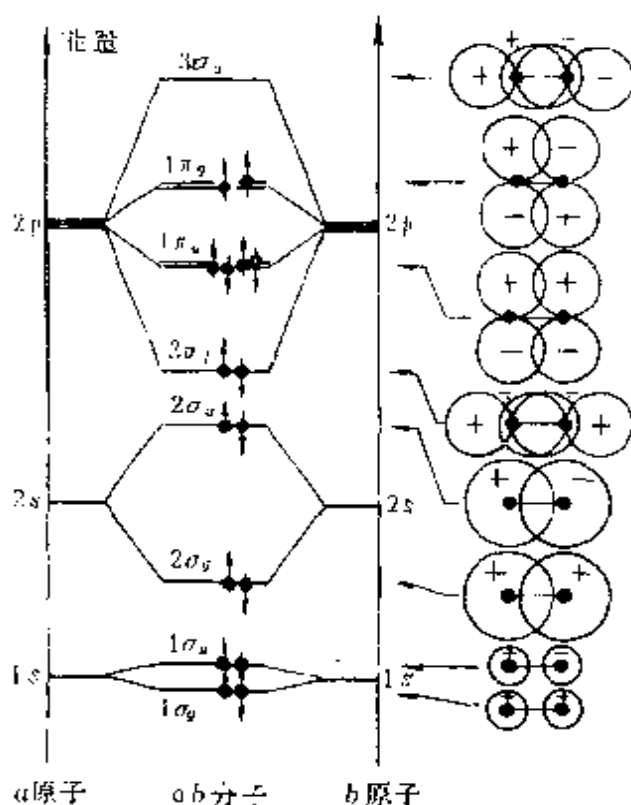


图2-3.4 O_2 的MO能级和电子分布图

O_2 比 N_2 多两个电子。根据洪特规则, 在基态中此两个电子系分别填入相互简并的反键轨道 $1\pi_g^* 2p_z$ 及 $1\pi_g^* 2p_y$, 且取得相同的自旋方向。这使基态 O_2 表现为三重态, 具有顺磁性(参看§1-9、§1-10、§2-2.4及§4-2), 同时使 O_2 的键级减小为2。故 O_2 不及 N_2 稳定, 比较活泼。 O_2 中键能为 $498.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它往往先被激发为单重态再参加反应, 所需激发能仅为 $94.3 \text{ kJ} \cdot$

$\frac{1}{2}$

mol^{-1} 。常称 $1 \pi_u^2 2p_x$ 和 $1 \pi_g^* 2x$ 以及 $1 \pi_u^2 2p_y$ 和 $1 \pi_g^* 2p_y$ 各形成一个三电子 π 键，其键级为 $1/2$ 。 F_2 又比 O_2 多两个电子，适好使反键 π 轨道填满，使键级降为 1。 F_2 中总共有 12 个非键价电子，互相排斥，又削弱了 F_2 中化学键。故 F_2 中键能甚小，只及 $157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。故 F_2 很活泼，极易参与化学反应。量子化学计算表明，对 F_2 中成键作用，库仑相关效应(参见 § 1-9.4)也起有不容忽视的作用。表 2-3.2 列出了一些同核双原子分子和

表 2-3.2 同核双原子分子和离子基态的某些性质

| 分子 | 分子轨道组态 | 纯键电 | 键能 (D_e) | 键长 (R_e) | 未成对 电子数 | 光谱多 重性 |
|-----------------|---|-----|--------------|--------------|------------|-----------|
| | | 子数 | eV | Å | | |
| H_2^+ | $1\sigma_g$ | 1 | 2.7928 | 1.06 | 1 | 2 |
| H_2 | $1\sigma_g^2$ | 2 | 4.7477 | 0.74 | 0 | 1 |
| He_2^+ | $1\sigma_g^2 1\sigma_u$ | 1 | 2.5 | 1.08 | 1 | 2 |
| He_2 | $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$ | 0 | 0.0016 | 2.88 | 0 | 1 |
| Li_2^+ | $[1\sigma_g] 2\sigma_g$ | 1 | 1.29 | 3.14 | 1 | 2 |
| Li_2 | $[\text{He}_2] 2\sigma_g^2$ | 2 | 1.05 | 2.673 | 0 | 1 |
| Be_2^+ | $[\text{He}_2] 2\sigma_g^2 2\sigma_u$ | 1 | 未定 | 未定 | 1 | 未定 |
| Be_2 | $[\text{He}_2] 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$ | 0 | 0.07 | — | 0 | 1 |
| Be_2^+ | $[\text{Be}_2] 1\pi_u$ | 1 | ~0.3 | 2.4 | 1 | 2 |
| B_2^+ | $[\text{Be}_2] 1\pi_u$ | 1 | 1.8 | — | 1 | 2 |
| B_2 | $[\text{Be}_2] 1\pi_u^2$ | 2 | ~3 | 1.589 | 2 | 3 或 5 |
| C_2^+ | $[\text{Be}_2] 1\pi_u^3$ | 3 | 5.3 | 1.301 | 1 | 2 |
| C_2 | $[\text{Be}_2] 1\pi_u^4$ | 4 | 6.36 | 1.2425 | 0 | 1 |
| N_2^+ | $[\text{Be}_2] 1\pi_u^4 3\sigma_g$ | 5 | 8.86 | 1.116 | 1 | 2 |
| N_2 | $[\text{Be}_2] 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ | 6 | 9.798 | 1.098 | 0 | 1 |
| O_2^+ | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g$ | 5 | 6.7796 | 1.1171 | 1 | 2 |
| O_2 | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ | 4 | 5.2132 | 1.2075 | 2 | 3 |
| O_2^- | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$ | 3 | 4.14 | 1.32 | 1 | 3 |
| F_2^+ | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$ | 3 | 3.39 | 1.32 | 1 | 2 |
| F_2 | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ | 2 | 1.65 | 1.42 | 0 | 1 |
| Ne_2^+ | $[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 3\sigma_u$ | 1 | ~1.1 | 1.7 | 1 | 2 |

离子基态的某些性质。

3. 异核双原子分子举例

在异核双原子分子中，由于原子间电负性的不同以及互相组合的原子轨道间能级的差别，给LCAO-MO带来复杂性，使得分子轨道的中心对称性消失，从而产生了共价键的极性。

(1) LiH H的1s轨道和Li的1s、2s轨道均有相同的对称性，如果按照核间距 $3.0a_0$ 计算重叠积分，有 $S(1s_H, 1s_{Li}) = 0.096$ ， $S(1s_H, 2s_{Li}) = 0.463$ (其中Li的轨道采用斯莱脱型)；还有，Li的1s轨道能量为 -58eV ，2s为 -5.4eV ，H的1s轨道能量(-13.6eV)与Li的2s轨道能量更靠近。很显然，LiH的分子轨道主要是由 $1s_H$ 和 $2s_{Li}$ 组合而成，即

$$2\sigma = c_a 2s_{Li} + c_b 1s_H$$

$$3\sigma = c'_a 2s_{Li} - c'_b 1s_H$$

其中 $|c_a| \neq |c_b|$ ， $c'_a \neq c'_b$ 。LiH的分子轨道能级图，如图2-3.5所示。

可见，LiH分子中共有三个分子轨道，其中 1σ 基本是Li的1s原

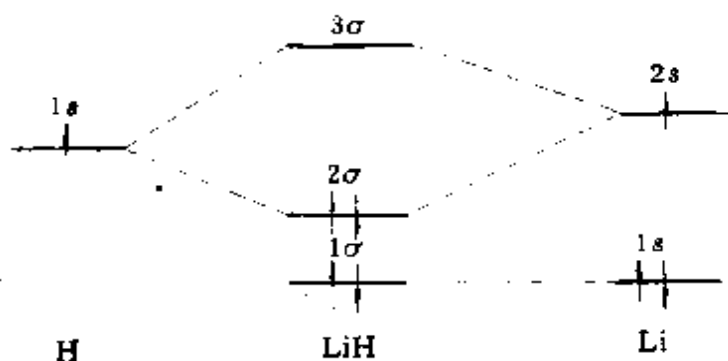


图2-3.5 LiH分子轨道能级图

子轨道，这是一个非键轨道，轨道上的电子是由Li提供的非键电子，它对分子键合没有贡献。 2σ 是成键轨道， 3σ 是反键轨道。LiH的键级为1，分子的电子组态为 $1\sigma^2 2\sigma^2$ ，其键能为 $238.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) HF 运用LCAO-MO三条原则，可确定在HF中

主要是H的 $1s$ 轨道同F的 $2p_z$ 轨道实行了有效组合, 即

$$3\sigma = c_a 1s_H + c_b 2p_{z,F} \quad \text{成键轨道}$$

$$4\sigma = c'_a 1s_H - c'_b 2p_{z,F} \quad \text{反键轨道}$$

F的其它轨道则为非键轨道。这样得HF的电子组态为 $HF: K2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$, 键级为1, 填有电子的轨道能级图如图2-3.6所示。

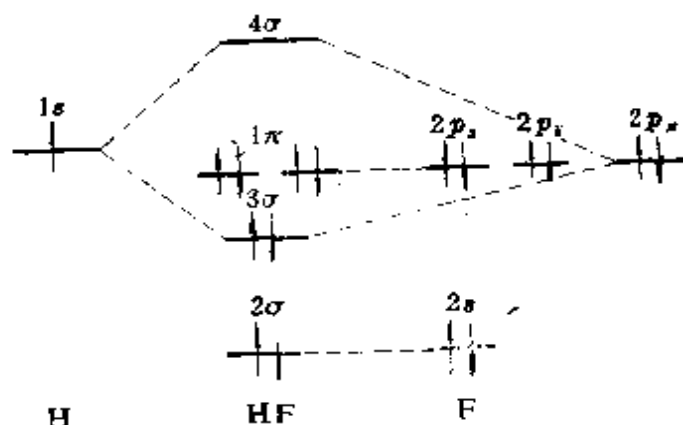


图2-3.6 HF分子轨道能级图

根据光电子能谱实验结果, 证明在HF分子中, 电子最高的占据轨道确是非键轨道, 它保留着原子轨道的基本谱线形状; 而次高被占据的是 σ 轨道。但是由于F的 $2s$ 能级与H的 $1s$ 相比并非过小, 故实际上F的 $2s$ 轨道与 3σ 间有些相混, 这使 2σ 上一对孤对电子带有少许 p_z 成分, 稍稍向F的背侧偏移。这使HF的极性加大, 给质子的能力增强。在HF、HCl、HBr及HI这四个卤化氢分子中成键情况大体相似, 其中以HF的键长最短, 成键电子所受到的有效核电荷的吸引作用最强, 故HF中化学键为最强。四个卤化氢分子中键能依次为 586.6 、 431.8 、 365.7 及 $298.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明HF的酸性最弱, 为中强酸, 而以HI的酸性为最强。因为电离必先断键, 键能大则断键难, 故电离也难。当然, 这是决定酸的强度的一个因素, 并非全部因素。

(3) CO、NO 稍加考虑可知, CO与同核分子N₂是等电子分子, 而且C、N、O均为同一周期的邻族元素, 因此可以预料CO和N₂的电子结构一定很相似。然而CO毕竟是异核分子, 这又给它的电子结构带来新的特点。现从以下三个方面加以比较。

(i) 轨道的对称性 我们知道, N₂的各分子轨道都具有中心对称性, 有明显的成键和反键之分。而CO的各分子轨道已失去了中心对称性, 即它们对于键轴中心(的反演)说来既不是对称的, 又不是反对称的, 而是非对称的; 也失去了成键和反键的明显区分。这是由于每个分子轨道的组合基函类型不同、能量不同、数目不等所造成的。CO和N₂的分子轨道的能级和符号的对应关系如下:

| | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N ₂ | 1σ _g | 1σ _u | 2σ _g | 2σ _u | 1π _u | 3σ _g | 1π _g | 3σ _u |
| CO | 1σ | 2σ | 3σ | 4σ | 1π | 5σ | 2π | 6σ |

(ii) 轨道的成份 N₂分子的分子轨道均是两个原子相同类型的原子轨道的等权组合。CO分子中, 1σ轨道实际上为O的1s轨道, 2σ轨道为C的1s轨道, 是非键的; 精确计算表明, 3σ轨道成份较多来源于O的原子轨道2s, 是强成键的; 4σ轨道成份也较多来源于O的原子轨道(2s, 2p), 是弱成键的; 5σ轨道的成分主要是C的原子轨道2s, 基本上是非键的; 1π轨道成分较少的来自于C, 较多的来源于O的2p轨道, 是强成键的二重简并轨道。

CO的分子轨道能级图表示在图2-3.7中。故它的电子组态为CO: 1σ² 2σ² 3σ² 4σ² 1π⁴ 5σ² (参看第四章§4-3.2)。

(iii) 电荷密度分布 N₂分子各被占轨道的电荷密度分布

是中心对称的。CO分子各被占轨道电荷密度的中心总是移向某个原子，如 3σ 、 4σ 甚至 1π 上的电荷密度中心都不同程度的偏于O，然而最外面的 5σ 上的电荷密度中心很偏于C，总的电荷密度中心偏移并不大（对键轴中心而言），分子的偶极矩很小（ $\mu = 0.112 D$ ，^①相对于 $C^-\text{O}^+$ ）。

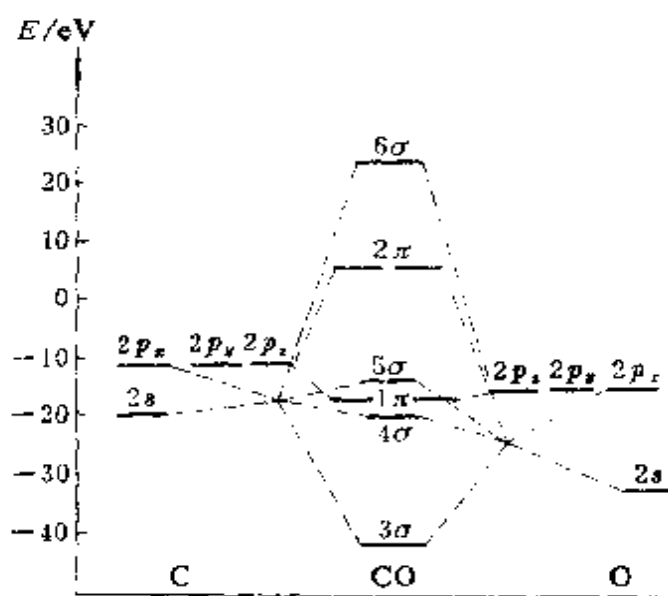
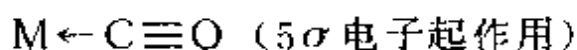


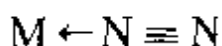
图2-3.7 CO分子轨道能级图

N_2 和CO的各被占轨道能级相对关系在图2-3.8给出。

光电子能谱实验结果指出，CO和 N_2 的分子轨道实际能级关系与计算结果相近（参见§ 4-3）， N_2 的核间距比CO略小； N_2 的键的力常数为 $2294 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，CO的键的力常数为 $1902 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在化学反应中，CO和 N_2 均可作为过渡金属络合物的配位体，它们分别以 5σ 和 $3\sigma_g$ 电子与金属原子或离子形成端基络合物和形成侧基络合物。可表示为



^① 偶极矩的 SI 单位是 $C \cdot m$ （库仑·米），习惯上采用“德拜”为单位，符号为 D 。
 $1 D = 3.33563 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。



($3\sigma_g$ 电子起作用)

其中 M 为金属原子, \leftarrow 为络合配键(参见 § 3-2)。显然, 这些实际结果均可由两个等电子分子 N_2 和 CO 的电子结构特征的相似点得到解释。但一方面由于 CO 的 5σ 轨道能较高, 为 -15.08 eV , 而 N_2 的 $3\sigma_g$ 的轨道较低, 为 -17.00 eV , 另一方面 CO 有些极性, 且 C 端带负电荷。故 CO 的 5σ 电子形成配键的倾向比 N_2 的 $3\sigma_g$ 稍大。故 CO 的配键较易制备。

NO 虽与 O_2^+ 是等电子分子, 但由其从头计算结果和紫外光电子能谱可得 NO 的电子组态为 $NO: 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$ ●

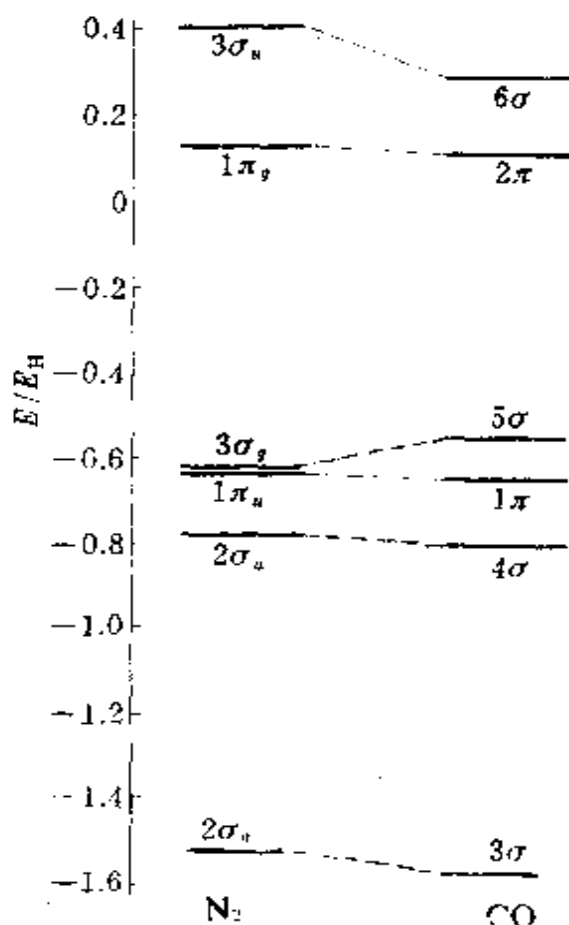


图 2-3.8 CO 和 N_2 各被占据轨道能级间相对关系

§ 2-4 饱和分子的离域轨道和定域轨道

前面曾采用简单 MO 法讨论过双原子分子的结构, 现在开始进入对多原子分子的研究。应该说, MO 法成功地处理双核分子体系中所用的思想可以向多核分子体系作推广。然而, 这种推广要

● 详见高剑南, 倪行: 由 NO 分子从头计算结果和紫外光电子能谱确定 NO 的分子结构无机化学 Vol. 3, No. 1 (1987)。

能行之有效，必须弄清分子轨道的定域和离域的概念。

1. 离域分子轨道和高域键

分子轨道法主张电子离域化，每个分子轨道都遍及于分子整体。对于双原子分子，分子轨道是双中心的；MO法推广到多原子分子，自然得出多中心的分子轨道。通常称这类分子轨道为离域分子轨道或正则分子轨道；这就是MO法中的离域轨道模型。相应的化学键称为离域键或非定域键。如§ 2-3中所说，离域分子轨道的轨道能是一个可观测量。

(1) 水的离域分子轨道 用非定域分子轨道模型描述水分子，必需从水分子的整体概念出发进行处理。为要避免过多的数学细节，突出离域分子轨道的主要特征，作为第一步近似，先设想氧原子只以两个2p轨道， $\phi_{O,2p_x}$ 及 $\phi_{O,2p_y}$ ，与两个氢的1s轨道 ϕ_{H_1} 及 ϕ_{H_2} 成键，相应地把两个O—H键间键角看成为 90° （实验键角为 104.5° ）。这样，离域分子轨道应为 $\phi_{O,2p_x}$ 、 $\phi_{O,2p_y}$ 、 ϕ_{H_1} 及 ϕ_{H_2} 的线性组合，即

$$\psi_i = c_{i1} \phi_{O,2p_x} + c_{i2} \phi_{O,2p_y} + c_{i3} \phi_{H_1} + c_{i4} \phi_{H_2} \quad (2-4.1)$$

($i=1, 2, 3, 4$)

共可得到四个分子轨道， c_{i1} 、 c_{i2} 、 c_{i3} 、 c_{i4} 是待定的组合系数。为了方便起见，我们利用H₂O分子的空间对称性使讨论过程简化。由图2-4.1可以看出，H₂O分子存在两个特定的平面，一个是分子平面（xy面）；另一个是垂直于分子平面且平分键角H—O—H的平面。后一个平面可称为 σ_v 面，它把水分子分成两个对称的部份，确切地说，分子在 σ_v 面的反映作用下是对称的。于是可以定义 $\hat{\sigma}_v$ 为体系的对称算符。因为四个原子轨道在 $\hat{\sigma}_v$ 的作用下是非对称的，即

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_v \phi_{O,2p_x} &= \phi_{O,2p_y} \neq \pm \phi_{O,2p_x} \\ \hat{\sigma}_v \phi_{O,2p_y} &= \phi_{O,2p_x} \neq \pm \phi_{O,2p_y} \\ \hat{\sigma}_v \phi_{H_1} &= \phi_{H_2} \neq \pm \phi_{H_1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_v \phi_{11z} &= \\ \phi_{11z} &\neq \pm \phi_{11z} \end{aligned} \quad (2-4.2)$$

所以，这些轨道线性组合的结果往往也是非对称的。但根据对称性匹配原则，任何体系的分子轨道，在该体系对称算符作用下，只能是对称的或反对称的，不允许是非对称的。为便于组成合理的分子轨道应将彼此等价的 $\phi_{O,2p_x}$ 和 $\phi_{O,2p_y}$ 以及 ϕ_{H_1} 和 ϕ_{H_2} 先以适当方式组合起来：

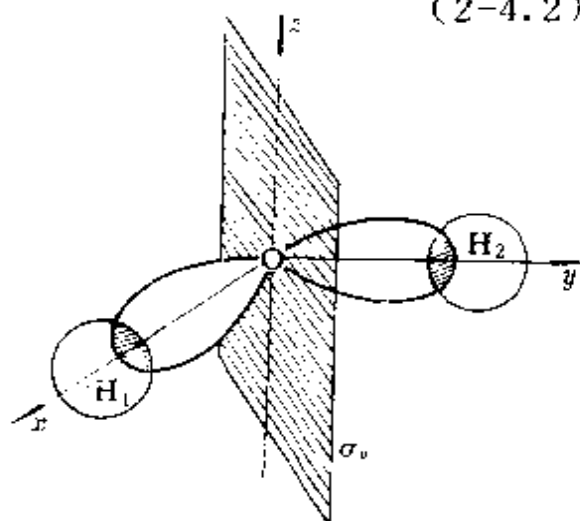


图 2-4.1 在 σ_v 平面作用下 H_2O 轨道对称图

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \phi_{p_s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{O,2p_x} + \phi_{O,2p_y}) \\ \textcircled{2} \quad \phi_{p_a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{O,2p_x} - \phi_{O,2p_y}) \\ \textcircled{3} \quad \phi_{11s} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{H_1} + \phi_{H_2}) \\ \textcircled{4} \quad \phi_{11a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{H_1} - \phi_{H_2}) \end{aligned} \quad (2-4.3)$$

不难看出，在 (2-4.3) 式所表示的四个组合函数中，在 σ_v 平面的反映作用下，①和③是对称的（用 s 标记），②和④是反对称的（用 a 标记）。现在，可以遵照轨道对称性相一致的原则，构造成所需要的分子轨道：

$$\begin{aligned} \psi_{s1} &= N_{s1} (\phi_{p_s} + \lambda_1 \phi_{11s}) \\ \psi_{s2} &= N_{s2} (\phi_{p_s} - \lambda_2 \phi_{11s}) \\ \psi_{a1} &= N_{a1} (\phi_{p_a} + \mu_1 \phi_{11a}) \end{aligned}$$

$$\psi_{a2} = N_{a2} (\phi_{p_a} - \mu_2 \phi_{11_a}) \quad (2-4.4)$$

同样，标有 s 符号的轨道对于 $\hat{\sigma}_v$ 的作用是对称的，标有 a 符号的轨道是反对称的。 N_{s1} 、 N_{s2} 、 N_{a1} 、 N_{a2} 是归一化常数 [若忽略交盖积分可得 $N_{s1} = (1 + \lambda_1^2)^{-\frac{1}{2}}$ ， \dots ， $N_{a2} = (1 + \mu_2^2)^{-\frac{1}{2}}$]； λ_1 、 λ_2 和 μ_1 、 μ_2 为组合系数之比，可由变分法确定。图 2-4.2 表示出四个分子轨道的符号和节面， ψ_{s1} 和 ψ_{a1} 在两个原子之间 (O 和 H) 无节面，是成键 σ 轨道； ψ_{s2} 和 ψ_{a2} 在两个原子之间均

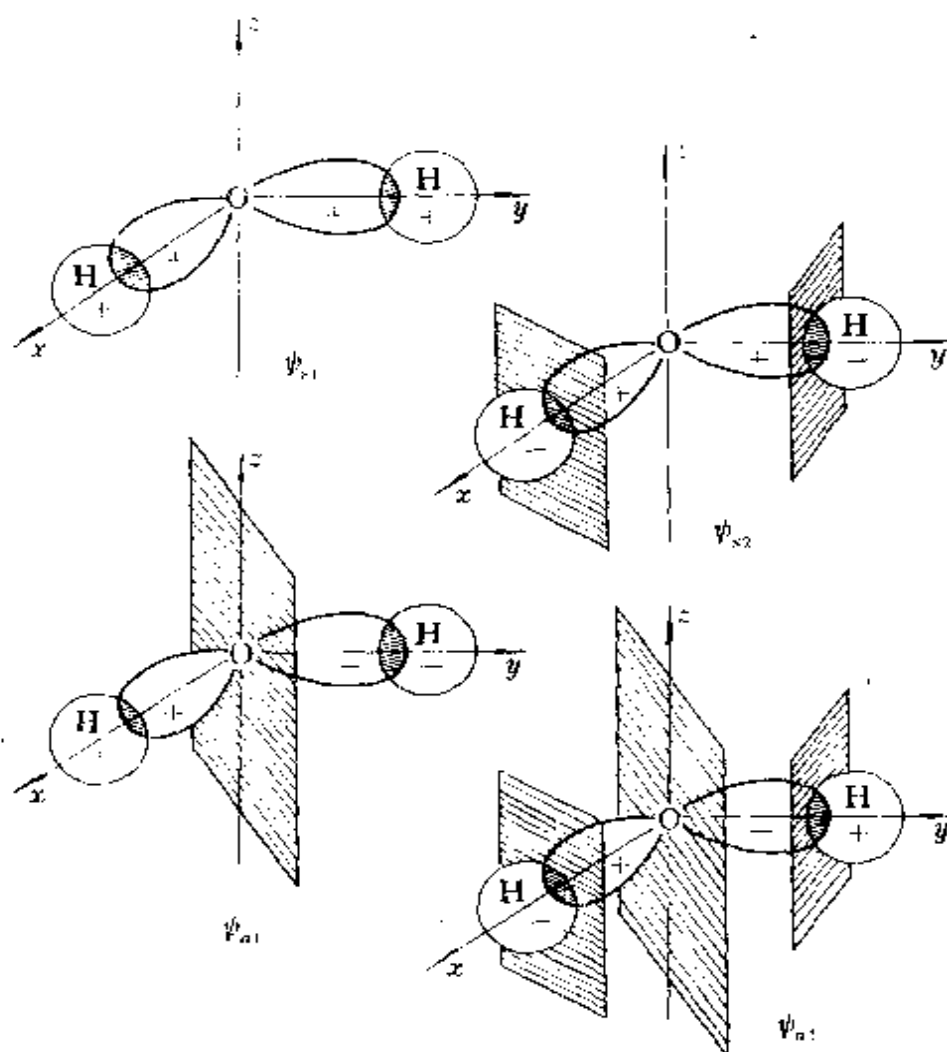


图 2-4.2 H₂O 分子离域分子轨道图形 (未考虑 $2s_0$ 与 ψ_{s1} 的重新组合)

有节面，是反键 σ^* 轨道。根据轨道图形节面数可知，四个分子轨道是非简并的，它们的能级顺序为 $\psi_{s1} < \psi_{a1} < \psi_{s2} < \psi_{a2}$ （参看图 2-4.3）。按此第一步近似， H_2O 的组态应是

$$\phi_{1s}^2 \phi_{2s}^2 \psi_{s1}^2 \psi_{a1}^2 \phi_{2p_z}^2$$

其中 ϕ_{1s} 、 ϕ_{2s} 及 ϕ_{2p_z} 分别表示氧的 $1s$ 、 $2s$ 及 $2p_z$ 轨道（未列入图 2-4.3 中）。由于 $2s$ 能级低于 $2p$ 故 $\phi_{2s} < \psi_{s1}$ 。 $2p_z$ 未参与成键，故

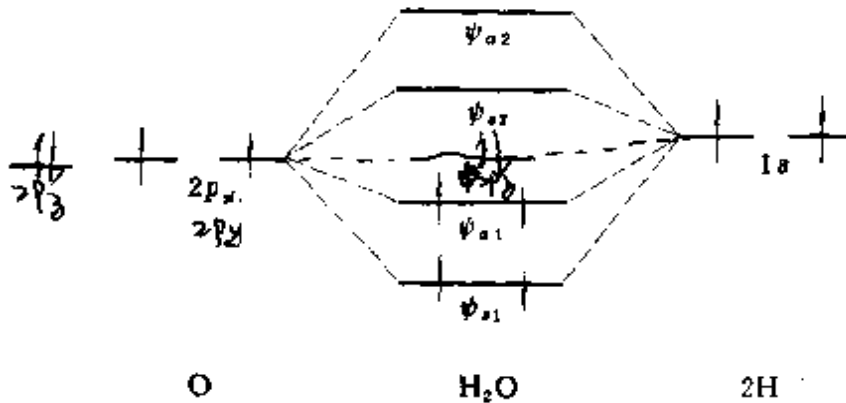


图 2-4.3 H_2O 的分子轨道能级图
(不考虑 $2s_0$ 与 ψ_{s1} 的再组合)

有 $\psi_{a1} < \phi_{2p_z}$ 。但 $2s$ 与 ψ_{s1} 能量相差不大，二者对 σ_g 且表现有相同的对称性。根据 LCAO-MO 三基本原则 (§2-2.3) 及 N_2 的情况，这二者和 N_2 的情况一样势必要再组合成为新的 ψ_s 型分子轨道，设用 ψ_{s0} 及 ψ'_{s1} 加以表示。若用 N_{s0} 及 N_{s1} 表示其归一化系数，有

$$\begin{aligned} \psi_{s0} &= N_{s0} (\phi_{2s} + \psi_{s1}) \\ \psi'_{s1} &= N_{s1} (\phi_{2s} - \psi_{s1}) \end{aligned} \quad (2-4.5)$$

这使得 ψ'_{s1} 的能级高出 ψ_{a1} 。故 H_2O 的组态应为

$$\phi_{1s0}^2 \psi_{s0}^2 \psi_{a1}^2 \psi'_{s1}^2 \phi_{2p_z}^2$$

用群论符号表示（参看 §2-8）为

$$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$$

这种理论上的推断与紫外光电子能谱的实验数据完全一致 [参看

§4-3.2(6)图4-3.20及表4-3.6]。

ϕ_{2s} 与 ψ_{s1} 的再组合表示氧的 $2s$ 也是参与成键的。这使键角由 90° 增大, 使得理论与实验结果更全面地相接近。这可证明离域分子轨道模型是可靠的。

(2) 甲烷的离域轨道 在甲烷分子中, 每个电子都处于一个碳原子和四个氢原子所构成的势场中运动 (即在五个核及其余九个电子形成的势场中运动), 每个分子轨道都是五中心的, 其基函为碳的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 和四个氢的 $1s$ 轨道 (不考虑内层电子), 根据轨道对称性和最大重叠原则, 组合成的非定域分子轨道是

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_1 \phi_{2s} + c_2 (\phi_{H_a} + \phi_{H_b} + \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \\ \psi_2 &= c_3 \phi_{2p_x} + c_4 (\phi_{H_a} + \phi_{H_b} - \phi_{H_c} - \phi_{H_d}) \\ \psi_3 &= c_3 \phi_{2p_y} + c_4 (\phi_{H_a} - \phi_{H_b} - \phi_{H_c} + \phi_{H_d}) \\ \psi_4 &= c_3 \phi_{2p_z} + c_4 (\phi_{H_a} - \phi_{H_b} + \phi_{H_c} - \phi_{H_d})\end{aligned}\quad (2-4.6)$$

式中, 各原子轨道组合系数的正负符号可由图 2-4.4 原子轨道重叠位向看出: 碳的 $2s$ 轨道是球形对称的, 它和四个氢的 $1s$ 轨道发生正的重叠, 因此, 在 ψ_1 中 H 的 $1s$ 轨道均取正号; 碳的 $2p_z$ 轨道

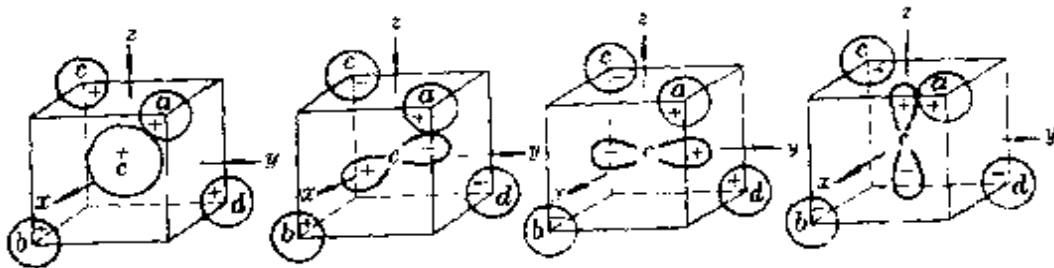


图 2-4.4 CH_4 的非定域分子轨道组合图

正端和 H 原子 a 、 b 同侧, 它的负端和 H 原子 c 、 d 同侧, 故在分子轨道 ψ_2 中, ϕ_{H_a} 和 ϕ_{H_b} 取正号, ϕ_{H_c} 和 ϕ_{H_d} 取负号。 ψ_3 及 ψ_4 情况与 ψ_2 类同。 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 是三个能级相同的简并轨道。 CH_4 的非定域分子轨道能级图如图 2-4.5 所示。计算给出四个成键轨道

的能量为

$$E_1 = -25.68 \text{ eV}$$

$$E_2 = E_3 = E_4 = -14.74 \text{ eV}$$

实验测得这两类分子轨道上的电子电离能分别为

$$IP_1 = 23 \text{ eV}$$

$$IP_2 = IP_3 = IP_4 = 12.7 \text{ eV}$$

可见，甲烷的离域分子轨道模型的理论结果和实验符合得很好（参看§4-3）。

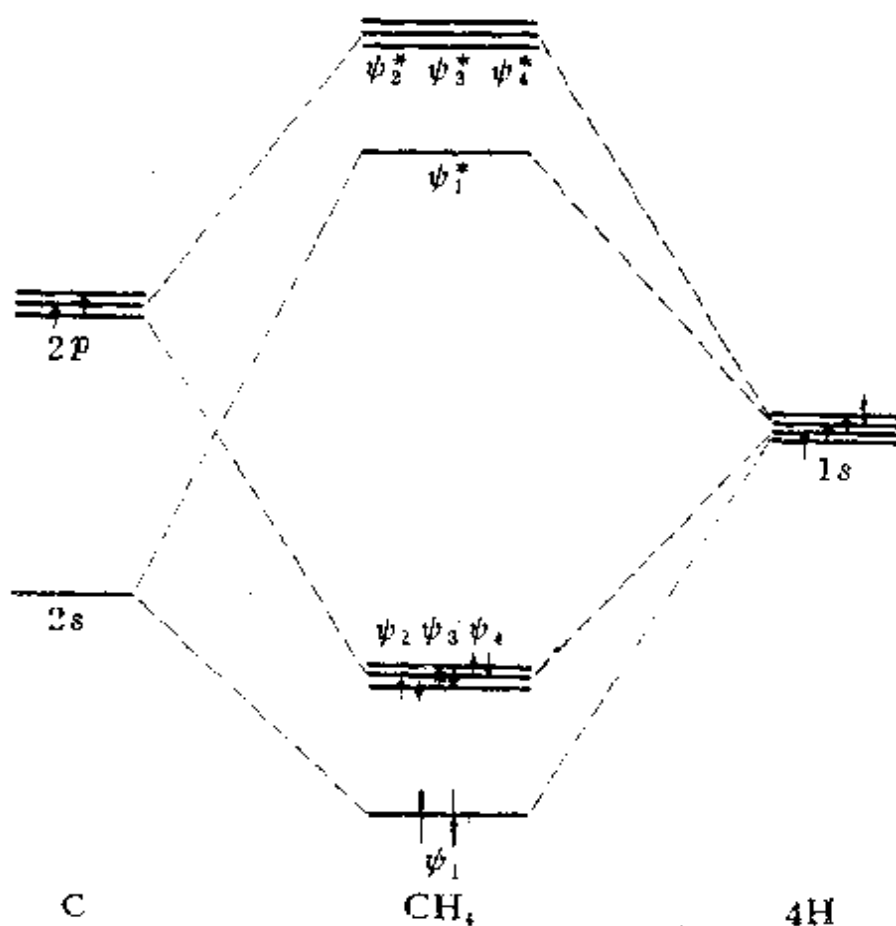


图 2-4.5 CH_4 非定域分子轨道能级图

分子中具有确定轨道能的离域轨道通常称之为正则分子轨道。

2. 定域分子轨道和定域键

利用离域MO模型处理多原子分子，确实能得到一些合理的结果，然而在多原子分子中，许多化学键的性质往往主要取决于直接键连的两个原子，这叫做键的定域性。例如，从反应 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ 中，所测得 H_2O 的O—H键的离解能为 $493.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，从反应 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$ 中，所测得 H_2O_2 的O—H键的离解能为 $460.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等等，各种分子中的OH的离解能均为 $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右，上下误差范围在20%左右；再如在各种有机化合物中，C—H键的键长为110 pm左右（甲烷110 pm，乙烷111 pm，乙烯108 pm）。此外，饱和分子的原子化能、偶极矩等往往近似地表现有“键的加和性”。

这都说明成键电子的密度分布虽然是离域的，但各离域轨道上电子密度的总和却可分摊到各成键原子间的某些区域，因而在两成键原子间有一定的电荷密度分布而表现出定域性，宛若在多原子分子（特别在饱和分子）中存在着一一些“双原子键”。于是，在处理多原子分子有关化学键性质时，有时也要吸取VB法或电子对法的定域思想，把分子轨道用适当的数学方法近似地变换成为双中心的，并设想化学键在直接键合的原子间形成，称之为定域键，这就是MO法中的定域轨道模型，它和传统的化学键概念相一致。这种数学处理方法称之为分子轨道的定域化方法。例如

(1) 水的定域分子轨道 把(2-4.3)式代入2-4.4式中的 ψ_{s1} 及 ψ_{a1} 中得

$$\psi_{s1} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \lambda_1^2)}} [\phi_{\text{O}, 2p_x} + \phi_{\text{O}, 2p_y} + \lambda_1 (\phi_{\text{H}_1} + \phi_{\text{H}_2})]$$

$$\psi_{a1} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \mu_1^2)}} [\phi_{\text{O}, 2p_x} - \phi_{\text{O}, 2p_y} + \mu_1 (\phi_{\text{H}_1} - \phi_{\text{H}_2})]$$

若近似地认为 $\mu_1 = \lambda_1$ ，则得定域分子轨道

$$\psi_{O-H_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{s1} + \psi_{a1}) = \sqrt{\frac{1}{1+\lambda_1^2}}[\phi_{O,2p_x} + \lambda_1 \phi_{H_1}] \quad (2-4.7a)$$

$$\psi_{O-H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{s1} - \psi_{a1}) = \sqrt{\frac{1}{1+\lambda_1^2}}[\phi_{O,2p_x} + \lambda_1 \phi_{H_2}] \quad (2-4.7b)$$

各与价键模型中一个O—H键相对应。如再考虑氧的 ψ_{2s} 与 ψ_{s1} 相混，则在定域分子轨道中都将含有氧的2s成分，这与价键模型中O以不等性 sp^3 杂化轨道与 H_1s 成键的情况相一致（参看§2-5）。定域轨道(2-4.7a, b)式与离域轨道 ψ_{s1} 及 ψ_{a1} 即(2-4.4)式及图2-4.2之间的关系简图参看图2-4.6。

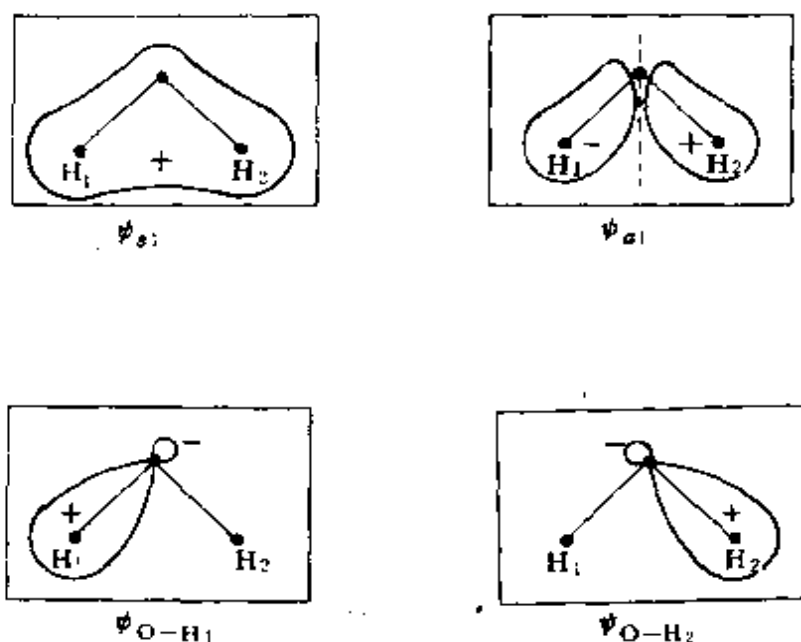


图 2-4.6 H_2O 的定域轨道
(2-4.7a, b)式与离域轨道 ψ_{s1} 及 ψ_{a1} 即(2-4.2)式的关系图

实际计算结果得 $\lambda_1 < 1$ 。这表明O—H键是一个极性键（也因氧的电负性大于氢）。实验测得O—H键的键偶极矩为 $\mu_{O-H} =$

$$1.58D = 5.27 \times 10^{-30} C \cdot m。$$

(2) 甲烷的定域分子轨道 如在(2-4.6)式诸式中近似地认

为 $c_1 = c_3, c_2 = c_4$, 并把 ψ_1, ψ_2, ψ_3 和 ψ_4 重新组合得

$$\begin{aligned}\psi_{C-H_a} &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 \\ &= c_1(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_2\phi_{H_a}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{C-H_b} &= \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 \\ &= c_1(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_2\phi_{H_b}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{C-H_c} &= \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4 \\ &= c_1(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + c_2\phi_{H_c}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_{C-H_d} &= \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 \\ &= c_1(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) + c_2\phi_{H_d}\end{aligned}$$

各相当于一个 sp^3 杂化轨道与一个氢原子轨道形成的一个定域分子轨道 (参看 §2-5)。

3. 离域和定域轨道的关系

从以上的讨论可知, 分子轨道法观点的实质是离域或非定域的, 从离域的 MO 模型出发, 可以获得分子轨道法的全部理论结果, 当然也包括定域分子轨道的形式。现以 H_2O 为例, 讨论两者之间的关系。

水分子的成键组态为 $\psi_{s_1}^2 \psi_{a_1}^2$, 这是离域轨道模型第一步近似所给出的结果。根据 (1-9.12) 式把这四个电子的完全波函数展开为行列式, 得离域成键组态中全键电子波函数

$$\psi_{\text{离}} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_{s_1} \alpha(7) & \psi_{s_1} \beta(8) & \psi_{a_1} \alpha(9) & \psi_{a_1} \beta(10) \end{vmatrix}$$

式中没有考虑 1 ~ 6 号非键电子。写成完全形式即为

$$\psi_{\text{离}} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_{s_1} \alpha(7) & \psi_{s_1} \beta(7) & \psi_{a_1} \alpha(7) & \psi_{a_1} \beta(7) \\ \psi_{s_1} \alpha(8) & \psi_{s_1} \beta(8) & \psi_{a_1} \alpha(8) & \psi_{a_1} \beta(8) \\ \psi_{s_1} \alpha(9) & \psi_{s_1} \beta(9) & \psi_{a_1} \alpha(9) & \psi_{a_1} \beta(9) \\ \psi_{s_1} \alpha(10) & \psi_{s_1} \beta(10) & \psi_{a_1} \alpha(10) & \psi_{a_1} \beta(10) \end{vmatrix}$$

7 列 8 列 9 列 10 列

(2-4.8)

因为在行列式中，行与行或列与列相加或相减都不改变行列式的值，所以可把(2-4.8)式中各列函数元分别乘以适当因子后再将7和9列及8和10列组合起来，而不改变波函数 $\psi_{\text{离}}$ 的性质。例如由7列+9列、7列-9列、8列+10列、8列-10列且各乘以 $1/\sqrt{2}$ ，且把(2-4.7a, b)式代入得

$$\psi_{\text{离}} = \frac{1}{\sqrt{4!}}$$

$$\psi_{0-H_2} \alpha(7) \quad \psi_{0-H_2} \beta(7) \quad \psi_{0-H_1} \alpha(7) \quad \psi_{0-H_1} \beta(7)$$

$$\psi_{0-H_2} \alpha(8) \quad \psi_{0-H_2} \beta(8) \quad \psi_{0-H_1} \alpha(8) \quad \psi_{0-H_1} \beta(8)$$

$$\psi_{0-H_2} \alpha(9) \quad \psi_{0-H_2} \beta(9) \quad \psi_{0-H_1} \alpha(9) \quad \psi_{0-H_1} \beta(9)$$

$$\psi_{0-H_2} \alpha(10) \quad \psi_{0-H_2} \beta(10) \quad \psi_{0-H_1} \alpha(10) \quad \psi_{0-H_1} \beta(10)$$

这就是由定域轨道 ψ_{0-H_2} 及 ψ_{0-H_1} 形成的完全波函数(2-4.7)式所构成的斯雷特行列式。故在 $\mu_1 = \lambda_1$ 的近似条件下，由(2-4.7)两式所表示由离域轨道向定域轨道的变换对全电子完全波函数，斯莱脱行列式没有影响。

上面的讨论告诉我们：①从分子的离域轨道出发，实行某种合理的变换，可以得到分子的定域轨道。应该指出，正则离域分子轨道是体系单电子有效哈密顿算符的本征函数；而定域分子轨

道是由不同能量的波函数组合而成的，因此它不再是体系单电子有效哈密顿算符的本征函数。应该清楚，上面的变换不改变体系的总能量和电子的总密度分布，只变化了分子轨道的描述范围，而不损失整体波函数的性质。因此常常把 ψ_{O-H_1} 和 ψ_{O-H_2} 称为 ψ_{s_1} 和 ψ_{c_1} 的等价轨道。②定域轨道是对非定域轨道的一种近似。在(2-4.4)式中，若 $\mu_1 = \lambda_1$ 时，这将意味着电子的分布可以完全定域化，成键电子分布于键上（两原子之间）；若 $\mu_1 \neq \lambda_1$ 时，则将意味着成键电子不能够完全定域化。这表示在某一个 O—H 键的区域内，还存在另一个 O—H 键的某些电子密度。实验表明，水分子中 ϕ_{H_1} 和 $\phi_{O, 2p_y}$ 以及 ϕ_{H_2} 和 $\phi_{O, 2p_x}$ 的交叉作用是存在的，只不过是这种作用极小，其交叉作用能量仅有 0.1 eV。可见，水的定域分子轨道是其非定域分子轨道的良好近似。③定域轨道是所有离域轨道在定域轨道区域内作用的总结果。定域分子轨道既不象价键理论所认为成键电子只是集中在相邻两原子间的键轴区域内，也不是一个或几个电子局限在定域轨道区域内单独造成的结果，而是分子整体所有电子的运动在定域轨道区域内的统一平均表现。或直接说，定域轨道是分子整体的所有电子总密度分布的区域化。④在分子轨道理论的应用中，定域和非定域分子轨道是互相补充的。定域轨道吸取了 VB 理论的优点，如实地反映出多原子分子体系电子密度分布区域化的特点，因而，凡是牵涉到与电子的集体运动所造成的空间分布有关的分子性质，如键长、键能、电荷密度和电偶极矩等都可从定域轨道说明。离域分子轨道注重分子内单电子在遍及分子整体的轨道内运动，而且离域 $\psi_{\text{离}}$ 是体系单电子有效哈密顿算符的本征函数，所以它可以说明单个电子行为所确定的分子性质，如电离能及分子光谱的实验结果等，对分子内、分子间的相互作用均可由离域轨道进行解释。

总之，MO 法中的定域轨道模型，作为 MO 理论本身的一种补充。在实际应用中，可以把较简单体系的细致运算结果推广到

较复杂的体系中，不作复杂计算而可同样得到既满意又直观的结果。因此，定域轨道模型已成为MO理论中不可缺少的内容，它和离域模型在一起，对分子中化学键描述给出更完整的认识。

4. 用杂化轨道近似地构造定域分子轨道模型

杂化轨道这一概念是1931年泡令为发展价键理论首先提出来的。50年代许多学者将这一概念不断深化和发展，其中包括我国著名量子化学家唐敖庆的贡献^①。在这同时人们发现，在分子轨道理论中也可应用这一概念较方便地构成近似的定域分子轨道，帮助人们更好地讨论分子的电子结构与其种种性质，特别是其几何构型之间的关系。本节主要从这个角度出发介绍杂化轨道的理论要点及简单应用（其详细内容参看[1]§5.3）。

在§2-3.2(1)中曾讲过，在 N_2 中由于对称性相一致，且能量相差不大， $\sigma_g 2s$ 与 $\sigma_g 2p_z$ 以及 $\sigma_u 2s$ 与 $\sigma_u 2p_z$ 要“再组合”为 $2\sigma_g$ 、 $3\sigma_g$ 以及 $2\sigma_u$ 、 $3\sigma_u$ 。在本节1及2中也曾阐明，由于同样原因，在 H_2O 及 CH_4 中也有类似的“再组合”的情况。因此，实际上，在这些分子中，每一个正则分子轨道都同时含有s和p成分。定域分子轨道当然也是如此。大量计算结果表明，这种情况非常普遍。

从数学上看，线性组合的先后，应与最后结果无关。因此，我们也可以用适当的方式，先把同原子中能量相近的价原子轨道“组合”成同数目的“杂化轨道”，再用它们仿照价键理论的方法“组合”成定域分子轨道。其结果与§2-4中所用方法应是一致的，或近似一致的。因此，价键理论中运用各种各样的杂化轨道构成的各种“定域键”模型都可看成为分子轨道理论中定域分子轨道模型的近似。当然，要注意，各“定域键”并非彼此独立、互不影响，而应如§2-4.3中所说，把它们看成为分子整体所有电子的

① 中国化学会志17:251(1950); 18:15(1951); 18:63(1951)。

运动在定域轨道区域内的统一平均表现。因此，它们必然是彼此密切关联，有强烈的相互影响的。这样看，便可更加发扬价键理论借助于杂化轨道概念所获得的丰硕的积极成果。

杂化轨道的构成，主要遵循下述三个基本原则：

(1) 杂化轨道 ϕ_k^* ($k=1, 2, \dots, n$) 必定满足归一化条件，即

$$\int \phi_k^* \phi_k^* d\tau = 1 \quad (2-4.9)$$

其中 ϕ_k^* 表示由 n 个价原子轨道构成的第 k 个杂化轨道。由于参加杂化的各个价原子轨道 ϕ_i ($i=1, 2, \dots, n$) 的 l, m 值中至少有一个不同，根据中心力场近似 (§1-8.1)，它们都是互相正交的，故有，

$$\begin{aligned} \int \phi_k^* \phi_k^* d\tau &= \int \left(\sum_{i=1}^n c_{ki} \phi_i \right) \left(\sum_{j=1}^n c_{kj} \phi_j \right) d\tau \\ &= c_{k1}^2 + c_{k2}^2 + \dots + c_{kn}^2 = 1 \end{aligned} \quad (2-4.10)$$

式中 c_{ki} 表示第 i 个价原子轨道 ϕ_i 在第 k 个杂化轨道 ϕ_k^* 中的组合系数。 c_{ki}^2 即表示 ϕ_i 在 ϕ_k^* 中所占成分。通常把 ϕ_k^* 中的 s 轨道成分用 α_k 表示，即 $\alpha_k = c_{ks}^2$ ， c_{ks} 表示在 ϕ_k^* 中 s 轨道的组合系数，而其中 p 轨道成分则用 β_k 表示，例如在 sp^3 杂化轨道中 $\beta_k = c_{kp_x}^2 + c_{kp_y}^2 + c_{kp_z}^2$ ， c_{kp_x} 等各表示在某一 sp^3 杂化轨道中 p_x 等的系数。若有某杂化轨道 ϕ_k^* ，其 $\beta_k / \alpha_k = n$ ，这种杂化就用 sp^n 表示，显然，

$$\phi_k^{sp^n} = \frac{1}{\sqrt{1+n}} (\phi_s + \sqrt{n} \phi_p) \quad (2-4.11)$$

式中

$$\phi_p = c_{kx} \phi_{p_x} + c_{ky} \phi_{p_y} + c_{kz} \phi_{p_z} \quad (2-4.12)$$

为指向一定方向的 p 轨道，这一方向的方向余弦即 c_{kx} 、 c_{ky} 和 c_{kz} 。
 n 通常称之为 $\phi_k^{sp^n}$ 的杂化指数。

图2-4.7给出在固定核间距离，两个彼此互相指向的碳杂化轨道 $\phi_k^{sp^n}$ 的重叠积分随杂化指数 n 变化的情况，由此可见，从轨

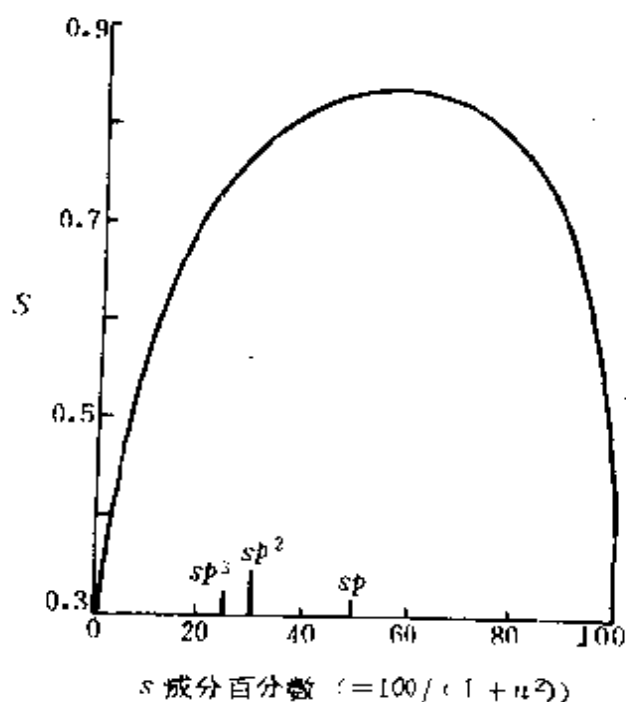


图 2-4.7 C—C 键的两个杂化轨道在固定核间距离下重叠积分与杂化指数 n 的关系

道重叠的侧面看来, sp 杂化轨道的成键能力强于 sp^2 , 后者又强于 sp^3 。这在分析比较各种定域键的性质时有重要的参考价值。

(2) 单位轨道贡献必为 1 所谓单位轨道贡献就是每一个参加杂化的轨道在所有 n 个新的杂化轨道中所占成分之和, 这和必为 1 的物理意义是: 在杂化过程中每一个参加杂化的价轨道虽被“分散”到各杂化轨道中去, 但总起来看仍保持一个不变。例如在 sp^3 杂化中 $k=1, 2, 3, 4$, 有

$$c_{1s}^2 + c_{2s}^2 + c_{3s}^2 + c_{4s}^2 = 1$$

如杂化中有

$$c_{1i}^2 = c_{2i}^2 = \dots = c_{ni}^2 = \frac{1}{n}$$

则称其为等性杂化, 若有某杂化轨道 k , $c_{ki}^2 \neq \frac{1}{n}$, 则称其为不等性杂化。在定域分子轨道模型中不等性杂化是比等性杂化更常见的现象。

(3) 在同一个原子诸杂化轨道之间必互相正交, 这样可使它们彼此之间排斥作用达到最小的可能, 即

$$\int \phi_k^* \phi_i^* d\tau = 0 \quad (2-4.13)$$

根据正交要求, 一个杂化轨道的方向确定后, 则其它杂化轨道的方向就都确定, 因而所形成分子的几何构型也就确定。现举 sp^n 杂化为例加以说明。

根据(2-4.11)式应有

$$\phi_k^* = \frac{1}{\sqrt{1+n_k}} \left(\phi_s + n_k^{\frac{1}{2}} \phi_{p_k} \right)$$

$$\phi_l^* = \frac{1}{\sqrt{1+n_l}} \left(\phi_s + n_l^{\frac{1}{2}} \phi_{p_l} \right)$$

其中 ϕ_{p_k} 及 ϕ_{p_l} 分别代表指向不同的两个 p 轨道，由 (2-4.12) 式应有

$$\phi_{p_k} = c_{kx} \phi_{p_x} + c_{ky} \phi_{p_y} + c_{kz} \phi_{p_z}$$

$$\phi_{p_l} = c_{lx} \phi_{p_x} + c_{ly} \phi_{p_y} + c_{lz} \phi_{p_z}$$

其间夹角 θ_{kl} 即代表 ϕ_k^* 及 ϕ_l^* 之间的夹角，因为 s 轨道是球形对称的。根据正交性要求以及 s 与 p 轨道之间的正交性和 p_x, p_y, p_z 之间的正交性：

$$\int \phi_k^* \phi_l^* d\tau = \frac{1}{\sqrt{1+n_k}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+n_l}} \int (\phi_s + n_k^{\frac{1}{2}} \phi_{p_k}) (\phi_s + n_l^{\frac{1}{2}} \phi_{p_l}) d\tau = 0$$

即

$$\int \phi_s^2 d\tau + n_k^{\frac{1}{2}} n_l^{\frac{1}{2}} \int \phi_{p_k} \cdot \phi_{p_l} d\tau = 1 + n_k^{\frac{1}{2}} n_l^{\frac{1}{2}} \cos \theta_{kl} = 0$$

因为

$$\int \phi_{p_k} \cdot \phi_{p_l} d\tau = c_{kx}c_{lx} + c_{ky}c_{ly} + c_{kz}c_{lz} = \cos \theta_{kl}$$

故得 ϕ_k^* 与 ϕ_l^* 之间的夹角公式

$$\cos \theta_{kl} = - \left(\frac{1}{n_k n_l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-4.14)$$

例如对等性 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化而言 $n_k = n_l$ 分别为 1, 2, 3, 故其中每二个杂化轨道之间的夹角 θ_{kl} 分别满足 $\cos \theta_{kl} = -1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{3}$, 或 θ_{kl} 分别为 180° 、 120° 和 $109^\circ 28' 16.4''$ 。

根据此三条原则可得 3 个 sp^2 杂化轨道的表达式为

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{p_y}$$

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{p_y}$$

仿此, 由此三原则, 特别是第三原则可求任意情况下杂化轨道间的夹角及所形成的分子的几何形状。这对系统研究分子的几何形状提供一条非常简便而又行之有效的方法, 例如由此得出的重要的等性杂化类型及所形成的分子的几何构型参看表 2-4.1。

表 2-4.1 重要的等性杂化类型

| 杂化轨道数 | 使用的原子轨道 | 杂化轨道分布形状 |
|-------|---------|----------|
| 2 | sp | 直线形 |
| | dp | 直线形 |
| | sd | 弯曲形 |
| 3 | sp^2 | 三角平面形 |
| | dp^2 | 三角平面形 |
| | d^2s | 三角平面形 |
| | d^2p | 三角锥形 |
| 4 | sp^3 | 四面体形 |
| | d^3s | 四面体形 |
| | ds^3 | 正方平面形 |
| 5 | ds^4 | 三角双锥形 |
| | d^4s | 三角双锥形 |
| | d^4p | 四角锥形 |
| 6 | d^5s | 八面体形 |
| | d^5p | 三棱柱形 |

但更常见的是不等性杂化。例如 H_2O 中 O 有六个价电子,形成二对孤对电子及两个 $\text{O}-\text{H}$ 键。可近似地认为它们中有两对占用二个 sp^3 杂化轨道,其他两个电子则各与 H 提供的一个电子占用一个 sp^3 杂化轨道。但由于孤对电子只受一个核的吸引作用,故所占杂化轨道中 s 成分比较紧靠核的因素所起的作用比键电子对所用杂化轨道中 s 成分的作用更重要。这因素有利于轨道能的降低。根据杂化轨道构成的第二原则:单位轨道贡献必为1,故为使体系能量尽可能降低,在孤对电子所用杂化轨道中所含 s 成分应该高一些,而键电子对所占杂化轨道中 s 成分应低一些,保持总和为1。这时 O 表现为不等性杂化。根据第三原则、正交性原则,杂化轨道间应满足最小排斥作用的要求以定其取向,但依据静电作用原理,各类电子对向作用的强弱必遵循以下规律,即价电子对互斥原理:

$$(\text{孤对} \leftrightarrow \text{孤对}) > (\text{孤对} \leftrightarrow \text{键对}) > (\text{键对} \leftrightarrow \text{键对})$$

故 H_2O 中两个 $\text{O}-\text{H}$ 键间夹角应比 $109^\circ 28' 16.4''$ 小,实际实验值为 104.5° 。其中杂化指数 n 根据(2-4.14)式应为 $n = n_k = n_l = -1/\cos 104.5^\circ = 4$ 。故水中两个键对应各采用 sp^4 杂化。其中 s 成分占0.2。 p 成分占 $1 - 0.2 = 0.8$ 。根据上述构成杂化轨道第二原则,孤对电子所采用的杂化轨道中 s 成分应为 $(1 - 0.2 \times 2)/2 = 0.3$, p 成分应为 $(3 - 2 \times 0.8)/2 = 0.7$ 。故孤对电子的杂化轨道的杂化指数为 $0.7/0.3 = 2.33$,其杂化轨道为 $sp^{2.33}$ 。由(2-4.4)式,其间夹角为 115.4° ,参看图2-4.8(a)。

又例如 NH_3 , N 原子四个 sp^3 杂化轨道中只有一个被孤对电子占用,故 $\text{N}-\text{H}$ 间键角与 $109^\circ 28' 16.4''$ 偏差较小,为 107° 取 $sp^{3.42}$ 杂化的方式参看图2-4.8(b)。

以上是气态 H_2O 及 NH_3 的情况。在液态及晶态水中由于氢键的形成, O 已采取等性 sp^3 杂化的方式,每二个 $\text{O}-\text{H}$ 键及

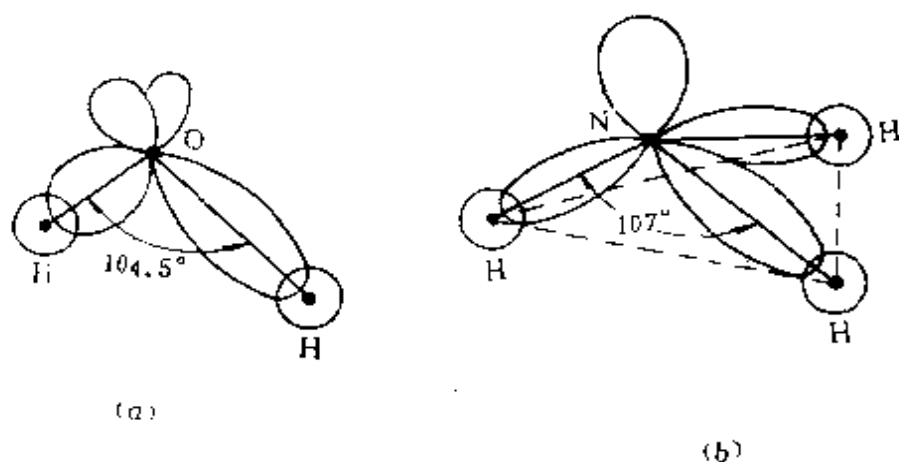
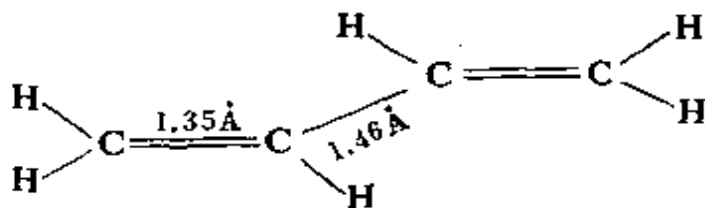


图 2-4.8 气态 H_2O (a)及气态 NH_3 (b)中不等性杂化

O—H与氢键间夹角都为 $109^\circ 28' 16.4''$ 。

§ 2-5 离域 π 键与共轭分子结构

前述 NH_3 、 CH_4 等分子中的化学键都可定域在两个原子之间，反映了这类分子（饱和有机化合物与大部分无机化合物）中键的定域性与物理化学性质的加合性。然而，还有很大一类化合物（如不饱和与芳香有机分子和一部分无机分子）即通常称为共轭体系的这类分子。它们的性质很难由单一的经典结构式描写，键的定域性以及物理化学性质的加合性不存在了。它们的化学活性与许多重要的物理化学性质都和其中部分键的离域化密切相关。例如，丁二烯是典型的共轭分子，其经典结构式如下：



实验测得，丁二烯两端的碳碳键的键长 (1.35 \AA) 比正常的碳碳双键键长 (1.33 \AA) 要长；中间的碳碳键的键长 (1.46 \AA) 比正常的碳碳单键键长 (1.54 \AA) 要短。这说明在丁二烯分子中不明显地存在单双键之分，键趋向平均化，定域键的加合性已不适用。又如，丁二烯的加成反应中，首先发生的是 1,4 加成，而不是 1,2 加成，这说明分子中旧键的破坏或新键的形成并不局限在两个原子之间，而和分子整体有关。总之，许多事实表明，在共轭分子中存在着遍及整个分子的化学键，称为离域键。由于成键电子系由构成分子各原子提供的 $2p$ 电子，故称之为离域 π 键。1931 年休克尔 (Hückel) 应用 LCAO-MO 方法并引入一些简化手续处理了大量有机共轭分子，形成了休克尔分子轨道法，简称为 HMO 法。虽然此法是一很粗的近似，但因其针对了平面共轭体系的主要特点，所以常能给出离域 π 键体系基本性质，且该法简单易于推广于较大的体系，由它所引出的一些分子参量（如电荷密度、键级、自由价等）在化学理论研究与应用中都很有价值。

1. σ - π 分离与 π 电子近似

对于双原子分子，其分子轨道按其具有的包函键轴的节面的数目 0、1、2、… 可分类为 σ 、 π 、 δ 、… 等。§ 2-4 对于多原子共轭分子，其分子轨道的分类将按其有关分子骨架平面的空间对称性做出，例如，丁二烯分子（顺式或反式）的四个碳原子和六个氢原子位于一个平面上，称该平面为分子平面。碳原子以 sp^2 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道组成定域的 σ 分子轨道，余下的四个碳原子的 $2p_z$ 轨道组成非定域的 π 分子轨道（参看图 2-5.1）。不难看出，所有碳的原子轨道及分子轨道可分成两类：一类是 σ 轨道及其基函 ($C 2sp^2$)，它们在分子平面的反映作用下是对称的；另一类是 π 轨道及其基函 ($C 2p_z$)，它们在分子平面的反映作用下是反对称的。显然，分子平面即是后一类轨道的节面。根据轨道

对称性相一致的原则，在分子中这两类轨道不相互组合，于是在讨论分子结构时，可把 σ 电子与 π 电子分开处理，这就是所谓的 $\sigma-\pi$ 分离方法。这样，在分子中把原子核、内层电子、非键电子连同 σ 电子一起冻结为

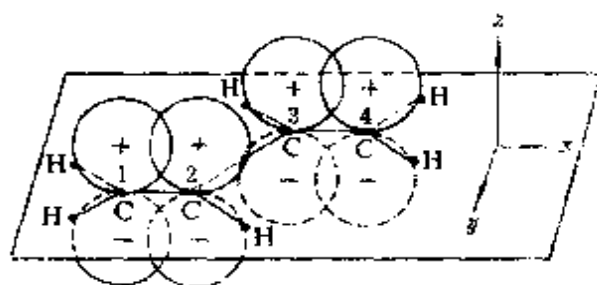


图 2-5.1 丁二烯分子

“分子实”，构成了由 σ 键相连接的所谓 σ 分子骨架，每个碳原子可视为只带有一个正电荷，而 π 电子就是在这个碳分子骨架的势场中运动。

由于离域的 π -电子具有较大的极化率，它在化学反应中比 σ -电子更易受到扰动，这是共轭分子许多重要性质的来源。所以在共轭体系的量子化学处理中，可以只针对 π -电子去做，这就是 π -电子近似。最简单的半经验 π -电子理论有自由电子分子轨道法(FEMO^①)与休克尔分子轨道法(HMO)。下面介绍HMO法的要点。

2. 休克尔分子轨道法

(1) 休克尔行列式的构成与休克尔近似

和正常的MO法一样，HMO方法处理 π 电子体系除采用 $\sigma-\pi$ 分离方法外，也要采用单电子近似和LCAO-MO近似。分子中被分开的每个 π 电子 i 的运动状态均可凭借一个独立的波函数 ψ_i 来描述，即为 π 轨道，它所满足的薛定谔方程为

$$\hat{H}_\pi \psi_i = E_i \psi_i \quad (2-5.1)$$

其中 \hat{H}_π 为单个 π 电子的哈密顿算符， E_i 为轨道能量。

非定域的 π 轨道是由具有相同对称性的所有相邻碳原子的

^① 参看Ira N. 赖文著，宁世光等译，“量子化学”(中译本) 523页，人民教育出版社(1981)。

$2p_z$ 轨道线性组合而成，按照线性变分法，试探变分函数可写为

$$\psi = \sum_i^n c_i \phi_i \quad (2-5.2)$$

式中 n 为相共轭的碳原子数，将 (2-5.2) 式代入 (2-1.9) 式中，仿照 (2-1.17) 到 (2-1.27) 诸式的方法可以得到行列式方程，即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.3)$$

式中

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H}_\pi \phi_j d\tau \quad (2-5.3a)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (2-5.3b)$$

此处，2-5.3 式是 E 的一元 n 次代数方程，仍不便求解，为要减轻这一困难休克尔引入了下列几点近似性的处理办法：

i) 对库仑积分 α 的估计

$H_{ii} = \alpha$ ，此积分表示在分子势场中第 i 个碳原子的 $2p_z$ 电子的平均能量，不考虑碳原子位置的差别，将它一律视为由实验推测的固定参数。

ii) 对交换积分 β 的估计

$$H_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{非键连} \\ \beta & \text{键连} \end{cases}$$

此积分表示属于非相邻原子的 $2p_z$ 间交换积分为零，属于相邻原子的 $2p_z$ 间交换积分一律为 β ，它决定着相邻原子间 π 键的

性质。 β 亦作为由实验推测的参数。

iii) 重叠积分 S

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

此积分说明可以略去所有原子间的重叠，因为基函数 ($2p_z$) 是归一化的，故有 $S_{ii} = 1$ 。这些处理方法显然是非常粗略的，但它能较好地反映对成键起主要作用的 β 积分的贡献，又便于求解，一经与化学经验规律相结合就对化学基础理论的发展起着重要的作用。

在如此假定下，(2-5.3)式能够化为

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.4)$$

应用 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ，则得

$$D_n(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.5)$$

通常称 $D_n(\chi)$ 为休克尔行列式，称 (2-5.5) 式为链式共轭分子的 HMO 行列式方程。可见，在行列式中出现在主对角线上的元素均为 χ ，对链式共轭体系而言，与对角元素相邻的元素为 1，其他元素为 0。对于原子数为 n 的任意共轭体系，立刻能写出它的休克尔行列式。展开 (2-5.5) 式可以解出能量 E_i ($i = 1, 2, \dots, n$)；再将

E_i 代回方程，且利用归一化条件能够确定出各组系数，按照(2-5.2)式即得到 π 轨道。

(2) 链烯烃

现在以丁二烯为例，应用HMO法讨论共轭链烯烃。

(i) 解HMO行列式方程确定轨道及能量，根据(2-5.5)式丁二烯的HMO行列式方程为：

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.6)$$

展开得

$$\alpha^4 - 3\alpha^2\beta^2 + \beta^4 = 0$$

或
解出

$$(\alpha^2 + \beta)(\alpha^2 - \beta) = 0$$

$$\alpha = \pm 1.618\beta, \pm 0.618\beta$$

根据 $\alpha = \frac{\alpha - E}{\beta}$ 得到四个轨道能量：

$$\left. \begin{array}{ll} \alpha_1 = -1.618\beta & E_1 = \alpha + 1.618\beta \\ \alpha_2 = -0.618\beta & E_2 = \alpha + 0.618\beta \\ \alpha_3 = 0.618\beta & E_3 = \alpha - 0.618\beta \\ \alpha_4 = 1.618\beta & E_4 = \alpha - 1.618\beta \end{array} \right\} (2-5.7)$$

将 E 值分别代入(2-5.2)式，并利用

$$\begin{aligned} \int \psi_i \psi_i d\tau &= \sum_{i=1}^4 c_i^2 \\ &= c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \end{aligned}$$

可获得四套系数，将之代入(2-5.2)式中(注意 $n=4$)，即给出 π MO 的具体形式为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ \psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \end{aligned} \right\} (2-5.8)$$

(2-5.7) 和 (2-5.8) 所给出的结果即是丁二烯分子的非定域 π MO 及其能量。

(ii) 结果讨论 ①能量: 由 (2-5.7) 式的能量数据可以做出丁二烯分子的 π 轨道能级图 2-5.2。碳原子的四个 $2p_z$ 电子转入 π MO ψ_1 和 ψ_2 中, 成为成键 π 电子, 其能量分别为 E_1 和 E_2 , 形成了扩展于整个碳分子骨架上的离域 π 键, 使分子体系能量降低。 π 电子的总能量为

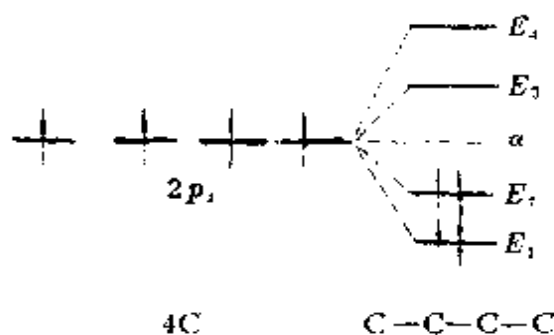


图 2-5.2 丁二烯 π 轨道能级

$$\begin{aligned} E_{D\pi} &= 2E_1 + 2E_2 \\ &= 4\alpha + 4.472\beta \end{aligned} \quad (2-5.9)$$

如果把丁二烯的 π 键看为只定位于 1、2 和 3、4 碳原子之间, 而在 2、3 碳碳之间不存有 π 键 ($\beta_{23} = 0$), 这时 HMO 行列式方程变为

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.10)$$

展开求解得 $\chi = \pm 1, \pm 1$ 。可见, 四个 π 轨道的能量为 $E_1 = E_2 = \alpha + \beta$, $E_3 = E_4 = \alpha - \beta$; 轨道能级图由图2-5.3给出, 电子占据两个低能级的简并轨道, 形成两个定域 π 键。 π 电子总能量为

$$E_{L\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4\beta \quad (2-5.11)$$

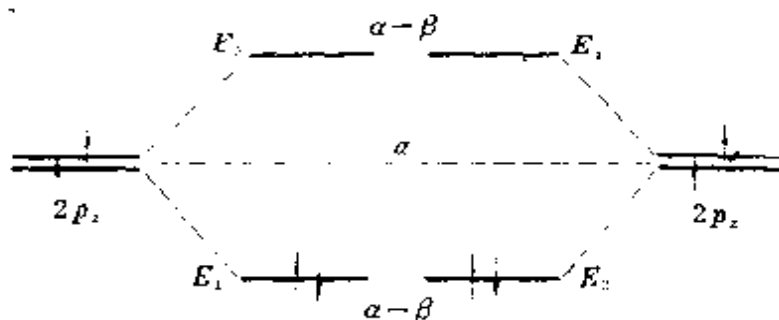


图 2-5.3 丁二烯定域 π 轨道能级图

由 (2-5.9) 式减去 (2-5.11) 式得丁二烯分子 π 电子的离域能 DE_{π} , 即:

$$DE_{\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi} = +0.472\beta$$

由于离域能 DE_{π} 为负值, 故此能量对分子体系起稳定化作用。实验测得丁二烯 π 轨道的能量为 $E_1 = -12.2\text{eV}$ 和 $E_2 = -9.08\text{eV}$, 而乙烯 π 轨道能量为 $E = -10.5\text{eV}$; 丁二烯一方面表现有较好的热稳定性, 这可用离域能的稳定化作用来解释, 另一方面却具有较高的加成及络合活性, 这可用其最高被占有的轨道能级较高来解释。这些有力地证明了丁二烯 π 键的离域模型是正确的。② π 分子轨道: 图2-5.4给出了丁二烯四个 π 轨道图形, 此图采用了分子轨道的组合基函 ($2p_z$) 图示法, 即以基函数图形的大小和位相表示出分子轨道的绝对值大小和正负符号; 键轴上标出轨道节面位置。由图可知 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 在垂直于键轴方向上的节面数分别为 0、1、2、3, 节面愈多, 则轨道能量愈高。根据节面的位置和图形的大小能够推知, ψ_1 的电子密度集中于各碳原子之间, 故对所有

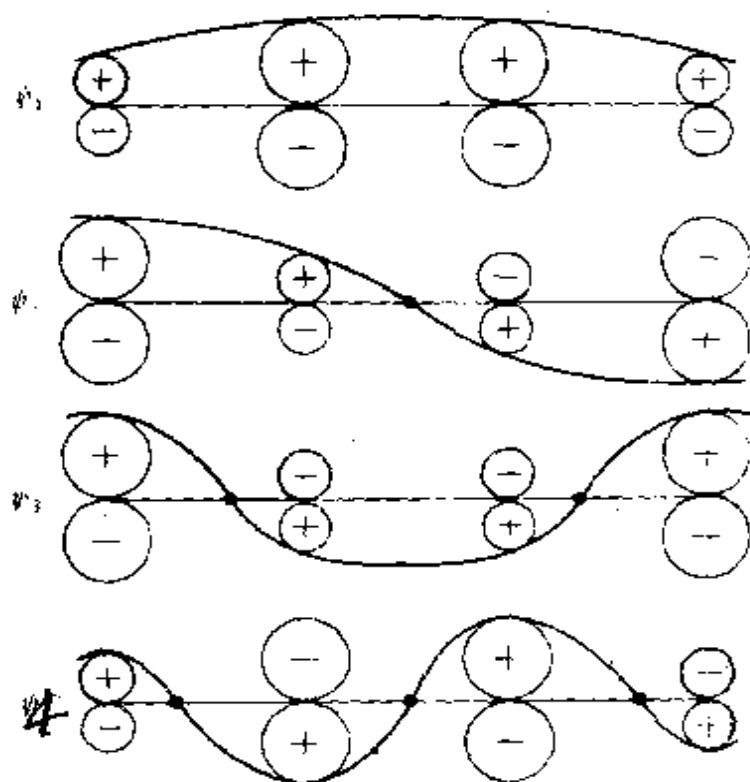


图 2-5.4 丁二烯 π 分子轨道图形

碳原子起成键作用； ψ_2 的电子密度集中于 C_1-C_2 和 C_3-C_4 之间，故它对这两对碳原子起成键作用。 ψ_1 和 ψ_2 是两个成键的被占据轨道。若 ψ_3 中有电子，则电子密度在 C_2-C_3 之间和两端的碳原子附近较大，故它对中间的一对碳原子起成键作用，而对两端的两对碳原子起反键作用。 ψ_4 中的电子对各对碳原子均起反键作用。 ψ_3 和 ψ_4 是反键的空轨道。在分子轨道中，最高占据轨道 (ψ_2) 和最低空轨道 (ψ_3) 均被称为前线分子轨道，处于反应环境时，分子轨道理论认为，参与化学反应的主要是前线分子轨道。由图能够看出，两个前线分子轨道在两端碳原子附近的电子密度都比中间大，按照轨道最大重叠原则及反应的空间效应，不难理解协同加成反应容易在丁二烯分子的 1, 4 位置上发生 (参看本书 § 2-9)。

(iii) HMO 法对链烯烃处理的一般结果 由上面处理丁二

烯分子的方法，不难推广到其他直链多烯分子中。若链烯烃中有 n 个相共轭的碳原子，它的休克尔行列式 $D_n(\chi)$ 由 (2-5.5) 式中给出，展开 n 从 1 到 10 的各行列式所得的多项式列入表 2-5.1 中。数学上可以证明 n 为任何值（正整数）的各式 $D_n(\chi)$ 具有如下的递推公式：

$$D_n(\chi) = \chi D_{n-1}(\chi) - D_{n-2}(\chi) \quad (2-5.12)$$

只要有 $D_1(\chi) = \chi$ 和 $D_2(\chi) = \chi^2 - 1$ ，则多项式 $D_n(\chi)$ 便被完全确定了。

表 2-5.1 n 为 1 到 10 的多项式 $D_n(\chi)$

| n | $D_n(\chi)$ |
|-----|--|
| 1 | χ |
| 2 | $\chi^2 - 1$ |
| 3 | $\chi(\chi^2 - 2)$ |
| 4 | $\chi^4 - 3\chi^2 + 1$ |
| 5 | $\chi(\chi^4 - 4\chi^2 + 3)$ |
| 6 | $\chi^6 - 5\chi^4 + 6\chi^2 - 1$ |
| 7 | $\chi(\chi^6 - 6\chi^4 + 10\chi^2 - 4)$ |
| 8 | $\chi^8 - 7\chi^6 + 15\chi^4 - 10\chi^2 + 1$ |
| 9 | $\chi(\chi^8 - 8\chi^6 + 21\chi^4 - 20\chi^2 + 5)$ |
| 10 | $\chi^{10} - 9\chi^8 + 28\chi^6 - 35\chi^4 + 15\chi^2 - 1$ |

从表 2-5.1 中各多项式 $D_n(\chi)$ 的类型可以推知 (2-5.5) 式的所有根（按 n 为奇数和偶数两组），均以 $\chi = 0$ ($E = \alpha$) 为准，并正负对称的分布着，现将 n 为 2 到 6 各休克尔多项式的能量解分布情况表示为图 2-5.5

对于含 n_c 个碳原子的链多烯烃的 $D_n(\chi)$ ，其解的通式为

$$\chi = -2 \cos \left(\frac{j\pi}{n_c + 1} \right)$$

即
$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{j\pi}{n_c + 1} \right) \quad j = 1, 2, \dots, n_c$$

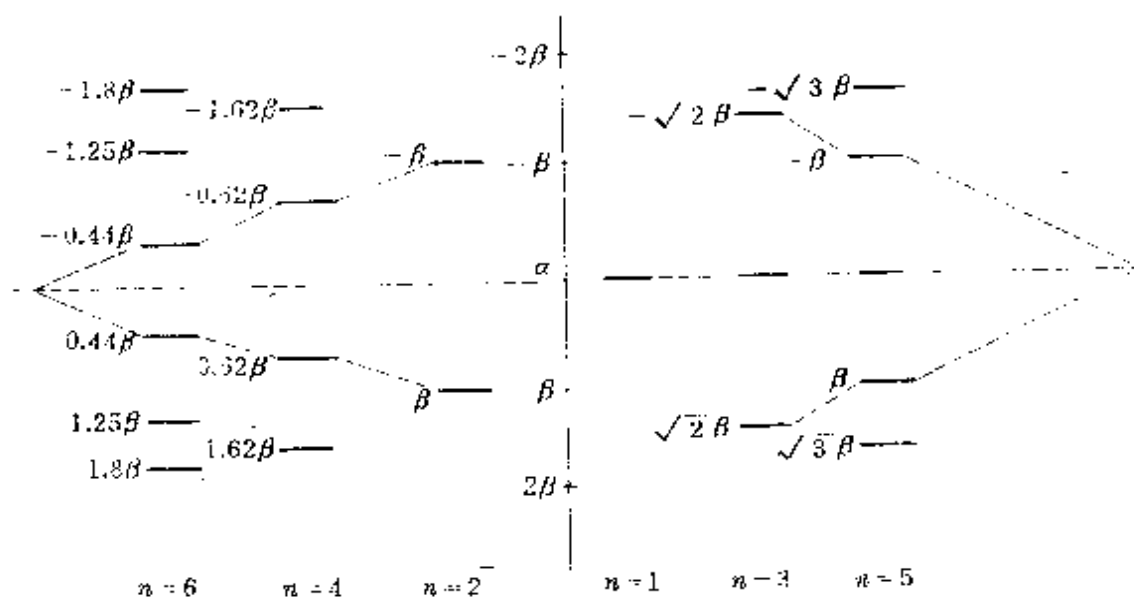


图 2-5.5 $n=1 \rightarrow 6$ 的 $E_n(\chi)$ 能量解分布图

HMO 系数

$$c_{jr} = \left(\frac{2}{n_c + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(\frac{j r \pi}{n_c + 1} \right)$$

(3) 环烯烃

苯是最常见的环烯烃分子，通常认为它具有平面六边形的分子骨架，每个碳原子均有一个单占据的 $2p_z$ 轨道，因此可形成离域 π 键。苯的 π 轨道试探变分函数可写成

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 + c_5 \phi_5 + c_6 \phi_6 \quad (2-5.13)$$

它的 HMO 行列式方程为

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.14)$$

可见，单环共轭烯烃和共轭链烯烃的休克尔行列式不同之处是前者的积分 $H_{16} = H_{61} \neq 0$ 。展开 (2-5.14) 得到的休克尔多项式为

$$\chi^6 - 6\chi^4 + 9\chi^2 - 4 = 0$$

或
$$(\chi - 1)^2(\chi + 1)^2(\chi - 2)(\chi + 2) = 0 \quad (2-5.15)$$

解 (2-5.15) 式获得 χ 的六个根和相应的能量为

$$\left. \begin{array}{ll} \chi_1 = -2 & E_1 = \alpha + 2\beta \\ \chi_2 = \chi_3 = -1 & E_2 = E_3 = \alpha + \beta \\ \chi_4 = \chi_5 = 1 & E_4 = E_5 = \alpha - \beta \\ \chi_6 = 2 & E_6 = \alpha - 2\beta \end{array} \right\} (2-5.16)$$

六个 π MO 为

$$\left. \begin{array}{l} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \\ \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \\ \psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\ \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \end{array} \right\} (2-5.17)$$

苯的 π 轨道能级图表示为图 2-5.6，六个 π 电子占据三个低能量的成键轨道 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 形成了离域 π 键。

苯分子六个 π 电子的能量为

$$E_{D\pi} = 2E_1 + 4E_2 = 6\alpha + 8\beta$$

若把离域 π 键视为三个定域 π 键时，则六个 π 电子的能量为

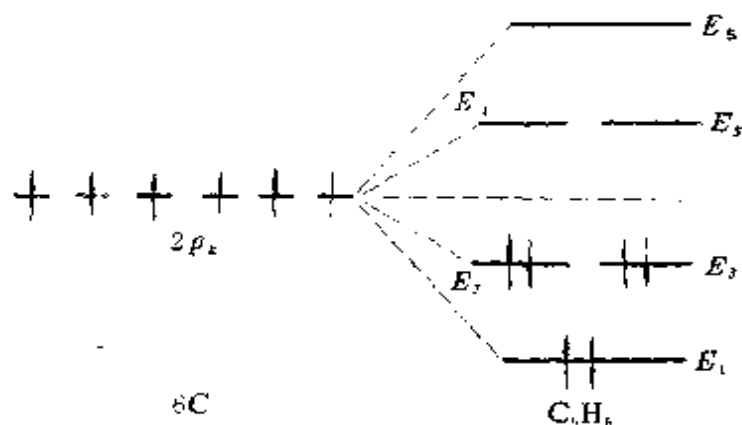


图 2-5.6 苯的 π 轨道能级图

$$E_{L\pi} = 6\alpha + 6\beta$$

于是苯分子 π 电子的离域能即为

$$DE_{\pi} = 2\beta$$

由于苯的 DE_{π} 的绝对值比丁二烯的 DE_{π} 要大。所以可以推知苯比丁二烯稳定。

图2-5.7(a)是苯的各碳原子的 $2p_z$ 电子形成离域 π 键其轨道

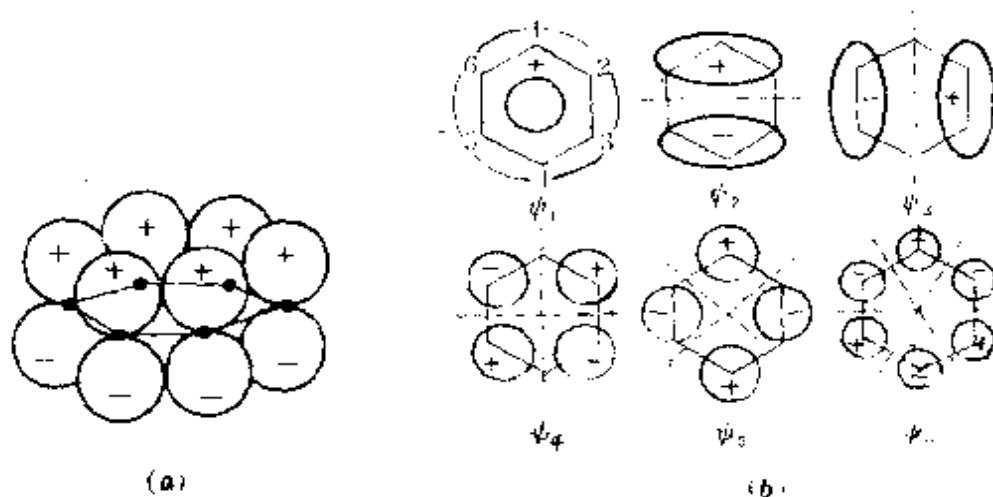


图 2-5.7 苯的离域 π 键和 π MO 图形

重叠图形。图2-5.7(b)给出了苯的 π 轨道图形，其中虚线表示 π 轨道在垂直于分子平面方向上的节面。

对于含有 n 个碳原子的单环共轭烯烃，其休克尔行列式为

$$D'_n(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & & \vdots \\ 1 & 0 & \cdots & \cdots & & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.18a)$$

数学上能够推导出 $D'_n(\chi)$ 和 n 个共轭碳原子链式烯烃 $D_n(\chi)$ 参看2-5.5式及表2-5.1的关系为

$$D'_n(\chi) = D_n(\chi) - D_{n-2}(\chi) - 2(-1)^n \quad (2-5.18b)$$

解(2-5.18)式会得到各根 x 及相应的 π 轨道能级。当 n 为奇数时，有一个非简并的能级。另有 $(n-1)/2$ 个双重简并的能级；当 n 为偶数时，有一高一低两个非简并的能级，另有 $(n-2)/2$ 个双重简并的能级。

对于含 n_c 个碳的环多烯烃， $D'_n(\chi)$ 的解的通式为

$$\chi = -2\cos\left(\frac{2\pi k}{n_c}\right)$$

即

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{2\pi k}{n_c}\right)$$

$$k=0, 1, \dots, n_c-1$$

HMO系数

$$c_{kr} = \frac{1}{\sqrt{n_c}} \exp\left[\frac{2\pi irk}{n_c}\right]$$

3. 休克尔 $4m+2$ 规则与非苯类的芳香烃

根据上节环烯烃的结果，对于单环多烯 C_nH_n 分子轨道能级分布的规律性可以利用弗劳斯特(Frost)所建议的图示法表出。

该法是以 $|2\beta|$ 为半径画一个圆，若为 n 个碳原子的单环体系，就过圆的下顶点做圆的内接正 n 边形，各内接点的位置表示各轨道的能级。图 2-5.8 给出 n 从 4 到 7 的单环烯烃 π 轨道能级示意图。

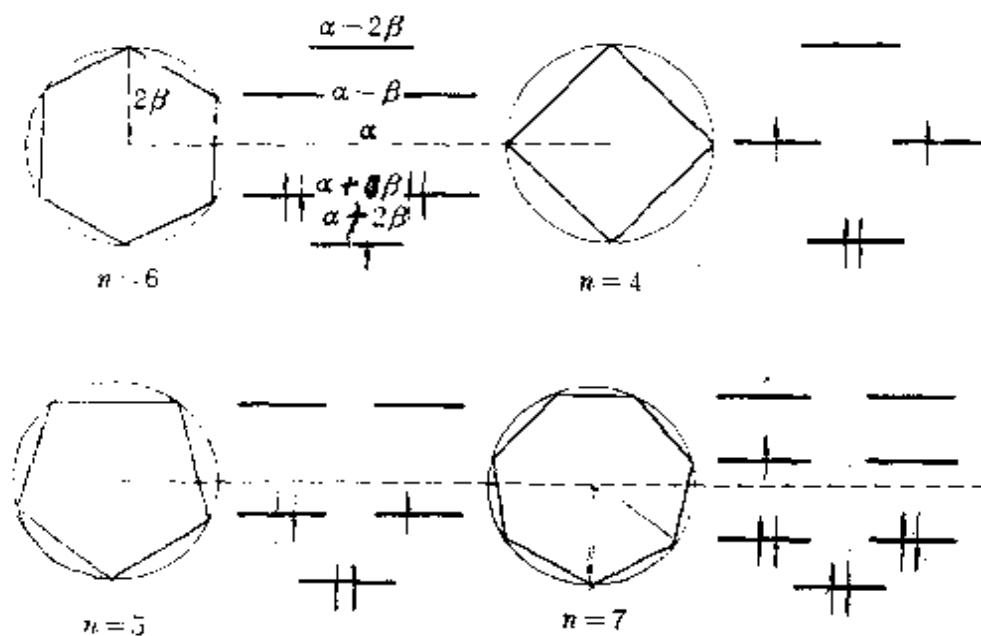


图 2-5.8 碳为 4 到 7 的单环烯烃 π 轨道能级

由上图可见，单环多烯 C_nH_n 的 HMO 能级的分布是：最低能级是非简并的（如 n_c 为偶数最高能级亦为非简并的），其余次高能级均为二重简并的。所以一个稳定的电子组态，其 π 电子总数应满足

$$n_c = 4m + 2, \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

此即休克尔规则。而含 $4m + 1$ 或 $4m - 1$ 个 π 电子的化合物为自由基；含 $4m$ 个 π 电子者为三重态（双自由基）。休克尔 $4m + 2$ 规则概括了平面单环共轭体系的实验事实，它所预言的环丙烯阳离子，环戊二烯阴离子、环庚三烯阳离子等应是芳香性的，都得到了实验证实，对于非苯类共轭体系的芳香性提供了一种有意义的判据。HMO 的这些重要理论成果表明 HMO 模型的合理性，为半经验

分子轨道理论在化学中的应用提供了成功的先例。目前 $4m+2$ 规则用于多环共轭体系尚未被证实。

4. 电荷密度、键级与自由价，分子图

HMO法在共轭体系应用取得成功表明，离域 π -键是决定该类分子性质的主要因素。现在将由HMO法引出几个特征参量并建立它们与共轭分子物理化学性质间的联系。这些参量是 π 电荷密度 q_r ， π 键级 p_{rs} 和自由价指数 F_r 。

(1) 电荷密度

若一 π 轨道为 $\psi_j = \sum_r c_{jr} \phi_r$ ，可以认为 c_{jr}^2 是该轨道对原子

r 所贡献电子电荷的度量。因之可定义

$$q_{jr} = n_j c_{jr}^2$$

为轨道 ψ_j 上电子在原子 r 处的电荷密度， n_j 为在 ψ_j 电子的占有数(1或2)。于是，共轭分子中原子 r 处总 π 电子电荷密度 q_r 应为

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (2-5.19)$$

亦可称为原子 r 上电子布居数。

例：丁二烯分子中被占 π 轨道为 ψ_1 和 ψ_2 ，且 $n_1 = n_2 = 2$ ，故有(利用(2-5.8)式结果)

$$q_1 = 2(0.3717)^2 + 2(0.6015)^2 = 1.000$$

$$q_2 = 2(0.6015)^2 + 2(0.3717)^2 = 1.000$$

$$q_3 = 2(0.6015)^2 + 2(-0.3717)^2 = 1.000$$

$$q_4 = 2(0.3717)^2 + 2(-0.6015)^2 = 1.000$$

即丁二烯分子中每个碳原子上 π 电子电荷密度均为1，利用前节苯的HMO结果，同法可得出 π 电子电荷密度 q_r 在苯中六个碳原子上均为1的结果。

(2) 键级

在双原子分子的讨论中曾经定义过键级(2-3.2)式,用来表示两个原子间定域键的相对强度。²⁰共轭分子的离域 π 键表示两个以上原子的相互作用,自然,其中每个电子对各对相邻原子间的键级的贡献应另行定义。由分子轨道理论对于化学键成因的讨论(参看§2-1)可知分子轨道 ψ_j 中每一电子对于 (r, s) 这一对原子间键级的贡献应由 ψ_j 中 $c_{jr}\phi_r$ 与 $c_{js}\phi_s$ 所构成的积分 $c_{jr}c_{js} \int \phi_r \hat{H}_\pi \phi_s d\tau$ 的大小来决定,休克尔假设记为各对不同相邻碳原子之间的交换积分

$$\beta_{rs} = \int \phi_r \hat{H}_\pi \phi_s d\tau$$

彼此相同,这样各对相邻碳原子间的 π 键相对强度与 $c_{jr}c_{js}$ 有关。

因此可以定义在分子轨道 ψ_j 中的一个电子对相邻原子 r, s 之间的 π 键所提供的键级为在 ψ_j 中两个原子轨道 ϕ_r, ϕ_s 前面系数的乘积 $c_{jr}c_{js}$,即

$$p_{rs}^{(j)} = c_{jr}c_{js} \quad (2-5.20)$$

则相邻原子 r, s 间总的离域键的键级为

$$p_{rs} = \sum_j n_j p_{rs}^{(j)} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (2-5.21)$$

式中 n_j 仍表示分子轨道 ψ_j 中填入的电子数,求和是对所有填有电子的分子轨道而言。相间原子间的键级视为零。下面以丁二烯为例,求算各碳碳间的 π 键级:

$$\begin{aligned} p_{12} &= 2(0.3717 \times 0.6015 + 0.6015 \times 0.3717) \\ &= 2(2 \times 0.2235) = 0.894 \end{aligned}$$

$$p_{23} = 2[0.6015 \times 0.6015 + 0.3717 \times (-0.3717)]$$

$$\begin{aligned}
&= 2[0.3618 - 0.1381] = 0.447 \\
P_{34} &= 2[0.6015 \times 0.3717 + (-0.3717) \times (-0.6015)] \\
&= 2[2 \times 0.2235] = 0.894
\end{aligned}$$

可见, 离域 π 键所提供于两相邻原子间的键级已不再是整数, 而通常是小数。比较一下上面求算的结果能够知道, 分布于 C_1C_2 和 C_3C_4 之间的 π 键 (部分) 较强, 而中间的 π 键 (部分) 较弱; 当丁二烯处于第一激发态 (ψ_2 中一个电子被激发到 ψ_3 中) 时, 按照 (2-5.21) 式计算出三个相邻碳原子之间的离域 π 键键级分别为 0.447、0.724 和 0.447, 这说明在反应条件下, 丁二烯处于激发态时, 两端碳碳键减弱, 中间的碳碳键变强, 可视为“双键”移动到中间。

碳碳间一个 σ 键的键级为 1 [参看 (2-3.2) 式], 相邻原子间由 σ 键和 π 键所提供的总键级为

$$P_{rs} = 1 + P_{rs} \quad (2-5.22)$$

既然键级是键强度的量度。必然存在键级和键能、键长之间的相应关系。例如丁二烯 π 轨道 ψ_1 的能量 E_1 表示为

$$\begin{aligned}
E_1 &= \int \psi_1 H_{\pi} \psi_1 d\tau \\
&= (c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 + c_{14}^2) \alpha + 2(c_{11}c_{12} + c_{12}c_{13} + c_{13}c_{14}) \beta \\
&= \alpha + 2(p_{12}^{(1)} + p_{23}^{(1)} + p_{34}^{(1)}) \beta
\end{aligned}$$

或

$$E_1 = \alpha + 2\beta \left(\sum_{s>r} p_{rs}^{(1)} \right) \quad (2-5.23)$$

显然, 此处要求 ψ_1 是归一化函数。因为所有 π 电子的总能量是单个 π 电子的能量之和, 所以对 N 个 π 电子体系的能量可由下式求算:

$$E_{\pi} = N\alpha + 2\beta \left(\sum_{s>r} p_{rs} \right) \quad (2-5.24)$$

由此式得知， π 电子体系的总能量是所有成键和反键 π 电子能量的总贡献。(2-5.24) 式后一项的反号值为离域 π 键的键能。由 (2-5.23) 及 (2-5.24) 式可以看出上面所定义的离域键的键级与键能间的关系。

相邻原子间的键级越大，其键强度越大，则键长就越短。图 2-5.9 给出了碳碳键级与键长的关系曲线。

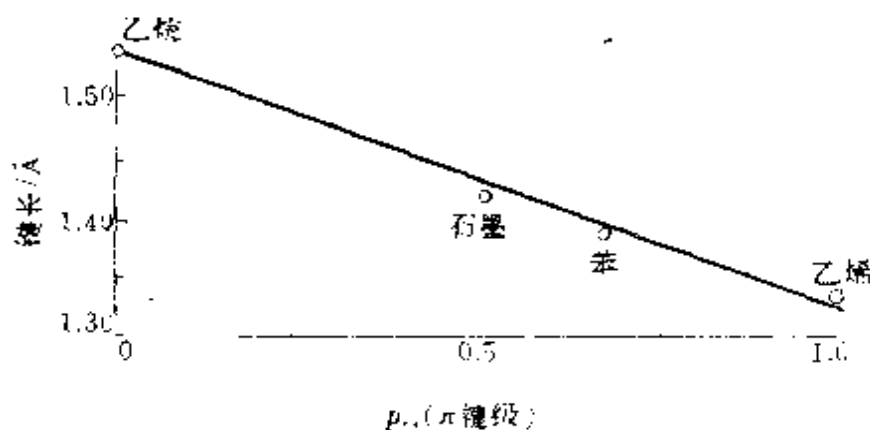


图 2-5.9 碳碳键的键长与 π 键级关系

(3) 自由价

按照经典结构概念，所谓“自由价”即是在分子中尚保留的能够再化合的剩余化合价（余价）。例如，烷烃中的碳原子，它和周围原子的结合已达饱和程度，而在烯烃中，碳原子的结合未饱和，还有再化合的“余价”，称之为“自由价”。然而，在分子轨道理论中，将赋予自由价以新的内容。

分子中某原子 r 和周围其它原子 s ($s=1, 2, \dots$) 间的键级总和 $\sum_s P_{rs}$ 可作为该原子总成键程度（简称为原子的成键度） N_r 的

衡量指标, 即

$$N_r = \sum_s P_{rs} \quad (2-5.25)$$

某原子可处于各种形式的化合物中, 又可处于化合物中各种不同的位置, 设用 N_{\max} 表示其中该原子最大的成键度, 则可定义某原子 r 的自由价 F_r 为

$$F_r = N_{\max} - N_r = N_{\max} - \sum_s P_{rs} \quad (2-5.26)$$

显然, 某原子的自由价即是它的可能剩余成键度, 或者说, 某原子的自由价是处于某化合物中特定位置的该原子可用以键合其它基团的剩余成键能力 (剩余价) 的量度。这里指出, N_{\max} 是为了计算自由价相对大小所选定的上限, 对于碳原子的 N_{\max} 通常以二亚甲基乙烯双基 $C(CH_2)_3$ 分子 (假想体) 的中心碳原子的总键级来定义, 计算得到 $N_{\max} = 4.732$, 则 (2-5.26) 式可化为

$$F_r = 4.732 - \sum_s P_{rs} \quad (2-5.27)$$

丁二烯各碳原子的自由价按 (2-5.27) 式可求得:

第一碳原子和两个氢原子结合成两个 σ 键, 和第二碳原子结合成一个 σ 键和 π 键, 其成键度 N_1 为

$$N_1 = 2P_{1H} + P_{12} = 2 \times 1 + (1 + 0.894) = 3.894$$

则自由价 F_1 为

$$F_{.1} = 4.732 - 3.894 = 0.838$$

第二碳原子和一个氢原子形成一个 σ 键, 和第一、三碳原子各形成一个 σ 键和离域 π 键, 它的成键度 N_2 为

$$N_2 = P_{2H} + P_{12} + P_{23} = 1 + (1 + 0.894) + (1 + 0.447) = 4.341$$

$$F_2 = 4.732 - 4.341 = 0.391$$

根据丁二烯分子的对称性可有

$$F_1 = F_4, \quad F_2 = F_3$$

(4) 分子图及其应用

电荷密度、自由价、键级均与分子的性质密切相关，在共轭分子的碳骨架上，把这些休克尔量表示出来，则构成分子图。为了避免混淆，通常规定原子的电荷写在原子附近，键级标记在键上，原子的自由价以箭头表示，且标出数值，有时分子 π 电子的离域能 DE_π 也标记出。图 2-5.10 表示出丁二烯的分子图。

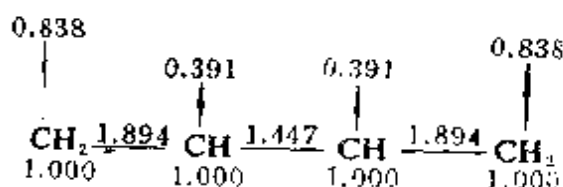


图 2-5.10 丁二烯分子图

为了简单起见，而根据分子的对称情况又不易发生错觉，可以把分子图的标记简化。如丁二烯和苯的分子图可描述为图 2-5.11 (a)、(b)。

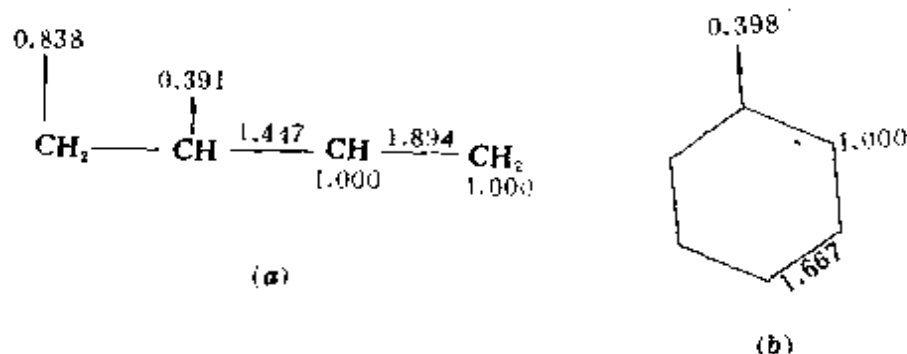


图 2-5.11 丁二烯、苯的简化分子图

其中苯的分子图表明，苯的六个碳原子的自由价均为0.398，电荷密度均为1.000，六个C—C键的键级均为1.677，苯分子的这些特征量说明苯分子中碳原子和C—C键性质完全相同。

分子图是一种较理想的分子结构式图，因为它更本质的表达了分子的性质。通过分子图的分析 and 简单计算，可以了解到有关分子的稳定性、极性、及静态化学活性。

(i) 由分子图可推断键性质及分子的稳定性。分子图中键级可以直接反映出各键的相对强弱和键长的相对大小以及 π 键成份的多少。例如从丁二烯中各碳碳键级的大小，可以了解到两端的碳碳键比中间碳碳键强度大、键长短、含 π 键成份多；苯分子各碳碳键键级相等将告诉我们，苯是一个各边（键）强度相等的正六边形分子；苯的 π 电子离域能比丁二烯还负，说明苯较丁二烯稳定。

(ii) 由分子图可以计算偶极矩(μ_p)。从图中各原子的电荷密度数值，且根据分子几何构型的对称性，可以估计出分子极性情况及计算出偶极矩。例如丁二烯和苯分子是非极性的，这一点不难从它们的分子图看出来。甲烯基环丙烷的分子图如下：

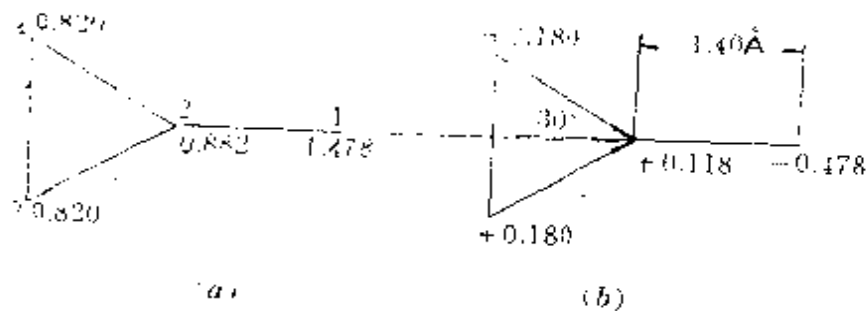


图 2-5.12 μ_p 计算坐标

(a) 中各数字表示各处 π 电子的集居数，

(b) 中各数字则表示各处净电荷密度的大小

图中给出了4个碳原子的电子集居数 q_r ($r=1,2,3,4$), 碳碳键长为 1.40 \AA , 环丙烷为正三角形。为了计算分子的偶极矩 μ_π , 给出净电荷密度定义:

$$\text{净电荷密度 } (q_{nr}) = n_r - q_r \quad (2-5.28)$$

其中 n_r 表示第 r 个碳原子所提供的 π 电子数, 在这里为 1。依照 (2-5.28) 式计算出的 q_{nr} 列入表 2-5.2 中。

表 2-5.2

| r | q_r | q_{nr} |
|-----|-------|----------|
| 1 | 1.478 | -0.478 |
| 2 | 0.882 | +0.118 |
| 3 | 0.820 | +0.180 |
| 4 | 0.820 | +0.180 |

选取第2个碳原子为坐标原点, C_2-C_3 间键长设为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$, 根据分子对称性, y 方向不存在偶极矩, 只在 x 方向存在偶极矩, 其偶极矩 μ_π 可计算为

$$\begin{aligned} \mu_\pi &= 4.80 \times 10^{-10} \text{ 静电单位电量} \times [2(0.18)(1.40)\cos 30^\circ + \\ &\quad (0.478)(1.40)] \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 5.31 \times 10^{-18} \text{ 静电单位电量} \cdot \text{cm} = 5.31 \text{ D} \end{aligned}$$

D 叫做德拜是习惯上使用的偶极矩单位。1 D = 10^{-18} 静电单位电量 \cdot cm (见 199 页脚注)。分子偶极方向指向 x 轴正向。

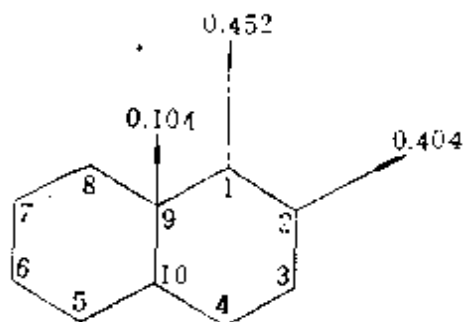


图 2-5.13 萘的自由价图

(iii) 由分子图判断分子化学活性。例如, 有机化合物取代反应有自由基取代、亲电取代及亲核取代。反应所发生的位置和分子静态性质有如下关系:

① 自由基在自由价最大处发

生反应:

- ② 亲核基团在电荷密度最小处起反应;
- ③ 亲电子基团在电荷密度最大处起反应;
- ④ 如果电荷密度相等,各种基团均在自由价最大处发生反应。

对于某些有机分子的加成反应也有类似规律性。例如丁二烯分子,在自由基的进攻下,其加成和取代反应均易发生在自由价大的1、4碳原子上。图2-5.13是萘的分子图,可以推断出萘分子易在1、4、5、8位置(α 位)发生自由基反应。图2-5.14表示出苯胺的分子图,如果苯胺和 NO_2^- 等亲电试剂作用,从图中可以看出,将在邻、对位发生取代反应。这些与实验完全一致。再如,从吡啶的分子图2-5.15可知,在亲核基团进攻下应在2、6位置发生反应,实验证明, NaNH_2 在液氨中和吡啶起反应时,确实是在N的邻位取代氢;亲电子试剂如 NO_2^+ 在N的间位取代氢;自由

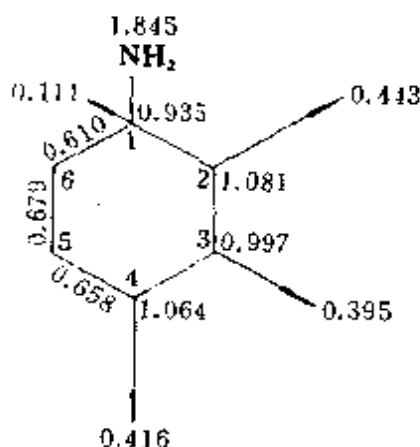


图 2-5.14

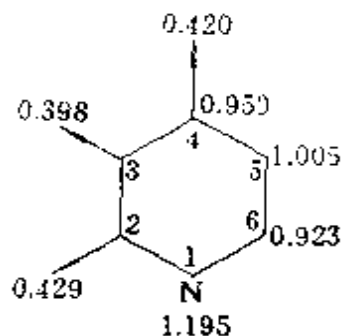


图 2-5.15 吡啶分子图

基应在2、6位置上反应,实验证明气体 Br_2 在 350°C 和吡啶反应时,在N的邻位取代H。

5. 无机共轭分子

HMO法在无机化合物中也得到应用,例如 NO_2^- 、 CO_2 、 N_3^- 、 CO_3^{2-} 、 BCl_3 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等分子都不能用经典的结构式表

示，因为在这些体系中存在离域 π 键。现在讨论 ab_2 型共轭分子，如果中心原子 a 采用 sp^2 杂化轨道，则可剩有一组平行的 p 轨道；如果采用 sp 杂化轨道，则可剩有两组平行的 p 轨道。每组平行的 p 轨道实行线性组合可得离域 π 轨道。选择分子轨道的试探变分函数为

$$\psi = c_{b1} \phi_{b1} + c_a \phi_a + c_{b2} \phi_{b2} \quad (2-5.29)$$

能够得到休克尔方程式，即

$$\left. \begin{aligned} (\alpha_b - E)c_{b1} + \beta c_a &= 0 \\ \beta c_{b1} + (\alpha_a - E)c_a + \beta c_{b2} &= 0 \\ \beta c_a + (\alpha_b - E)c_{b2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-5.30)$$

其中 α_b 和 α_a 分别为 b 和 a 的库仑积分， β 是 a 和 b 的交换积分。相应的行列式方程可写成

$$\begin{vmatrix} \alpha_b - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_a - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_b - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5.31)$$

展开解出 π 轨道能量 E_1 、 E_2 、 E_3 ，将它们代回 (2-5.30) 式并借助于归一化条件可以求出各套组合系数 c_{b1} 、 c_a 、 c_{b2} ，从而确定出 π 轨道形式如下：

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) + \beta \sqrt{x^2 + 2} \\ E_2 &= \alpha_b \\ E_3 &= \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_b) - \beta \sqrt{x^2 + 2} \end{aligned} \right\} \quad (2-5.32)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + y_1^2}} (\phi_{b1} - y_1 \phi_a + \phi_{b2}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{b1} - \phi_{b2}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2 + y_3^2}} (\phi_{b1} - y_3 \phi_a + \phi_{b2}) \end{aligned} \right\} \quad (2-5.33)$$

式中 $x = \frac{a_b - a_a}{2\beta}$, $y_1 = x - \sqrt{x^2 + 2}$, $y_3 = x + \sqrt{x^2 + 2}$ 。因为 β

是负值, 故 $E_1 < \frac{1}{2}(a_a + a_b) < E_3$, ψ_1 是成键轨道, ψ_3 是反键

轨道, ψ_2 是非键轨道。例如, NO_2 分子的三个原子可有 3 个互相平行的 $2p_z$ 轨道垂直于分子平面 (NO_2 为平面折线角形分子), 可形成三个 π 轨道, 三个 $2p_z$ 电子有两个转入 ψ_1 , 形成一个离域 π 键, 另一个转入 ψ_2 。再如, CO_2 分子是线型的, 具有六个 π 轨道, 均为两两简并的, 四个 p_x 和四个 p_y 电子 (键轴方向为 z 方向) 中, 有四个转入两个成键轨道, 形成离域 π 键; 有四个转入两个非键轨道, 不起成键作用。

对于 ab_3 型共轭分子, 中心原子 a 采用 sp^2 杂化形式, 分子是平面三角形, 只有一组平行的 p_z 轨道能够形成共轭 π 键, 可以按照讨论 ab_2 型共轭分子的方法进行处理。

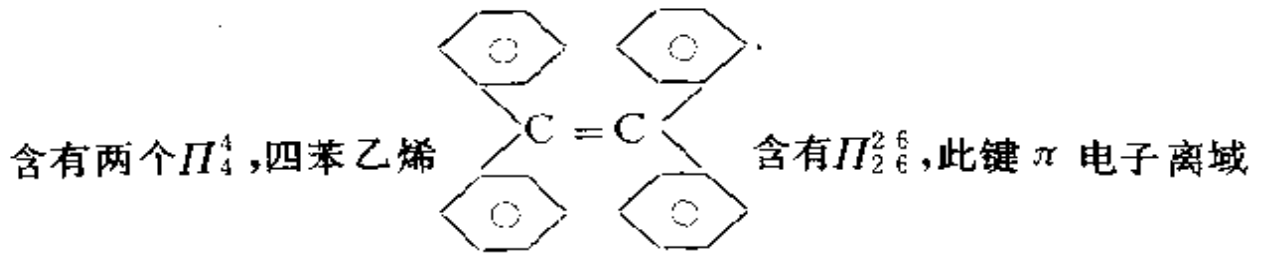
6. 离域 π 键形成的条件、类型与 HMO 法的局限性

通过上面对共轭分子的讨论, 不难得出离域 π 键的形成条件, 即: ① 共轭原子必须同在一个平面上, 且每个原子可以提供彼此平行的 p 轨道; ② 总的 π 电子数小于参与形成离域 π 键的 p 轨道数的二倍。前一个条件保证了 p 轨道之间有最大程度的重叠, 后一个条件保证了成键电子数大于反键电子数。

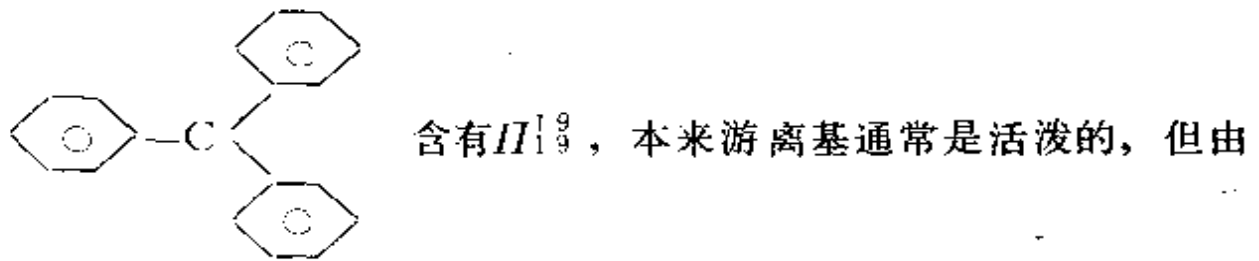
由 n 个原子提供 n 个 p 轨道和 m 个 p 电子, 所形成的离域键可记作 Π_n^m 。按 n 和 m 的大小关系, 可将离域 π 键分成三种类型:

(1) 正常离域 π 键 ($n=m$), 即 p 轨道与 p 电子数目相等。大多数有机共轭分子的离域 π 键均属此类, 例丁二烯 (C_4H_6) 含有 Π_4^4 , 苯 (C_6H_6) 含有 Π_6^6 , 萘 (C_{10}H_8) 含有 Π_{10}^{10} , 丁烯

醛 ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CHO}$) 含有 Π_4^4 , 丁二炔 ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$)

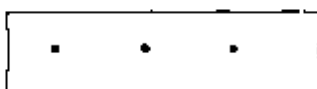


范围较大, 故中间的 $\text{C}=\text{C}$ 键不易起加成反应。三苯基甲基游离基



于共轭 π 键的电子具有很负的离域能, 故此游离基较稳定。

无机共轭分子 NO_2 含有正常离域 π 键 Π_3^3 , 或表示为



$:\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$ (注意此分子是折线型)。石墨是碳的大分子, 碳原

子按正六边形排列于无限伸延的平面上, 每个碳原子实行 sp^2 杂化轨道的结合形式, 余下的单占据的 $2p_z$ 轨道互相作用形成离域 π 键 Π_n^n ($n = m = \infty$), 由此可以满意地解释石墨的许多物理化学性质。

(2) 多电子离域 π 键 ($n < m$), 即 p 轨道数少于 p 电子数。双键邻接带有孤对电子的 O 、 N 、 Cl 、 S 等原子, 常形成这种离

域 π 键。例如，酰胺 $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \cdot \\ NH \end{matrix}$ 是平面型分子，碳原子用 sp^2 杂

化轨道构成平面三角形的分子骨架，N上的孤对 p 电子和羰基的定域 π 键互相共轭，生成 Π_3^1 。由于N的孤对电子离域化，使酰胺中N原子的碱性较胺低，而酰胺的羰基活性比通常的羰基（醛、酮中的）活性低。氯代乙烯（ $CH_2=CH-Cl$ ）含有 Π_3^1 ，可表

示为 $\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline CH_2 & -CH- & Cl \end{matrix}$ ，由此能够说明氯乙烯的氯原子不如氯乙烷中的氯原子活泼。

无机分子中的 CO_2 含有两个 Π_3^1 键，结构式可表示为

$\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \hline O & -C- & O \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix}$ ，一个是由 $2p_y$ 电子形成的，另一个是由 $2p_z$ 电子形

成的； $BeCl_2$ 和 $HgCl_2$ 各含有两个 Π_3^1 键。碳酸根 CO_3^{2-} 含有

Π_4^6 键，表示为 $\left[\begin{matrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & O & \cdot \\ \cdot & | & \cdot \\ \cdot & C & \cdot \\ \cdot & / \quad \backslash & \cdot \\ \cdot & O & O & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right]^{2-}$ ，其中碳原子采用 sp^2 杂化轨道

参与成键，四个原子是共面的，各原子均具有垂直于分子平面的 $2p_z$ 轨道，因此可以形成四个电子的离域 π 键，再加上离子的两个电子即形成 Π_4^6 键； NO_2^- 、 SO_3 、 BF_3 、 BCl_3 分子中均含有类似的离域 π 键。

(3) 缺电子离域 π 键 ($n > m$)，即 p 轨道数多于 p 电子数。

例如，丙烯基阳离子 $[\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2]^+$ 即含有 Π_3^2 键；氯丙烯常发生离子型反应，因为它易产生离子型中间体： $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow [\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2]^+ + \text{Cl}^-$ ，这里氯丙烯的阳离子是由于能形成 Π_3^2 键而稳定。又如三苯甲基阳离子含有 Π_{19}^{18} 键，也比较稳定。

上述HMO方法不难推广到含杂原子和各种取代基的共轭体系。今天休克尔分子轨道法已成为广大化学工作者熟悉的理论工具了。应当指出该法的应用是有局限性的。首先，它只适用于平面型结构的共轭体系；其次，它所采取的假定，即忽略掉全部重叠积分 S_{rs} ，这是个很粗的近似（如， $2p_z$ 间的 $S_{rs} \approx 0.25$ ），再者由于不计入非邻接原子间的交换积分，也会产生如顺式丁二烯与反式丁二烯分子能量相同的结果等问题。为了对HMO法这些不足进行改善，已发展了EHMO，PPP等方法。它们都大大提高了HMO法的精度，但在具体计算上却带来颇大的繁杂性。在多数情况下，特例是在建立同系物间的相互联系，探索共轭体系一般规律性时HMO法仍不失为颇有威力的理论手段之一。近二十年来由于图论方法的运用使得HMO法又有了新的进展。我国著名化学家唐敖庆教授等在分子轨道图形理论方面的工作为当代量子化学增添了新的内容。总之，可以说HMO法是我们学习量子化学中分子轨道理论时也需首先掌握的重要内容之一。

§ 2-6 多中心键与缺电子分子结构

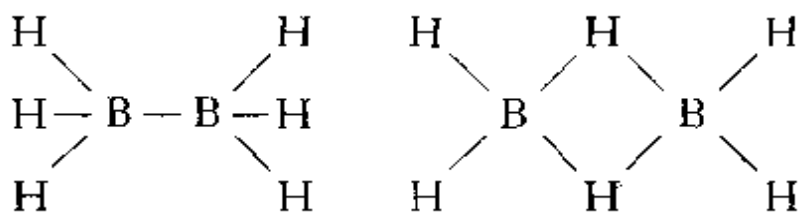
随着合成化学的发展，已有理论不足以解释某些新型化合物中键的性质，化学实践向理论提出需要并促进了化学键理论的进一步发展。提出新的键型，说明现有事实和预测新的结果。五十年代为了解释硼氢化合物这类缺电子分子结构而发展的多中心键理论，就是实践-理论-实践这条科学发展路线的有趣的一例。

1. 缺电子分子

凡是在价电子层中含有空轨道的原子，即价轨道数超过价电子数的原子称为缺电子原子，例如硼原子的价轨道有 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 共四个，而价电子仅有三个，故B是缺电子原子。这类原子还有Al、Be以及过渡金属元素的原子等。H、C、Si等为等电子原子N、O、S、Cl等则为多电子原子。

当缺电子原子与等电子原子互相化合时，所得到的分子中价电子数必少于轨道数目，若用经典结构式描述，电子不敷经典价键数的要求，这样的分子叫做缺电子分子。例如 B_2H_6 共有12个价电子，但有14个价轨道，若用经典结构式描述，应有7个键，需要7对价电子，但只有6对价电子。还有，在三甲基铝的二聚分子 $Al_2(CH_3)_6$ 中，两个Al共有8个价轨道，6个 CH_3 共有6个能够进一步参与化合反应的价轨道，按照经典结构式的要求，应有7个键，需要7对价电子，但仅有12个价电子。它们都是缺电子分子。其他缺电子分子都具有键轨道数超过价电子对数的特点。

缺电子分子几何构型的确定，经过长期争论及多方面实验测定才得到解决。例如，六氢化二硼的结构，就是一个争执很久富有兴趣的问题，开始曾经建议两种几何构型，即乙烷式构型和乙烯桥式构型



乙烷式构型(I)

乙烯桥式构型(II)

1933年慕利肯(Mulliken)从群论分析指出，构型(I)的基态应为三重态，而构型(II)基态应为单重态，从光谱实验知道 B_2H_6

分子的基态是单重态。可是1937年，鲍尔（Bauer）用电子衍射研究 B_2H_6 气体分子给出了构型(I)，并计算了键长。由于实验家过分相信自己实验的可靠性，理论家在个别实验面前不敢坚持自己的观点，使 B_2H_6 的几何构型问题长期得不到解决。直到1951年希伯格（Heaberg）和休梅克（Schomaker）用电子衍射研究肯定了桥式构型并测得键长与键角如图2-6.1所示。

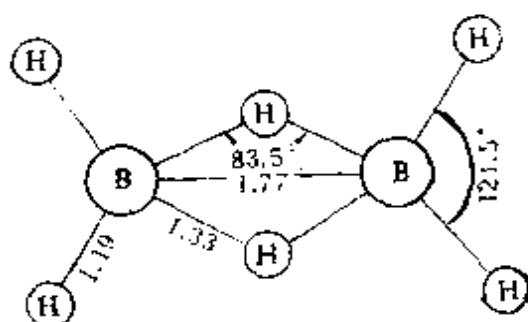


图 2 6.1 B_2H_6 分子的结构

同时，由光谱、核磁共振等实验及二硼烷的物理化学性质，对 B_2H_6 的几何构型都得到了同一结果。此分子的两个硼原子和两侧四个氢原子在同一平面上。B—H 有着正常单键的距离；另外两个氢原子分别位于此平面的上方及下方，H—B 的距离比正常单键长。

2. 三中心键与硼烷分子结构

在乙硼烷分子中，原子间究竟采用什么样键结合的，是一个久有争论的问题，曾经提出双键模型、共振论模型、配键模型等等，只有朗奎特-希金斯 (Longuet-Higgins) 提出的双电子桥式三中心键模型，是目前被认为最满意的模型。在 B_2H_6 中，B 原子采用了 sp^3 杂化轨道和另一 B 原子的 sp^3 杂化轨道及 H 原子的 $1s$ 轨道一起，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，即生成了双电子三中心桥键，分子中共有两个桥键。每个 B 原子的另两个 sp^3 杂化轨道同侧边的两个 $H1s$ 轨道组成正常的

σ 键。图2-6.2表示了三中心分子轨道模型。

双电子三中心键实质是一种离域键型，两个电子是在三个原

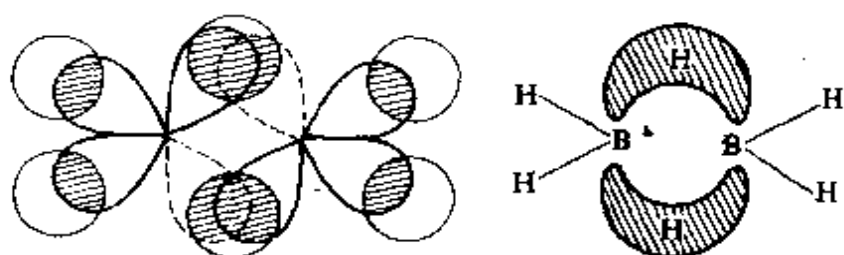


图 2-6.2 B_2H_6 分子三中心轨道及三中心键模型

子间运动，分子轨道不是局限在两个原子之间，可以用休克尔方法讨论。除在乙硼烷中遇到的含两个硼原子和一个氢原子的三中心键外，在硼化学中还有两类含三个硼原子的三中心键也很重要。简要讨论如下：

设三中心分子轨道 ψ 由三个原子 (a, b, c) 提供的三个 AO 的线性组合给出

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b + c_c \phi_c \quad (2-6.1)$$

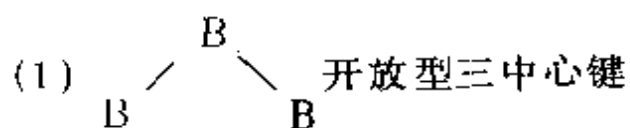
相应的久期行列式是

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - E & \beta & \gamma \\ \beta & \alpha_b - E & \beta \\ \gamma & \beta & \alpha_c - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2-6.2)$$

式中 α_a , α_b 和 α_c 各为 a , b 和 c 上的库仑积分； β 是 $a-b$, $b-c$ 间的交换积分； γ 是 $a-c$ 间的交换积分。当 a, b, c 均为硼原子时 (即 $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = \alpha$) 解上式，可得各分子轨道能量为

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + \frac{\gamma}{2} + \left[\left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 + 2\beta^2 \right]^{1/2} \\ E_2 &= \alpha - \gamma \\ E_3 &= \alpha + \frac{\gamma}{2} - \left[\left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 + 2\beta^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2-6.3)$$

E 随 γ/β 而改变, 今取 $\gamma/\beta = 0$ 与 $\gamma/\beta = 1$ 两种情形讨论之:



取 $\gamma/\beta = 0$, (2-6.3) 式化为

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta$$

$$E_2 = \alpha$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta$$

由于 β 为负值, 故 E_1 为成键轨道能量, 轨道波函数为

$$\psi_1 = \frac{1}{2} [(\phi_{B_1} - \phi_{B_2}) + \sqrt{2} \phi_{B_3}]$$

式中 $\phi_{B_3} = 2p_z$ 。

如图 2-6.3(a) 所示为成键轨道作用。

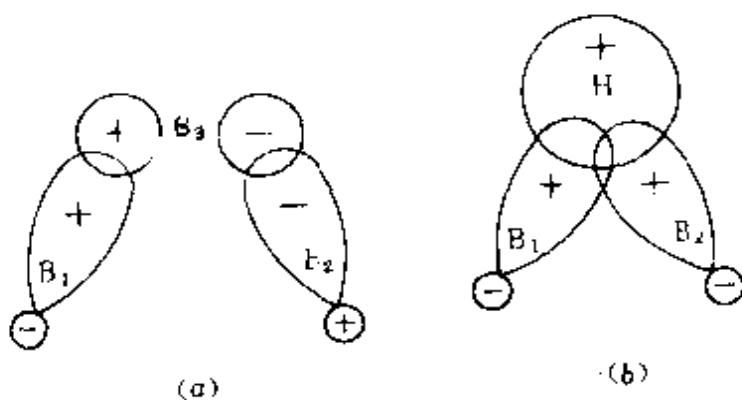
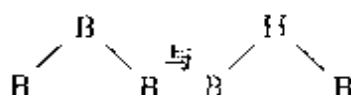
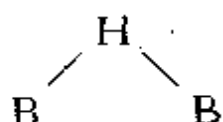
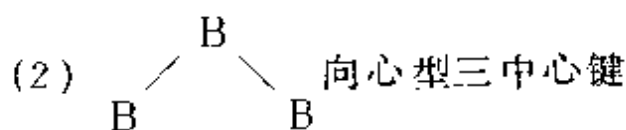


图 2-6.3  三中心键示意图

 二电子氢桥三中心键可看做 B_3 由 H 代换的情形, 其成键轨道为

$$\psi_1 = \frac{1}{2} [(\phi_{B_1} + \phi_{B_2}) + \sqrt{2} \phi_H]$$

如图2-6.3(b)所示。



取 $\gamma/\beta = 1$, (2-6.3) 式化为

$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = E_3 = \alpha - \beta$$

(E_2 和 E_3 是反键能级为二重简并的)。 E_1 为成键能级其轨道为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{B1} + \phi_{B2} + \phi_{B3})$$

轨道作用如图2-6.4所示。

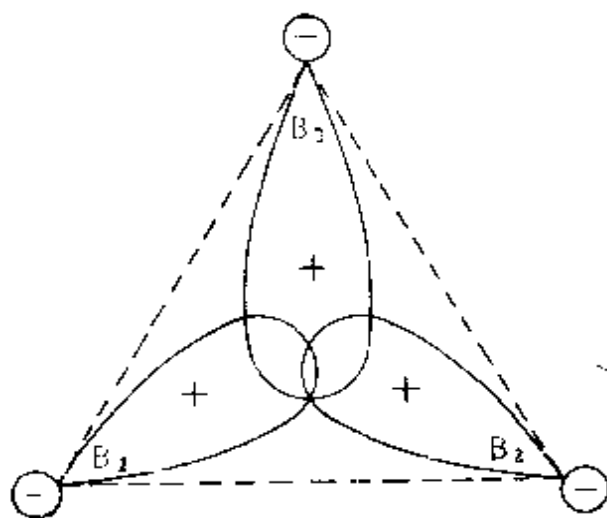


图 2-6.4 向心型三中心键示意图

由上可知, 当有两个电子 (如 $B-H-B$) 或三个电子填入时, 开放型三中心键比向心型三中心键弱一些; 并且同是开放型 $B-H-B$ 氢桥三中心键将更较一般 $B-B-B$ 三中心键稳定。

与双中心键相比，三中心键一般都更为稳定。这些都与硼氢化合物的实验事实相一致。如 B_4H_{10} 、 B_5H_{11} 等分子已由 X-线衍射和电子衍射实验结果得知含有图 2-6.4 的空间结构和三中心键。在更复杂的分子中尚有五中心键存在。

下面具体地讨论几种硼氢化合物分子的结构。

(i) B_2H_6

已知 B_2H_6 分子中与末端氢原子按 121.5° 成键的最佳硼轨道很接近于 sp^2 杂化。故在硼原子上可供形成三中心 B—H—B 键的轨道为一个 sp^2 杂化轨道和一个 p_z 轨道，(见图 2-6.5)。可由此

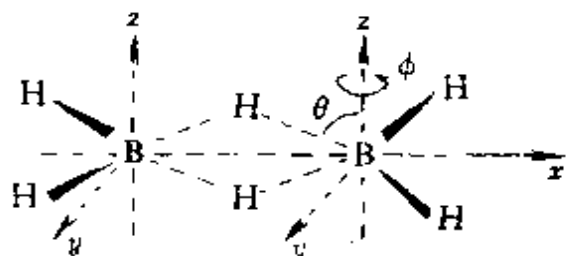


图 2-6.5 B_2H_6 分子构型示意图

二轨道组合成两个新的等价硼轨道参与三中心键的形成。若只取其角度部分，则其中之一为

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{sp^2} + \psi_{p_z}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x} + \psi_{p_z} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{3} \sin \theta \cos \phi + \sqrt{3} \cos \theta \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{6}} + \sin \theta \cos \phi + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \right) \end{aligned}$$

式中 (ϕ 为绕 z 的径度,) 在 xz 平面内 $\phi = 0$, 因此上式变为

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\frac{1}{\sqrt{6}} + \sin \theta + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \right]$$

利用 $d\psi/d\theta = 0$, 可得到相应于三中心键中最大重叠时的 θ 值, 即由

$$\frac{d\psi}{d\theta} = \cos \theta - \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta = 0$$

得出 $\theta = 39^\circ 14'$

由此可得键角 $\angle \text{H B H} = 180 - 2\theta = 101^\circ 32'$ 与实测值 97° 相当接近。

(2) B_4H_{10}

此分子中, 每个 B 原子提供四个 sp^3 杂化轨道和三个电子, 共形成四个双电子三中心桥键 $\text{B} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ (见图 2-6.6 和图 2-6.7) 分子的键长和键角为

$$\text{B}_1 - \text{B}_3 = 1.71 \text{ \AA}$$

$$\text{其他 } \text{B} - \text{B} = 1.84 \text{ \AA}$$

$$\text{B} - \text{H} = 1.19 \text{ \AA}$$

$$\text{B}_1 \cdots \text{H} = 1.33 \text{ \AA}$$

$$\text{B}_2 \cdots \text{H} = 1.43 \text{ \AA}$$

$$\angle \text{B}_2 \text{B}_1 \text{B}_3 = 98^\circ$$

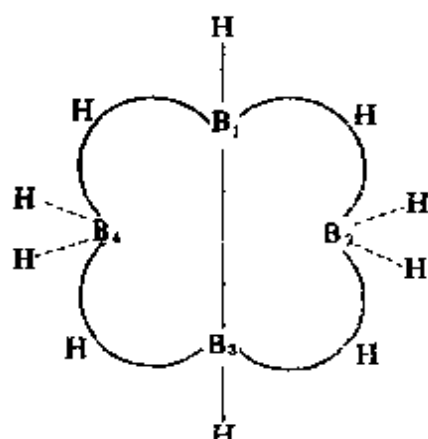


图 2-6.6 B_4H_{10} 的三中心键

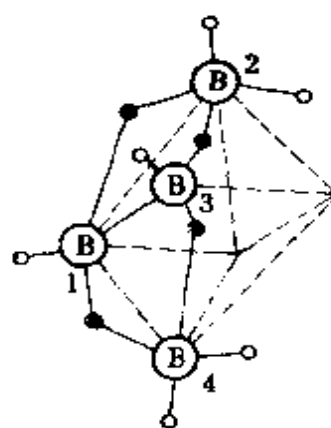
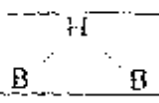


图 2-6.7 B_4H_{10} 的空间构型
(\circ 为 H, \bullet 为桥 H)

表 2-6.1 B_4H_{10} 分子的轨道数和电子数

| 键 型 | 键 数 | 轨 道 数 | 电 子 数 |
|---|-----|-------|-------|
| B-H | 6 | 12 | 12 |
|  | 4 | 12 | 8 |
| B-B | 1 | 2 | 2 |
| 总 计 | 11 | 26 | 22 |

(3) B_5H_{11}

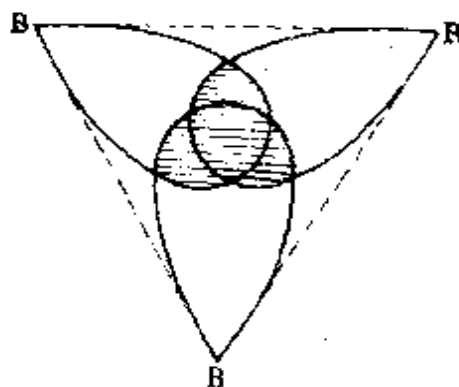


图 2-6.8 3个B的三中心键

这里需要指明，图2-6.9和图2-6.10中 B_1 是采用了 2 个近似的 sp^3 杂化，它分别与 B_2 、 B_3 及 B_4 、 B_5 形成双电子向心式三中心键，如图2-6.8所表示。 B_5H_{11} 分子中键长为

$$B_1 - B_5 = B_1 - B_2 = 1.87 \text{ \AA}$$

$$B_4 - B_5 = B_3 - B_4 = B_2 - B_3 = 1.77 \text{ \AA}$$

$$B_1 - B_3 = B_1 - B_4 = 1.72 \text{ \AA}$$

$$B - H = 1.07 \text{ \AA}$$

$$B \cdots H = 1.24 \text{ \AA}$$

该分子的轨道数和电子数列于表2-6.2中。

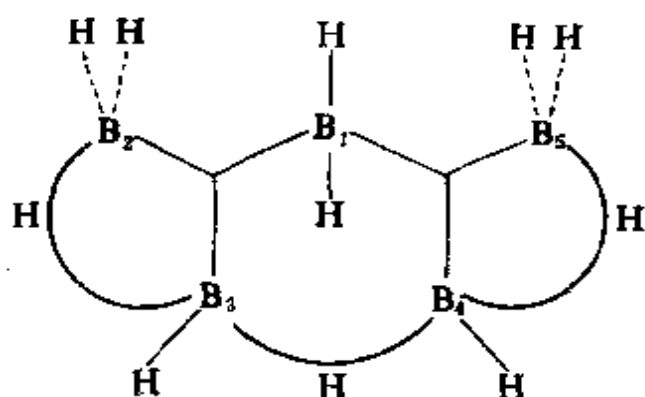


图 2-6.9 B_5H_{11} 三中心键

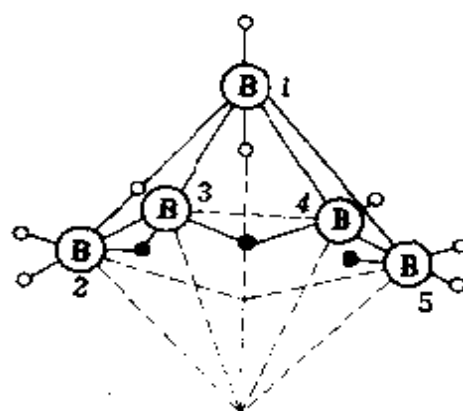


图 2-6.10 B_5H_{11} 的空间构型

表 2-6.2 B_5H_{11} 分子的轨道数和电子数

| 键 型 | 键 数 | 轨 道 数 | 电 子 数 |
|--------------|-----|-------|-------|
| B—H | 8 | 16 | 16 |
| H B B | 3 | 9 | 6 |
| B B B | 2 | 6 | 4 |
| 总 计 | 13 | 31 | 26 |

3. 多硼烷的简单命名法及主要硼烷的性质

通常将多硼烷的氢原子个数用阿拉伯数字写在括号中，例如 B_5H_9 叫五硼烷(9)， B_5H_{11} 叫五硼烷(11)。主要的硼烷的性质如表2-6.3所示。

3. 其它缺电子分子

下面列出几个含其它缺电子原子的多中心键化合物。

(1) 金属硼氢化合物 由 B_2H_6 与金属有机化合物作用时生成金属的硼氢化合物 $M(BH_4)_n$ ，例如， $Be[BH_4]_2$ 、 $Al[BH_4]_3$

表 2-6.3 硼烷的重要性质

| 化学式 | 名称 | 熔点 | 沸点 | 在25℃, 同空气的 反 应 | 热稳定性 | 同水的 反 应 |
|-----------------------------------|-----------|---------|--------|-------------------|---------------------|--|
| | | °C | °C | | | |
| B ₂ H ₆ | 二硼烷 (6) | -164.85 | -92.59 | 自 燃 | 在25℃很稳定 | 立即水解 |
| B ₄ H ₁₀ | 四硼烷 (10) | -120 | 18 | 若纯, 不自燃 | 在25℃很快分解 | 在24小时内水解 |
| B ₅ H ₉ | 五硼烷 (9) | -46.6 | 48 | 自 燃 | 在25℃稳定, 150℃缓慢分解 | 仅在加热时水解 |
| B ₅ H ₁₁ | 五硼烷 (11) | -123 | 63 | 自 燃 | 在25℃很快分解 | 迅速水解 |
| B ₆ H ₁₀ | 六硼烷 (10) | -62.3 | 108 | 稳 定 | 在25℃缓慢分解 | 仅在加热时水解 |
| B ₆ H ₁₂ | 六硼烷 (12) | -82.3 | 80-90 | — | 在25℃, 液体稳定几小时 | 全量地产生 B ₄ H ₁₀ , B(OH) ₃ , H ₂ |
| B ₈ H ₁₂ | 八硼烷 (12) | -20 | — | — | 高于-20℃分解 | — |
| B ₈ H ₁₄ | 八硼烷 (18) | — | — | — | 不稳定 | — |
| B ₉ H ₁₅ | 九硼烷 (15) | 2.6 | — | 稳 定 | — | — |
| B ₁₀ H ₁₄ | 十硼烷 (14) | 99.7 | 213 | 很稳定 | 在150℃稳定 | 缓慢水解 |
| B ₁₀ H ₁₆ | 十硼烷 (16) | — | — | 稳 定 | 在25℃稳定 | — |
| B ₁₂ H ₂₂ | 十八硼烷 (22) | — | — | — | — | —质子酸 |
| 异-B ₁₃ H ₂₂ | 异十八硼烷(22) | — | — | — | — | — |
| B ₂₀ H ₁₆ | 二十硼烷 (16) | 196-199 | — | 稳 定 | 在25℃稳定 | 不可逆地产生 B ₂₀ H ₁₆ (OH) ₆ ⁻ 和2H ⁺ |

等。Be[BH₄]₂分子中共缺少四个电子 (Be缺二个, 每个B缺一个), 共形成四个双电子三中心键[如图2-6.11(a)]。Al(BH₃)₃分子中, Al采用了d²sp³杂化轨道, 缺三个电子, 加之三个B缺三个电子, 所以形成了六个双电子三中心键 (如图2-6.11(b))。

(2) 金属甲基化合物 在二甲基铍的蒸气中, 若是二聚分子,

它是典型的缺电子的甲基桥键分子，如图2-6.12(a)表示。三甲基铝也是缺电子分子，在溶液及蒸气中常以双聚体存在，具有桥键结构，如图2-6.12(b)所示。

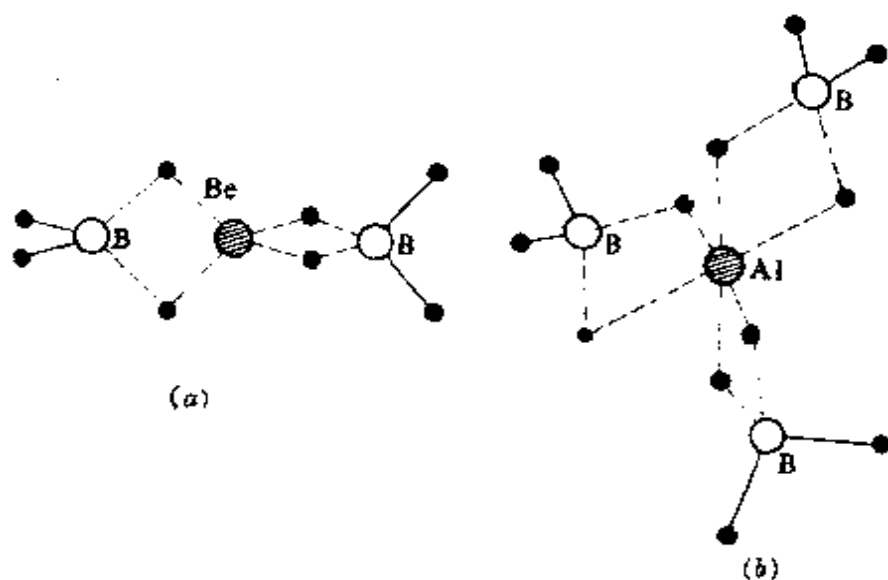


图 2-6.11 $\text{Be}[\text{BH}_4]_2$ 和 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 的结构

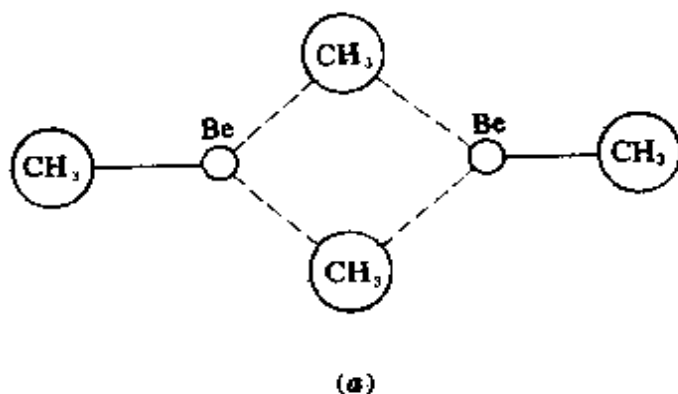


图 2-6.12 (a) $\text{Be}_2(\text{CH}_3)_4$ 的三中心键

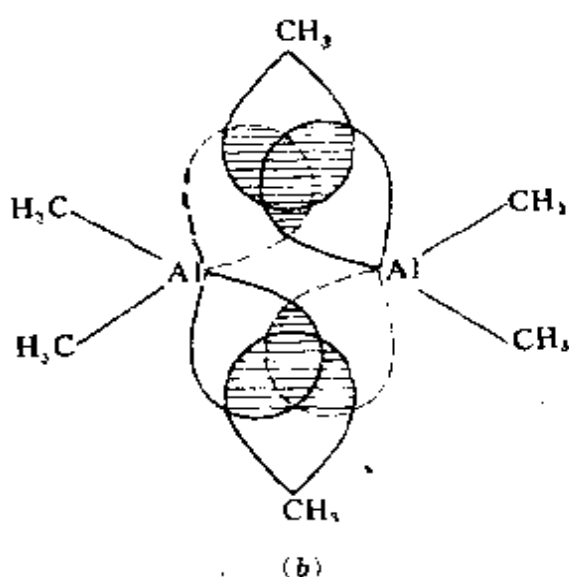


图 2-6.12 (b) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 的三中心键

§ 2-7 分子对称性和分子点群

我们知道，很多分子的几何形状，即其原子核的空间排布，都表现有某些对称性，这意味着作用于该分子内部电子的核电场也具有这样的对称性，因而其分子轨道必表现有与之相适应的对称性。通过分子对称性的研究，既可以把握分子结构的某些特点进而说明分子的有关性质，亦可以借助于分子对称性，使求解薛定谔方程的过程大为简化；甚至可以不必求解方程，仅经过简单的处理手续就能够得到分子结构的某些可靠结果。因此，在理论化学的研究中，讨论对称性的数学规律——群论具有重要意义。目前，群论已广泛地应用于化学键理论、晶体结构、光谱和化学反应等各个方面。

1. 对称元素和对称操作

分子对称性是通过对称元素和对称操作来描述的，这在§ 2-2.3(1)中已作初步介绍，现在作较全面、较系统的介绍。一个操

作能使分子的几何图形（原子核骨架的空间几何图形）发生位移，或使图形各点（原子核的位置）发生置换，而不改变原子间的相对距离。所谓对称操作的含意是：每一次操作都能够产生一个和原来图形等价的图形，经过一次或连续几次操作能使图形完全复原。换一句话说，当一个操作作用于一个分子上，所产生新的分子几何图形和作用前的图形如果不借助于标号（原子的标号）是无法区分的。对分子几何图形施行对称操作时，所依赖的几何要素（点、线、面及其组合）被称为对称元素。例如 BF_3 分子是平面结构，键角为 120° ，如图 2-7.1 所表示。选取 B 原子为原点，使分子平面同 xy 面重合，现以垂直于分子平面的 x 轴为依据，对分子几何图形 (1) 实行绕轴旋转 120° （逆时针方向）的操作，即产

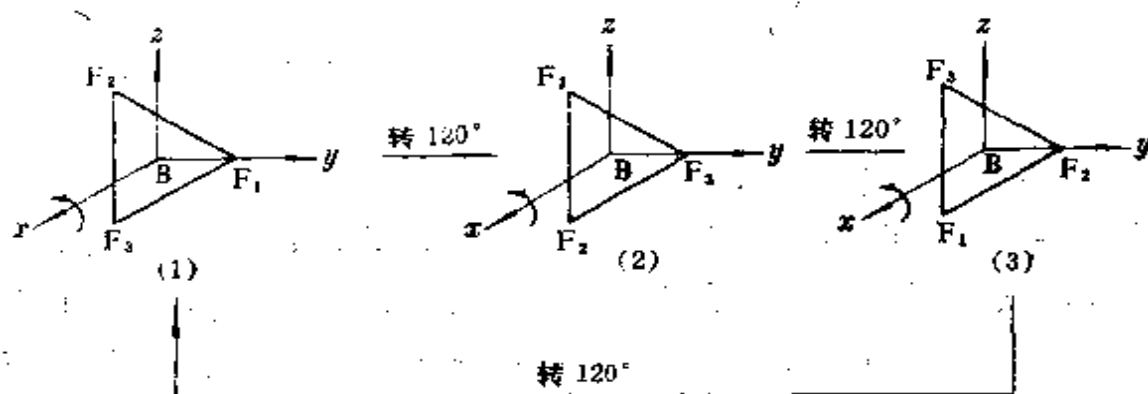


图 2-7.1 分子图形对称操作示意图

生 BF_3 的几何图形 (2)，和几何图形 (1) 比较，仅有 F 的位置发生置换，这里称 (1) 和 (2) 为等价图形， F_1 、 F_2 、 F_3 这三点称为等价点。如果对几何图形 (2) 再实行两次相同的旋转操作，则几何图形 (1) 得到重现。此处的 x 轴就是 BF_3 的对称元素；绕轴旋转 120° 和 240° 就是对称操作。可见，对称元素和对称操作是两个互相联系着的不同概念，对称操作是借助于对称元素来实现，一个对称元素可以相应着一个或多个对称操作。

讨论分子对称性要用到下面五种对称元素及相应的对称操作：

(1) 恒等元素 (E) 和 恒等操作 (E)：恒等元素是所有分子几何图形都具有的，其相应的操作是恒等操作，对分子施行这种对称操作后，分子保持完全不动，即分子中各原子的位置及其轨道的方位完全不变。

(2) 对称轴 (C_n) 和 旋转操作 (\hat{C}_n)：对称轴是分子中一条特定的直线，其相应的操作是把分子图形以直线为轴旋转某个角度 θ ，能产生分子的等价图形。按照能使分子完全复原时绕轴旋转的最少次数 ($n = 1, 2, 3, \dots$) 可将对称轴分为

$$\text{单重 (次) 轴 } (C_1) \quad \theta \text{ (转角)} = 2\pi$$

$$\text{二重 (次) 轴 } (C_2) \quad \theta = 2\pi / 2$$

$$\text{三重 (次) 轴 } (C_3) \quad \theta = 2\pi / 3$$

$$\vdots \qquad \qquad \qquad \vdots$$

$$\text{n重 (次) 轴 } (C_n) \quad \theta = 2\pi / n$$

分子中可能有 n 个对称轴，其中 n 值最大的一个称为主轴 (有少数例外)，其它为非主轴。例如在 BF_3 分子中有一个垂直于分子平面的 C_3 轴 (主轴) 和三个躺在分子平面上的 C_2 轴 (非主轴)。 C_n 旋转轴能生成 n 个旋转操作，记为：

$$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = E$$

若取逆时针方向的旋转为正操作，表示为 \hat{C}_n^k ，则顺时针方向旋转为逆操作，表示为 \hat{C}_n^{-k} ，不难理解 $\hat{C}_n^k = \hat{C}_n^{(n-k)}$ 。对称操作连续作用能使分子图形完全复原的最少次数称为该操作的周期。显而易见， C_n 轴产生 n 个旋转操作的周期均为 n 。例如绕 C_3 轴能有

C_3 和 C_3^2 操作，其周期均为 3，且有 $\hat{C}_3 = \hat{C}_3^{-2}$ 。

(3) 对称面 (σ) 和 反映操作 ($\hat{\sigma}$)：对称面相当于一个镜

面，它把分子图形分成两个完全相等的对称部分，两部分之间互为镜中映像；对称面所相应的对称操作是镜面的一个反映，在对称面的反映操作下，分子图形相等的两部分互相交换位置，相同性质的点（同类原子）彼此置换。显然，反映操作的周期为2，即 $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$ 。按和主轴的关系，对称面可分为

σ_v 面：包含主轴

σ_h 面：垂直于主轴

σ_d 面：包含主轴且平分相邻 C_2 轴夹角

例如 BF_3 分子中，存在一个 σ_h 面和三个 σ_v 面， CH_4 分子中存在六个 σ_d 面。

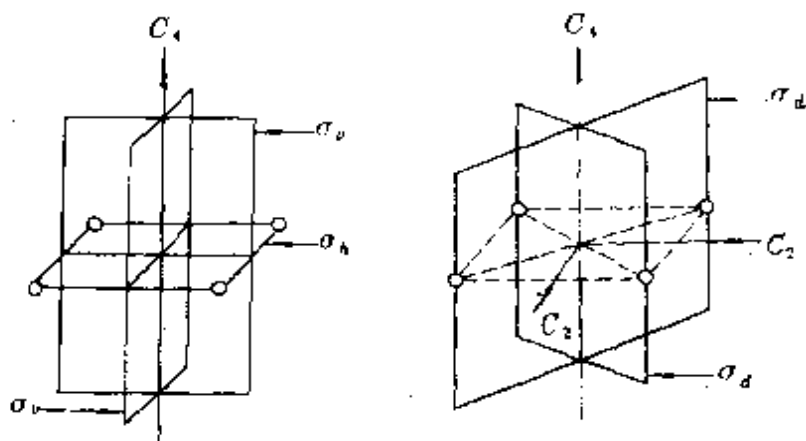


图 2-7.2 对称轴和对称面的示意图

(4) 对称中心 (i) 和反演操作 (i)：分子图形具有一个中心点，对于分子中任何一个原子说来，在中心点的另一侧，必能找到一个同它相对应的同类原子，互相对应的两个原子和中心点同一条直线上，且到中心点有相等距离。这个中心点即是对称中心。对称中心的反演操作，能使分子中各对互相对应的原子彼此交换位置。也就是说，在对称中心的反演操作下，分子图形中任意一点（原子的位置） $A(x, y, z)$ 将反射到点 $A'(-x, -y, -z)$ ，

同时, A' 点将反射到 A 点, 从而产生分子的等价图形。显然, 对分子图形若连续反演 n 次, 当 n 为偶数时, 有 $\hat{i}^n = \hat{E}$, 当 n 为奇数时, 有 $\hat{i}^n = \hat{i}$ 。例如图 2-7.3 中的反式二氯乙烯 ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$)、 C_6H_6 、 PtCl_4 都有对称中心, 而 BF_3 、 H_2O 没有对称中心。

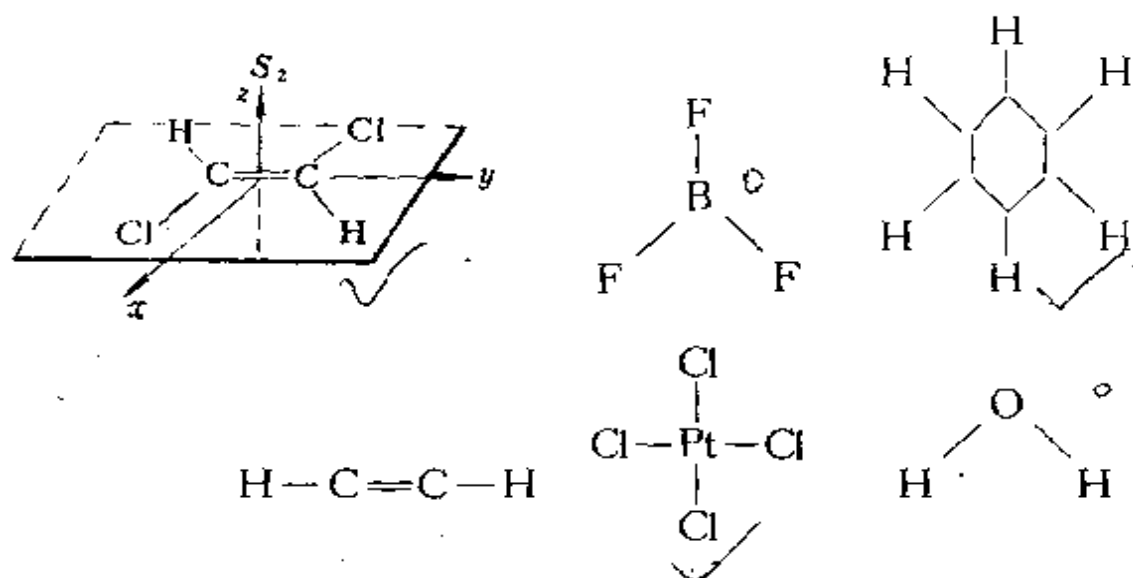


图 2-7.3 几个分子图形

(5) 象转轴^① (S_n) 和旋转反映操作 (\hat{S}_n): 如果分子图形绕轴旋转一定角度后, 再作垂直此轴的镜面反映, 可以产生分子的等价图形, 则将该轴和镜面组合所得到的对称元素称为象转轴。

显然, 象转轴和旋转-反映的连续操作相对应, 并且和连续操作的次序无关, 即有 $\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ 。在分子中, 若独立地存在一个 C_n 轴和一个垂直于它的对称面 σ_h , 则分子必存在 S_n 轴且 $\hat{S}_n^2 = \hat{C}_n^2$; 然而更值得注意的是, 当分子中既不存在 C_n , 也不存

① 象转轴也可称作非真轴。

在垂直于 C_n 的 σ_h ，但是 S_n 轴往往是存在的（在这种情况下，为了讨论方便，也应用 $\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$ 表示）。

不难理解，当对分子施行 S_n 轴的 k 次操作 \hat{S}_n^k 时，必须有

$$\begin{cases} \hat{S}_n^k = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^k & \text{当 } k \text{ 为奇数时} \\ \hat{S}_n^k = \hat{C}_n^k & \text{当 } k \text{ 为偶数时} \\ \hat{S}_n^n = \hat{\sigma}_h & \text{当 } n \text{ 为奇数时} \\ \hat{S}_n^n = E & \text{当 } n \text{ 为偶数时} \end{cases}$$

以及

$$\begin{aligned} \hat{S}_1 &= \hat{\sigma}_h \\ \hat{S}_2 &= \hat{C}_2 \hat{\sigma}_h = \hat{i} \end{aligned}$$

例如，反式二氯乙烯存在一个 S_2 轴，如果将分子绕 y 轴旋转 180° 后，再以通过 $C=C$ 键中心的 xz 面为镜面进行反映，则可以得到该分子的等价图形，若再操作一次，分子图形完全复原，不难看出，在反式二氯乙烯分子中， \hat{i} 和 \hat{S}_2 操作是等价的；在 $CH_2=CHCl$ 中， $\hat{\sigma}$ 和 \hat{S}_1 操作是等价的。在 CH_4 分子中存在 S_4 轴（参看图 2-7.4）

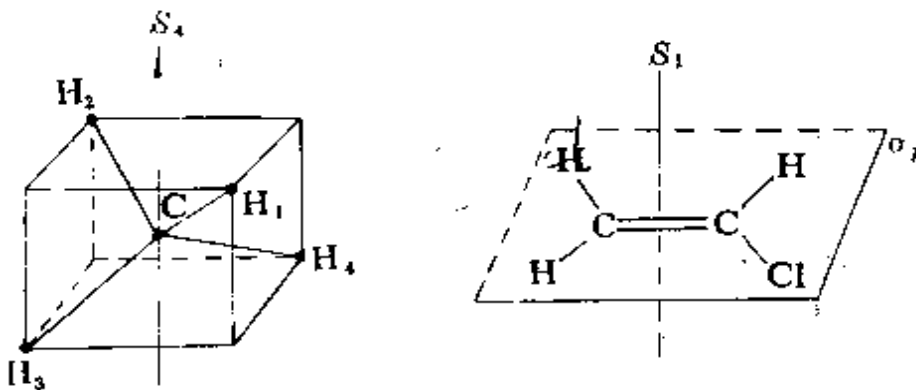


图 2-7.4 CH_4 、 $CH_2=CHCl$ 分子图形

对称操作的乘积：如果一个操作产生的结果和两个或多个其他操作连续作用的结果相同，通常称这一操作为其他操作的乘积。如分子具有 A 、 B 、 \hat{C} 、 D 等对称操作，若其中某些操作满足于关系 $\hat{A}\hat{B} = \hat{C}$ ，即对分子先后施行 \hat{B} 和 \hat{A} 操作，其结果相当

于对分子单独施行 \hat{C} 操作，则称 \hat{C} 为 \hat{A} 和 \hat{B} 的乘积。应该指出，施行操作的次序是重要的，这里规定先右后左依次进行。如果有

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = \hat{C}$$

时，则称对称操作 \hat{A} 和 \hat{B} 是可交换的。例如 H_2O 分子(图 2-7.5)

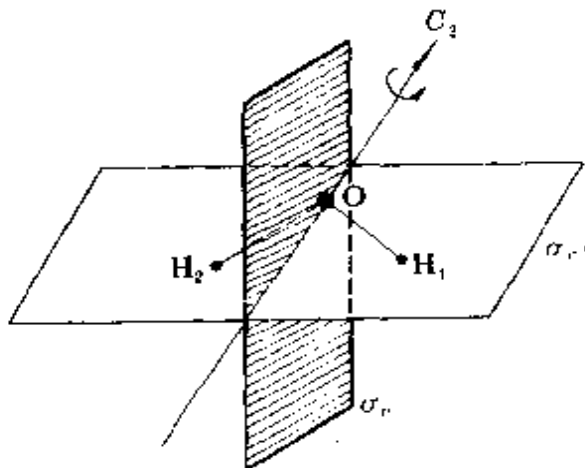


图 2-7.5 H_2O 对称元素表示图

的对称元素有 E 、 C_2 、 σ_v 、 σ_v' ，相应的对称操作 \hat{E} 、 \hat{C}_2 、 $\hat{\sigma}_v$ 、 $\hat{\sigma}_v'$ 的乘积均可交换，即 $\hat{E}\hat{C}_2 = \hat{C}_2\hat{E} = \hat{C}_2$ ， $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v'$ ， $\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v' = \hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v = \hat{C}_2$ ，…。 H_2O 分子所有对称操作的乘积关系列入表2-7.1中。表中上方横行中所列操作为第一操作，左方直列中所列操作为第二操作。 H_2O 分子的 C_2 对称轴表示着逆时针旋转 180° ，实际还存在着顺时针旋转的二重轴，记为 \hat{C}_2^{-1} ，称 \hat{C}_2^{-1} 操作为 \hat{C}_2 的逆操作，二者有下面关系：

$$\hat{C}_2\hat{C}_2^{-1} = E$$

即对分子实行某元素的正、逆连续操作，其结果相当不动。

表 2-7.1

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ_v' |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| E | E | C_2 | σ_v | σ_v' |
| C_2 | C_2 | E | σ_v' | σ_v |
| σ_v | σ_v | σ_v' | E | C_2 |
| σ_v' | σ_v' | σ_v | C_2 | E |

2. 分子点群

(1) 群的基本概念

(i) 群的定义: 一个集合 G 含有 A 、 B 、 C 、 D 、……元素, 在这些元素之间定义一种运算 (通常称为“乘法”), 如果满足下面四个条件, 则称集合 G 为群。

封闭性: G 含有 A 、 B 、 C 、……元素, 若 A 和 B 是 G 中任意两个元素, 则有 $AB=C$ 及 $A^2=D$, C 和 D 仍属 G 中的元素:

结合性: G 中的各元素之间的运算满足乘法结合律, 即三个元素相乘其结果和乘的顺序无关, 即

$$(AB)C = A(BC)$$

有单位元素: G 中具有单位元素 E , 它使集合 G 中任一元素满足于

$$ER = RE = R$$

有逆元素: G 中任一元素 R 均有其逆元素 R^{-1} , R^{-1} 亦属 G 中, 且有 $RR^{-1} = R^{-1}R = E$ 。

(ii) 群的举例:

例 1. 全体正、负整数和零对于加法运算构成一个群, 记为

$$G = \{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots\}$$

群 G 中的元素为 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 一些数, 有无限多个。不难证明 G 满足于群的四个条件。

例 2. 水分子中对称操作的完全集合构成一个群 (参看图2-7.5) 记为 $G = \{E, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v\}$ 。这是一个 C_{2v} 群, 群的元素是四个对称操作。群的运算法则是各对称操作之间的乘积, 即群元素的乘积, 可列成表2-7.1。容易证明 H_2O 的 C_{2v} 群确实满足群的定义: 由群元素乘积表可看出满足群的封闭性; 由于

$$\hat{C}_2 \hat{\sigma}_v \hat{\sigma}'_v = (\hat{c}_2 \hat{\sigma}_v) \hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}'_v \hat{\sigma}'_v = \hat{E}$$

$$\hat{C}_2 \hat{\sigma}_v \hat{\sigma}'_v = \hat{C}_2 (\hat{\sigma}_v \hat{\sigma}'_v) = \hat{c}_2 \hat{c}_2 = \hat{E}$$

所以，群的结合性也是满足的；单位元素是 \hat{E} ；从乘积表可以得到每个元素的逆元素，如 $\hat{C}_2^{-1} = \hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v^{-1} = \hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}'_v^{-1} = \hat{\sigma}'_v$ 。

例 3. 氨分子中对称操作的完全集合构成 C_{3v} 群。由图2-7.6能够看出， NH_3 分子中独立的对称操作有六个，即恒等操作 E ；旋转操作 \hat{C}_3 、 \hat{C}_3^2 （规定逆时针方向旋转为正操作），它们是由通过 N 原子且垂直于三个 H 原子平面的 C_3 轴所生成；反映操作 $\hat{\sigma}'_v$ 、 $\hat{\sigma}''_v$ 、 $\hat{\sigma}'''_v$ ，它们是由通过 C_3 轴且平分三个 H 原子构成的正三角形三个顶角的对称面 σ'_v 、 σ''_v 、 σ'''_v 所生成。于是，此群可记为

$$G = \{E, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \sigma'_v, \hat{\sigma}''_v, \hat{\sigma}'''_v\}$$

群元素的乘积表如下表（学生可以自行证明该群满足群的定义）所示。

| C_{3v} | \hat{E} | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| \hat{E} | \hat{E} | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ |
| \hat{C}_3 | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 | \hat{E} | $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ | $\hat{\sigma}_v$ |
| \hat{C}_3^2 | \hat{C}_3^2 | \hat{E} | \hat{C}_3 | $\hat{\sigma}''_v$ | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ |
| $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ | \hat{E} | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 |
| $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ | $\hat{\sigma}_v$ | \hat{C}_3^2 | \hat{E} | \hat{C}_3 |
| $\hat{\sigma}''_v$ | $\hat{\sigma}''_v$ | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}'_v$ | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 | \hat{E} |

通过上面各例的讨论，我们可以知道：①构成群的对象是广泛的，群的“元素”可以是各种各样的数学对象或物理动作，如可以是实数、矩阵、对称操作等等；群的运算——“乘法”是广义的，既可以是数学上的某种运算，也可以是某种物理操作。因为 H_2O 和 NH_3 分子所属群都是它们的对称操作的完全集合，所以称这种群为分子对称（操作）群。又因为分子在所有操作下

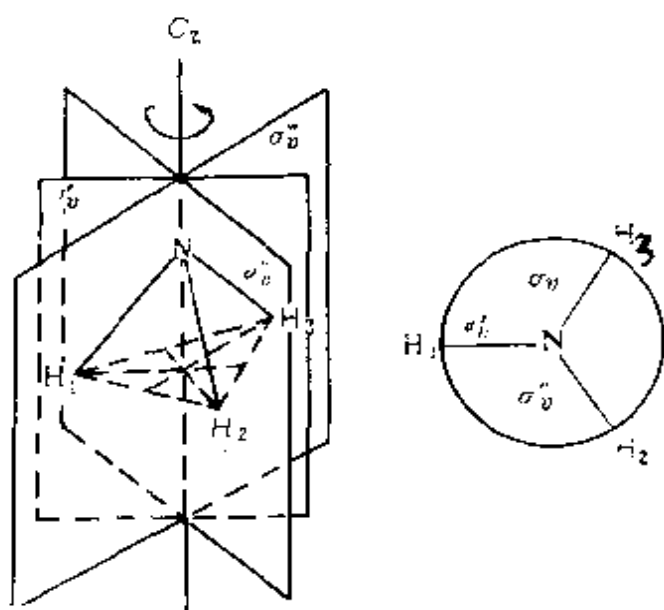


图 2-7.6 NH₃分子C_{3v}群的对称元素

(或群元素作用下), 分子图形至少有一点保持不动; 换句话说, 分子中所有对称元素至少交于一点, 所以分子对称群又称为分子点群。②在 H₂O分子的 C_{2v}群中, 群的乘法满足于交换律, 如有 $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v$ 等等, 这种群叫做对易群 (互换群), 或叫做阿贝尔 (Abel) 群。在 NH₃分子的 C_{3v}群中, 群的乘法不满足于交换律, 如有 $\hat{\sigma}_v\hat{C}_3 = \hat{\sigma}_v$ 和 $\hat{C}_3\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v'$, 可见 $\hat{\sigma}_v\hat{C}_3 \neq \hat{C}_3\hat{\sigma}_v$, 这种群叫做非对易群 (非互换群)。

(iii) 群的阶和子群:

群中元素的数目为群的阶。上面群的举例中例 1 为无限阶群; 例 2 为四阶群; 例 3 为六阶群。第一个群是无限群, 后两个群是有限群。分子点群均属有限群。

群中所包含的小群称为子群。我们认真研究一下 NH₃的 C_{3v}群。

$$C_{3v}: \{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v''\}$$

在这个群里还可以找到更小的三阶群 $\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$ 和二阶群 $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_v\}$, $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_v'\}$ 及 $\{\hat{E}, \hat{\sigma}_v''\}$, 当然还有一阶群 $\{\hat{E}\}$ 。显然, 群阶和子群阶存在下面关系:

大群阶(h)/子群阶(g) = 正整数(k)

(iv) 共轭元素和群的类:

对于一个给定的群, 可以划分为子群来研究, 因为子群也具有群的特征。另外, 群中的元素可以按其共轭性质加以分类, 通过类的研究可以更好的了解群。

若 X 和 A 是群 G 中的两个元素, 有

$$X^{-1}AX = B \quad (2-7.1)$$

B 仍是 G 中之元素, 这时, 称 A 和 B 为共轭元素, 称(2-7.1)式的运算为由 A 到 B 的相似变换。将上式左乘 X 右乘 X^{-1} 能得到 $XBX^{-1} = A$, 因此元素之间共轭是彼此相互的。群中相互共轭元素的完整集合构成群的类。

例1: 在 H_2O 的 C_{2v} 群中的任意二个元素之积是可以交换的, 每个元素为自身共轭, 即

$$\begin{aligned} \hat{E}\hat{C}_2 &= \hat{C}_2\hat{E}, \dots; \\ \hat{C}_2^{-1}\hat{\sigma}_v\hat{C}_2 &= \hat{C}_2^{-1}\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \hat{E}\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v, \dots \end{aligned}$$

所以, C_{2v} 群共有四类, 每个元素为一类。

例2. NH_3 分子属于 C_{3v} 群参看(图2-7.6), 共有六个群元素, 即是 \hat{E} 、 \hat{C}_3 、 \hat{C}_3^2 (\hat{C}_3^{-1})、 $\hat{\sigma}_v$ 、 $\hat{\sigma}_v'$ 、 $\hat{\sigma}_v''$, 为了确定此群的类, 可以从一个元素开始, 实行群中所有元素(本身在内)对它的相似变换。接着进行第二个、第三个, 一直到最后, 把共轭元素归成类。现在对 \hat{C}_3 进行相似变换,

$$\begin{aligned} \hat{E}\hat{C}_3\hat{E} &= \hat{C}_3, \quad \hat{C}_3^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3, \quad (\hat{C}_3^2)^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3 \\ \hat{\sigma}_v^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_v &= \hat{C}_3^2, \quad \hat{\sigma}_v'^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_v' = \hat{C}_3^2, \quad \hat{\sigma}_v''^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_v'' = \hat{C}_3^2 \end{aligned}$$

可见, \hat{C}_3 和 \hat{C}_3^2 为一类。仿照这种做法可以证明 \hat{E} 自成一类, $\hat{\sigma}_v$ 、 $\hat{\sigma}_v'$ 、 $\hat{\sigma}_v''$ 为一类。

(2) 分子点群 每个分子都属于某个分子点群, 尽管分子可有千千万万, 但是它们所属的点群却是有限的几种类型。下面介绍化学上常见的各种类型的分子点群。这里所采用的符号是“熊

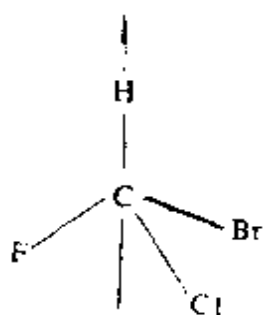
夫里”符号。

(i) **C_n 群**: 这种群的对称元素是 n 重旋转轴, 共有 n 个旋转操作, 标记为 C_n , 即

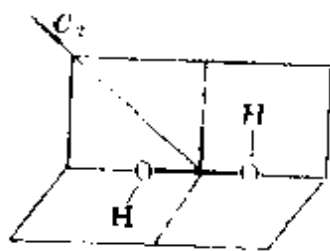
$$C_n = \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \} \quad (\hat{C}_n^n = \hat{E})$$

群中共有 n 个元素, 群的阶为 n , 元素间是可交换的, 即 $\hat{C}_n^p \hat{C}_n^q = \hat{C}_n^q \hat{C}_n^p$ 。常见的 C_n 群有 C_1, C_2, C_3 群, C_1 群实际无有任何对称元素 (E 除外), \hat{C}_1 作用结果相当不动。例如甲烷中的三个氢分别被三个不同原子如 Cl、Br、F 所取代, 则为 C_1 群。 C_2 群有二重对称轴, H_2O_2 即是一个例子, 分子中两个 O—H 键不在同一平面上, C_2 轴通过 O—O 键中点且平分两个 O—H 键间夹角 (参看下面分子图形)。

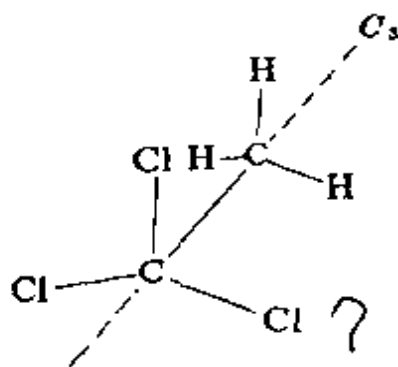
属于 C_3 群的例子如 CH_3-CCl_3 , 其中三个 H 和三个 Cl 排列即非交叉式, 又非重叠式, C—C 键为 C_3 轴, 如图所示。



CHFCIBr



H_2O_2



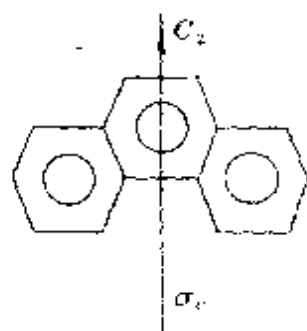
CH_3CCl_3

C_3
 C_v

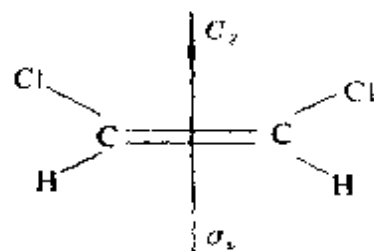
(ii) **C_{nv} 群**: 群中有 C_n 轴, 还有通过 C_n 轴的 n 个对称面, 因此 C_{nv} 群可记为

$$C_{nv} = \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_v^1, \hat{\sigma}_v^2, \dots, \hat{\sigma}_v^n \}$$

共有 $2n$ 个元素, 其阶为 $2n$ 。 C_{2v} 群实例有 $H_2O, H_2S, SO_2, NO_2, HCHO$, 顺式 2-卤乙烯, $C_{14}H_{10}$ 等。

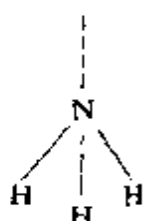


C_{2v}

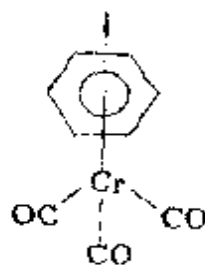


C_{2v}

C_{3v} 群实例为 NH_3 , CHCl_3 , CH_3Cl , $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 等。



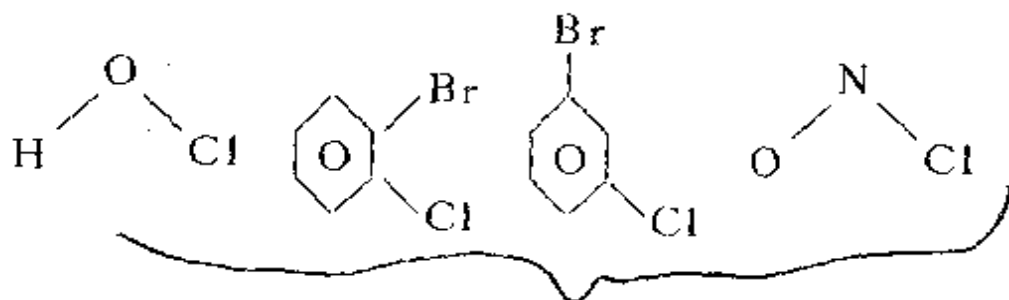
C_{3v}



C_{3v}

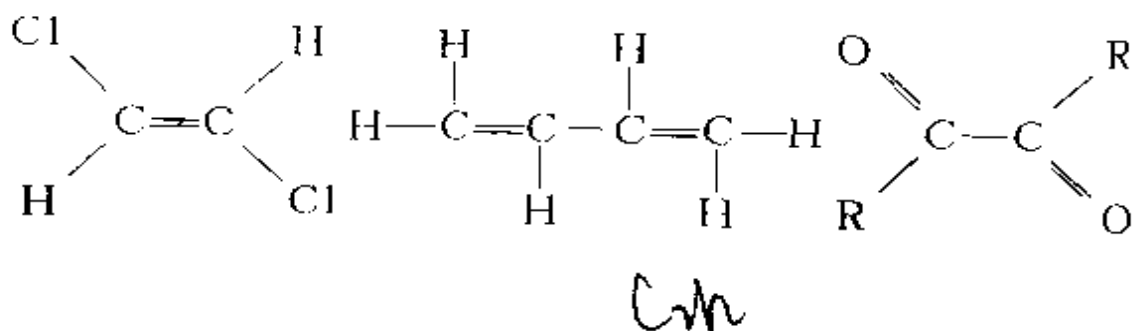
$C_{\infty v}$ 群例子为 CO , NO , HCl 等异核线性分子。

(iii) C_{nh} 群：群中含有一个 C_n 轴，还有一个垂直于 C_n 轴的镜面 σ_h ，当 n 为奇数时，此群相当于 C_n 和 σ_h 的乘积，即 $C_{nh} = C_n \times \sigma_h = \{E, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \sigma_h, \hat{C}_n \sigma_h, \hat{C}_n^2 \sigma_h, \dots, \hat{C}_n^{n-1} \sigma_h\}$ ，当 n 为偶数时 C_{nh} 相当于 C_n 和 i 的乘积，因此群阶为 $2n$ 。
 C_{1h} 群即是 C_s 群，只有一个镜面，凡是没有其他对称元素的平面分子均属此群，如



C_s

C_{2h} 群实例有

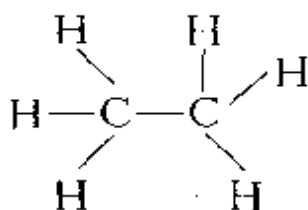
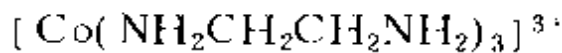
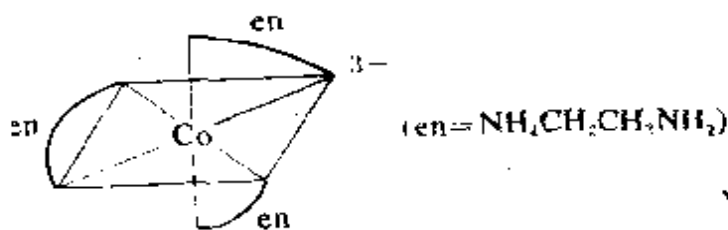


(iV) D_n 群, 在 C_n 群的基础上, 加上 n 个垂直于主轴 C_n 的二重轴 C_2 , 且分子中不存在任何对称面, 则有

$$D_n = \{ E, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_2^{(1)}, \hat{C}_2^{(2)}, \dots, \hat{C}_2^{(n-1)} \}$$

可见该群中共有 $2n$ 个独立的对称操作 (群元素)。

常见的 D_n 群是 D_3 , 例如 $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ 螯合离子是八面体构型, 六个配位点被三个乙二胺占据, 存在着 C_3 轴和三个垂直于 C_3 轴的 C_2 轴; 还有部分交错式的 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 分子亦属 D_3 群。

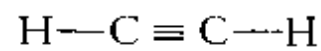
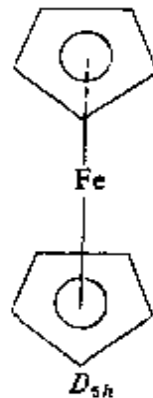
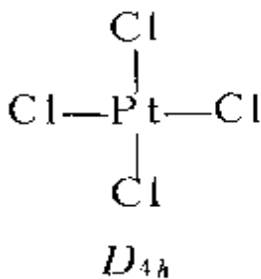
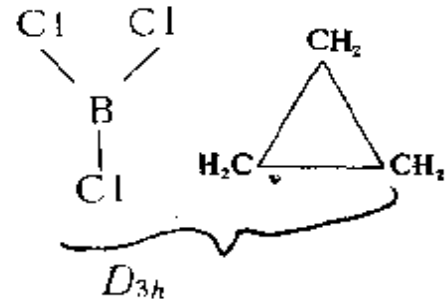
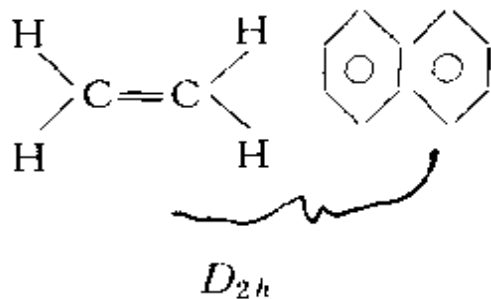


(v) D_{nh} 群: 在 D_n 群的基础上, 加上一个垂直于 C_n 轴的镜面 σ_h , 就得到了 D_{nh} 群。 n 个 C_2 轴和 σ_h 作用自然产生 n 个 σ_v 对称面, 再加上 C_n 轴和 σ_h 作用也可产生 n 个独立操作, 因此 D_{nh} 有 $4n$ 个群元素, 可表示为

$$D_{nh} = D_n \times C_{1h} = D_n \times \{E, \sigma_h\}$$

$$= \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_2^{(1)}, \dots, \hat{C}_2^{(n)}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^2, \dots, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_v^{(1)}, \hat{\sigma}_v^{(2)}, \dots, \hat{\sigma}_v^{(n)} \}$$

属于 D_{nh} 群的分子有



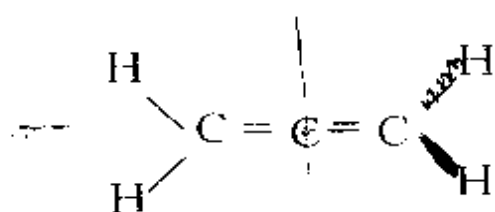
15/4/2018

(vi) D_{nd} 群: 在 D_n 群的基础上加上一个通过 C_n 轴又平分各相邻两个 C_2 轴夹角的对称面 σ_d , 这就产生了新的 D_{nd} 群。因为主对称轴是 n 重的, 有 n 个旋转操作, 所以必然带来 n 个 σ_d 对称面; 再加上 n 个 σ_d 和 n 个 C_2 的作用, 最后得到 $4n$ 阶群 D_{nd} , 记为

$$D_{nd} = \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_2^{(1)}, \hat{C}_2^{(2)}, \dots, \hat{C}_2^{(n)} \},$$

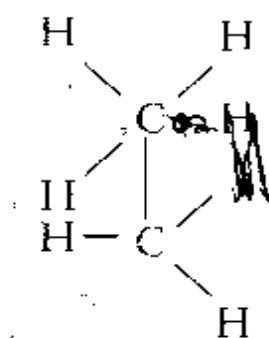
$$\{ \hat{\sigma}_d^{(1)}, \hat{\sigma}_d^{(2)}, \dots, \hat{\sigma}_d^{(n)}, \hat{S}_{2n}^1, \hat{S}_{2n}^3, \dots, \hat{S}_{2n}^{2n-1} \}$$

下面的分子属于 D_{nd} 群:



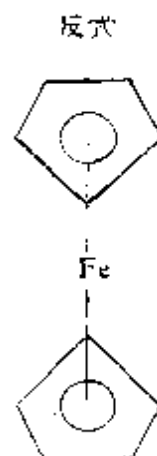
D_{2d}

丙二烯



D_{3d}

反式(交错式)乙烷



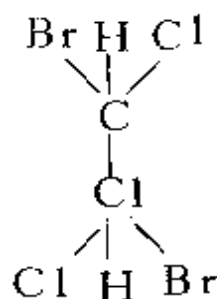
D_{5d}

反式(交错式)二茂铁

(vii) S_n 群: 有一个 n 重象转轴, 这时必须考虑 n 是偶数还是奇数。当 n 为偶数时, 群中含有 n 个元素, 即

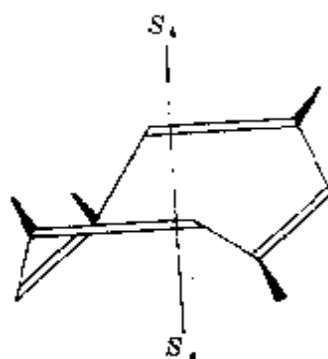
$$S_n = \{ \hat{E}, \hat{S}_n, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^{n-1} \}$$

当 n 为奇数时, 则 S_n 群不独立存在, 因为 $S_n = C_{nh}$ 。属于此点群的分子有



$$S_2 = \{ E, S_2 = i \} = C_i$$

反式CHClBr-CHClBr



1,3,5,7-四甲基环辛四烯

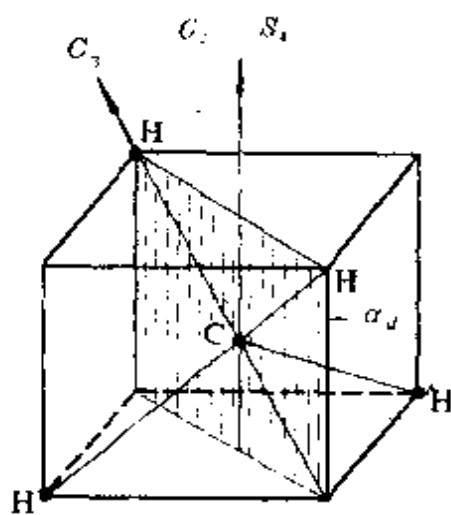
(viii) T_d 群: 具有正四面体构型的分子如 CH_4 、 CCl_4 、 SiH_4 、 $\text{Ni}(\text{Co})_4$ 等均属 T_d 群。属此群的分子图形 (参看 CH_4 的分子图形) 具有 4 个 C_3 轴 3 个 C_2 轴、3 个 S_4 轴 (和 3 个 C_2 轴相重合) 以及 6 个 σ_d 平面 (每个平面都平分相邻两个 C_2 轴间夹角)。这 13 个对称元素共生成 24 个独立的对称操作, 分成 5 类, 故 T_d 是 24 阶群, 记为

$$T_d = \{ \hat{E}, (\hat{C}_2^{(1)}, \hat{C}_2^{(2)}, \hat{C}_2^{(3)}), (\hat{C}_3^{(1)}, \hat{C}_3^{(1)2}, \hat{C}_3^{(2)}, \hat{C}_3^{(2)2}, \hat{C}_3^{(3)}, \hat{C}_3^{(3)2}, \hat{C}_3^{(4)}, \hat{C}_3^{(4)2}), (\hat{\sigma}_d^{(1)}, \hat{\sigma}_d^{(2)}, \hat{\sigma}_d^{(3)}, \hat{\sigma}_d^{(4)}, \hat{\sigma}_d^{(5)}, \hat{\sigma}_d^{(6)}) (\hat{S}_4^{(1)}, \hat{S}_4^{(1)3}, \hat{S}_4^{(2)}, \hat{S}_4^{(2)3}, \hat{S}_4^{(3)}, \hat{S}_4^{(3)3}) \}$$

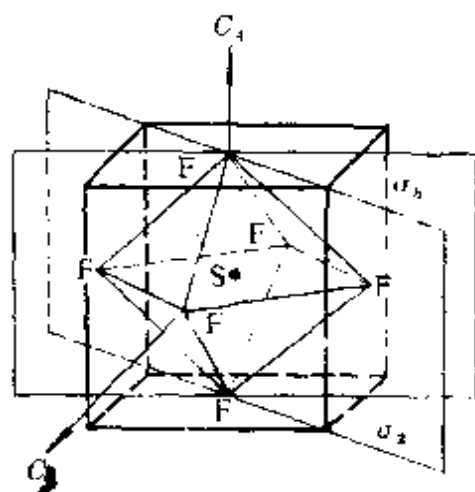
(ix) O_h 群: 具有正八面体构型的分子如 SF_6 、 UF_6 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 均属于 O_h 群。属此群的分子图形具有 3 个 C_4 轴、4 个 C_3 轴、6 个 C_2 轴、3 个 σ_h 平面、6 个 σ_d 平面、3 S_4 轴、4 个 S_6 轴及对称中心 i , 共可生成 48 个对称操作, 分成 10 类, 故 O_h 是 48 阶群, 简记为

$$O_h = \{ \hat{E}, 3\hat{C}_2, (3\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^3), (4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2), 6\hat{C}_2, \hat{i}, (3\hat{S}_4, 3\hat{S}_4^3), 3\hat{\sigma}_h, (4\hat{S}_6, 4\hat{S}_6^5), 6\hat{\sigma}_d \}$$

括号内的对称操作属于同类。



CH_4 分子图形



SF_6 的分子图形

3. 分子点群的确定

对于一个简单分子，凭借着经验或运用类比方法就能够判定出该分子是属于哪一个点群；但是，对于一个较复杂的分子说来，若指出它所属的点群颇为困难。因此，有必要给出确定分子点群的系统方法。

为了方便，我们将各种分子点群分成下面五类：

- (1) 立方群，即四面体群和八面体群： T_d 、 O_h ；
- (2) 无轴群，除 C_1 轴外没有其他旋转轴及象转轴： C_1 、 C_s 、 C_i ；
- (3) 假轴向群： S_n ($n=1, 2, \dots, \infty$) (其中 $S_1=C_s$, $S_2=C_i$)。若 n 为奇数则 $S_n=C_{nh}$ 。
- (4) 轴向群，仅具有一个 n 重对称轴： C_n 、 C_{nh} 、 C_{nv} ($n=1, 2, \dots, \infty$)；
- (5) 二面体群，包含 n 个垂直于主轴的 C_2 轴： D_n 、 D_{nh} 、 D_{nd} ($n=2, \dots, \infty$)。

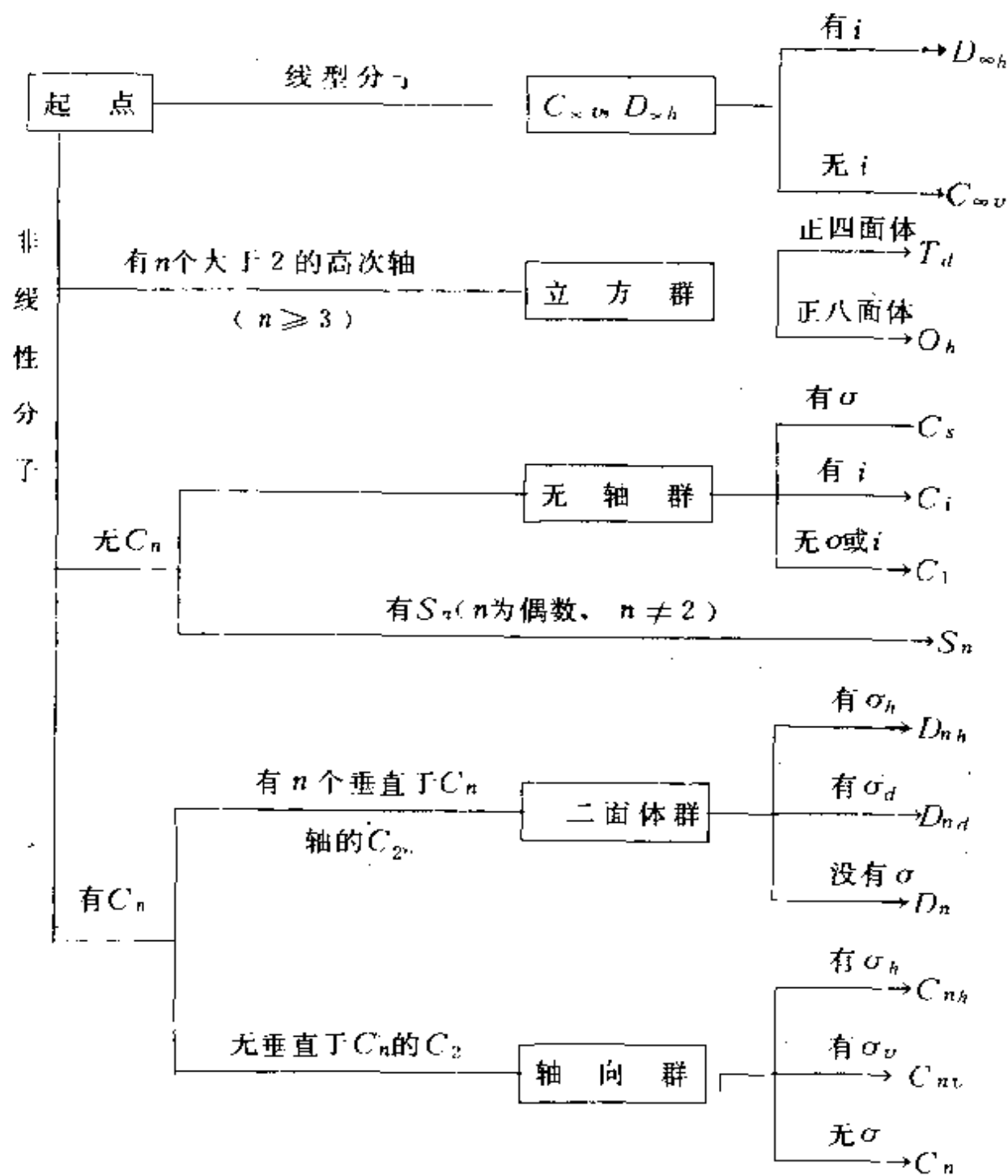
现在简要介绍确定任意分子所属点群的系统方法，可分以下五个步骤：

第一步：确定分子是否属于连续点群—— $C_{\infty v}$ 、 $D_{\infty h}$ 。首先着眼于分子是否直线型的；如果是直线型分子，再看它是否有对称中心，如果有对称中心（如 CO_2 ）则分子属于 $D_{\infty h}$ 群；如果没有对称中心（如 HCN ）则分子属于 $C_{\infty v}$ 群。

第二步：确定分子是否具有大于2的多重旋转轴。若分子具有这种旋转轴（如4个三重轴），则属立方群。其中四面体构型的属 T_d 群；八面体构型的属 O_h 群。如果在分子中除恒等元素之外，只有一个对称面的属 C_s 群；只有一对称中心的属 C_i 群；什么对称元素都没有的属 C_1 群。

第三步：确定分子是否具有象转轴 S_n (n 为偶数)，如果只存在 S_n 轴而别无其他对称元素，这时分子属于假轴向群类的 S_n 群。

第四步：假如分子均不属于上述各群，而且具有着 C_n 旋转轴时可进行第四步。当分子不具有垂直于 C_n 轴的 C_2 轴时，则属轴向群类，并有三种可能：①若有 σ_h 对称面则属于 C_{nh} 群；②若有 n 个 σ_v 对称面则属于 C_{nv} ；③没有对称面的属于 C_n 群。



第五步：当分子具有垂直于 C_n 轴的 C_2 轴时，则属于二面体群类，并有三种可能：①若有 σ_h 对称面则属于 D_{nh} 群；②若有 σ_d 对称面则属于 D_{nd} 群；③没有对称面的属于 D_n 群。

为了便于记忆，将确定分子点群的步骤归列成下面示意图表：

4. 分子对称性和分子的物理性质

(1) 分子的旋光性 在有机化学课程中我们知道，当分子含有不对称原子时可产生分子的旋光性。更确切地说，分子呈现旋光性的充分必要条件是分子不能和其镜象（分子）完全叠合。当满足这个条件时，分子即以两种对映异构体的形式存在，仿佛人的左手和右手，构成一对等价而非全同的分子图形；并且两个异构体分子具有相等强度、但方向相反的旋光性质。于是在宏观上当两种对映异构体分子数量不等时必表现有可测量的旋光性。

一个分子能否与其镜象叠合，这是一个分子对称性问题。我们说，当分子具有 n 重象转轴时，则它可以与自己的镜象叠合。这是不难理解的，因为对称操作 S_n 是由两个操作即旋转 C_n 和反映 σ 所组合的，所以分子先在反映操作下能产生分子的映象（分子），然后再旋转其映象能产生分子的等价图形；换个说法，由于分子与其镜象分子是互为映象的，所以把镜象分子经过旋转再平移能使相同原子完全重叠。由此可见，凡是具有 S_n 轴分子，它能够与其镜象完全叠合，这种分子均属非旋光性的。因为 $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ 及 $\hat{S}_2 = \hat{i}$ ，所以，判断一个分子是否有旋光性的问题，可以归结为考察分子中是否有对称中心和对称面的问题。凡是有对称中心

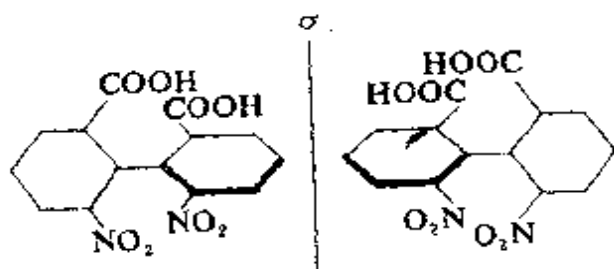


图 2-7.7 一种联苯衍生物及其旋光异构体

和对称面的分子，必能与其镜象叠合，则无旋光性；否则，有旋光性。这就是分子旋光性的简单对称性断据。例如联苯衍生物(图2-7.7)，由于硝基和羧基的空间作用，使两个苯环的平面是互相垂直的，自图可以看出，这个分子不存在 σ 和 i 对称元素，我们无法把互相对映的两个分子叠合，因此，这个分子有旋光异构体。但是，如果把其中的一个硝基(或羧基)换成羧基(或硝基)，则分子将产生一个对称面，它是通过一个硝基和一个羧基的苯环所在平面，因而消除了旋光异构体，失去了旋光性。

通常，旋光性的对称性判据是有效的，但有两种情况例外。一种是分子中各基团之间的差别很小，导致分子的旋光性很小以致于实际上观测不出来。另一种是由于分子中各基团的自由内旋转存在，将造成对映异构体的消失，从而消除了分子的旋光性。

(2) 分子的偶极矩 通过分子对称性的考察可以了解分子是否存在偶极矩及偶极矩的方向。这是因为分子的对称性反映出分子中原子核和电子云空间分布的对称性，所以，由这种对称性能够找出分子正负电荷重心之间的关系，进而可以判断分子偶极矩存在与否和取向。

既然对分子施行某个对称操作都不能改变分子的任何物理性质，只能产生等价的分子图形，就必然有对称操作也不能变更分子偶极矩的大小和方向，因为偶极矩是一个物理向量。根据这一点，我们有理由说：如果分子仅有一个 n 重旋转轴，则其偶极矩必位于该轴上(不包括同核双原子分子)；如果分子仅有一个对称面(如分子平面)，则其偶极矩必位于此平面上；如果分子有几个对称面，则其偶极矩一定位于对称面的交线上。假若分子有两个或多个互不重合的旋转轴，则这个分子不会存在偶极矩，因为一个分子的偶极矩绝不能同时处于两个轴上；假若分子含有对称中心，则这个分子也不会存在偶极矩，因为反演操作可以把所有向量倒置方向。现在可以将上面的情况分析概括为：若分子中只要

有两个对称元素仅仅相交于一点时，则分子就不存在偶极矩。这就是分子偶极矩的对称性判据。

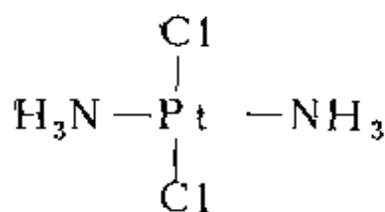
现在，我们应用分子偶极矩的对称性判据考察几个分子。在 CH_4 、 CCl_4 分子中，有两个对称元素 (S_4 和 $3C_3$) 交于一点 (中心碳原子)，故它们没有偶极矩；1,2-二氯乙烯分子，其中顺

式的 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ 分子的两个 σ 对称面相交于 C_2 轴，故分子具

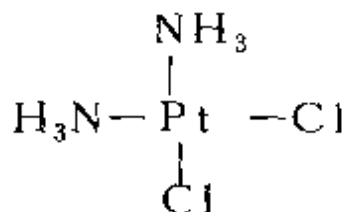
有偶极矩，并且其偶极矩沿着 C_2 轴取向；反式的二氯乙烯分子

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ 含有对称中心，故没有偶极矩； NH_3 分子的三

个 σ 对称面相交于 C_3 轴，故有偶极矩且取向在 C_3 轴上。络合物 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 有两种异构体，其中一种由 HCl 和 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 反应得到，没有偶极矩，另一种由 NH_4OH 和 $[\text{PtCl}_2]^{2-}$ 反应得到，有偶极矩，前者应是图2-7.8(a)平面型反式结构，而后者应是图2-7.8(b)平面型顺式结构。



(a) 反式



(b) 顺式

图 2-7.8 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 两种异构体

§ 2-8 群表示理论初步

群表示理论主要的目的是用代数方法简洁、确切并且完备地表达群的特征。在§2-7中已着重从几何关系的角度察看各点群的特征是有一定数目的对称操作，这数目称做群的阶。这些对称操作以乘法表所表示的关系相互关联着，并且可分成一定数目的类，各类都包括一定数目的对称操作。例如， C_{3v} 点群的阶数为六，其对称操作可分成三类： (E) ， (\hat{C}_3, \hat{C}_3^2) 及 $(\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'')$ ，其乘法表则为如表2-7.2所示。群表示理论则在此基础上进一步用线性代数方法表达各点群的特征以便于实际运用。

本书首先着重具体分析在§2-5及§2-6中用HMO法计算所得诸分子轨道的对称性方面的特性，进而探索其与分子所属点群特征的关系，由此归纳出群表示理论最主要的结论，重点介绍其化学上的意义及重要用途。若要更系统地进一步学习其内容可参看参考书目[1]第四章§4-3。

1. 各点群的对称性匹配线性组合（简称SALC）或群轨道及其按对称性分类和名称

试具体地察看§2-5中用HMO法计算所得丁二烯分子的四个非定域 π 轨道(2-5.8)式。及其图形图2-5.4。为便于找出其

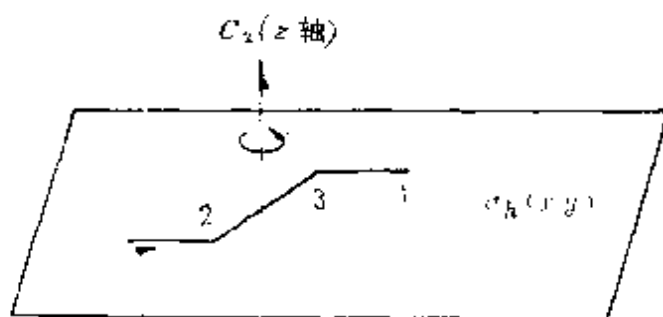


图 2-8.1 丁二烯分子的 σ 分子骨架及其 $C_2(z)$ 轴与 $\sigma_h(xy)$ 对称面，数字表示碳原子标号

与丁二烯分子所属点群 C_{2h} 的关系，特把其 σ 分子骨架及对称要素 C_2 轴及 σ_h 面（ xy 面）在图2-8.1中画出。请特别注意在(2-5.8)式中的四个MO中， ϕ_1 与 ϕ_4 、 ϕ_2 与 ϕ_3 的组合系数的绝对值是精确全同的。这无疑与图2-8.1中碳原子1与4、2与3是互相等价的，密切相关，“等价”意味着当把分子绕着 C_2 轴旋转 180° 时，1与4、2与3刚好互换其位置，形成等价图形。因此，我们就可以先把 ϕ_1 与 ϕ_4 、 ϕ_2 与 ϕ_3 组合成对称性及反对称性线性组合 $\psi_{对1}$ 、 $\psi_{反1}$ ； $\psi_{对2}$ 、 $\psi_{反2}$ ：

$$\left. \begin{aligned} \psi_{对1} &= \phi_1 + \phi_4 \\ \psi_{反1} &= \phi_1 - \phi_4 \\ \psi_{对2} &= \phi_2 + \phi_3 \\ \psi_{反2} &= \phi_2 - \phi_3 \end{aligned} \right\} \quad (2-8.1)$$

由 $\psi_{对1}$ 与 $\psi_{对2}$ 以及 $\psi_{反1}$ 与 $\psi_{反2}$ 便可组合成MO：

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717 \psi_{对1} + 0.6015 \psi_{对2} \\ \psi_2 &= 0.6015 \psi_{反1} + 0.3717 \psi_{反2} \\ \psi_3 &= 0.6015 \psi_{对1} - 0.3717 \psi_{对2} \\ \psi_4 &= 0.3717 \psi_{反1} - 0.6015 \psi_{反2} \end{aligned} \right\} \quad (2-8.2)$$

请注意，这里 $\psi_{对1}$ 只能与 $\psi_{对2}$ 互相组合形成对 C_2 对称操作而言表现对称性的分子轨道 ψ_1 及 ψ_3 ， $\psi_{反1}$ 只能与 $\psi_{反2}$ 互相组合形成绕 C_2 轴表现反对称性的MO ψ_2 和 ψ_4 （参看图2-5.4）。它们的交叉组合是不允许的。当然这里指的是不允许交叉组合成具有确定轨道能的正则离域轨道（参看§2-4.1）。在组成不具有确定轨道能的定域轨道时不受此限制。广而言之，凡属于 C_{2h} 点群的分子的诸正则分子轨道对于 C_2 旋转操作只能是对称的，例如丁二烯的 ψ_1 及 ψ_3 ；或反对称的，例如其 ψ_2 及 ψ_4 ，不可能有其他类型。在群论中，习惯上把前者称之为A型、后者则称之为B型。为要考虑到 C_{2h} 点群除 E 、 C_2 外还有 i 及 $\hat{\sigma}_h$ 这二个对称操作。应该注意 ψ_1 及 ψ_3 对于 i 是反对称的， ψ_2 及 ψ_4 则是对称的，参看图

2-5.4。为要表征这种奇偶对称性，把 ψ_1 及 ψ_3 称做 A_u 型， ψ_2 与 ψ_4 称做 B_g 型。下标 u 为德语ungerade的缩写，是表示奇性即反演反对称性， g 是gerade的缩写是表示偶性即反演对称性。(2-8.1)式中四个线性组合都称之为 C_{2h} 点群的对称性匹配线性组合，简称SALC，也可称之为群轨道。其中 $\psi_{对1}$ 及 $\psi_{对2}$ 则称为 A_u 型SALC，而 $\psi_{反1}$ 及 $\psi_{反2}$ 则称为 B_g 型SALC（参看图2-8.2左）。这是 π 轨道的情况。与(2-8.1)式相仿的有例如S型原子轨道组合而成的SALC。这时把(2-8.1)式中 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 及 ϕ_4 都看成为S型轨道（参看图2-8.2右）。很明显它们对于反演操作分别是对称或反对称的，故分别用 A_g 及 B_u 表示。一般说来，根据对所有的属于 C_{2h} 点群分子求解其哈特里-福克方程的结果，可知其分子轨道只可能有四种类型： A_g 、 A_u 、 B_g 和 B_u ，分别由相应类型的SALC线性组合而成，组合情况与图2-8.2的情况相仿。

综上所述，某点群的SALC即该点群所允许的最简单、最基本的线性组合，它是由各等价原子上的等价轨道按照确定的系数

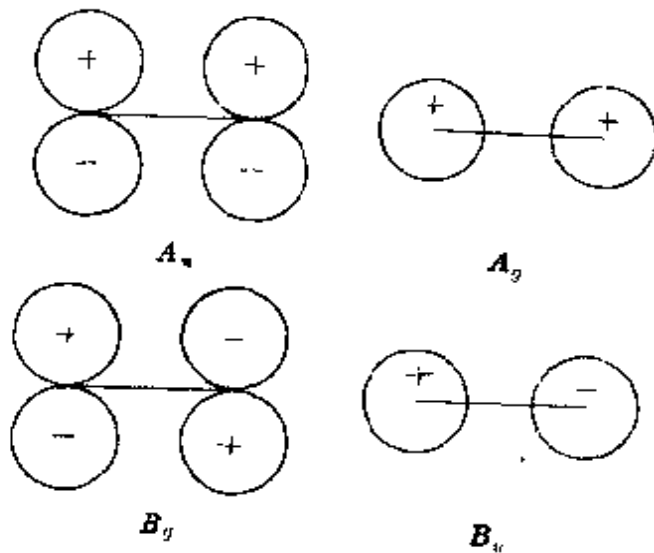


图 2-8.2 A_u 、 A_g 及 B_g 、 B_u 型
诸SALC示意图

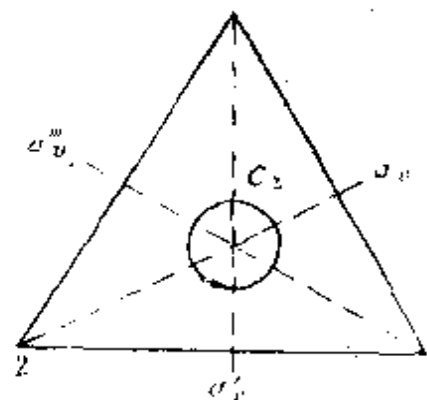


图 2-8.3 D_{3h} 的正三角形结构

比所构成的。每个点群的 SALC 的类型数及各类型在对称性方面的特征都是由点群的特点所决定的。

又例如在 § 2-6.2(2) 中所讨论的 $\begin{matrix} B \\ / \quad \backslash \\ B - B \end{matrix}$ 体系，可看成为属于

C_{3v} 点群诸分子的一个代表。图 2-8.3 表示 B_3 的几何形状（正三角形）及通过重心垂直于正三角形平面的 C_3 对称轴以及三个 σ_v (σ'_v 、 σ''_v 和 σ'''_v)。设用 ϕ_1 、 ϕ_2 和 ϕ_3 代表位于三个等价原子上的等价轨道。并设想有分子轨道由此三者线性组合而成，则有

$$\psi_i = C_{i1}\phi_1 + C_{i2}\phi_2 + C_{i3}\phi_3 \quad i = 1, 2, 3$$

解相应的久期方程 (§ 2-5.2) 可解得一个单重根 $E_{11} = \alpha + 2\beta$ ，一对二重根 $E_{2,1} = E_{2,2} = \alpha - \beta$ 。相应的分子轨道为

$$\psi_1 = N_1(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \quad (2-8.3a)$$

$$\psi_{2,1} = N_{2,1}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \quad (2-8.3b)$$

$$\psi_{2,2} = N_{2,2}(\phi_2 - \phi_3) \quad (2-8.3c)$$

式中 N_1 、 $N_{2,1}$ 及 $N_{2,2}$ 为归一化系数。因此， C_3 点群分子的 SALC 有下面几种类型，当 ϕ_i 取径向 p 轨道 p_r 时（其轴指向正三角形重心）， ψ_1 的图形为图 2-8.4 中 (a) 所示， $\psi_{2,1}$ 及 $\psi_{2,2}$ 分别为图中 (b) 及 (c) 所示。当 ϕ_i 取切向轨道 p_t 时（其轴与正三角形外接圆相切）， ψ_1 为图中 (d) 所示， $\psi_{2,2}$ 及 $\psi_{2,1}$ 则分别为图中 (e) 及 (f) 所示。由图 2-8.4 可以看出：

(1) (a) 的对称性特征为对 \hat{C}_3 及 \hat{C}_3^2 是对称的，习惯上用 A_1 命名，对 σ'_v 、 σ''_v 及 σ'''_v 也是对称的，习惯上在 A_1 右下角附加 1 标志，故 (a) 为 A_1 型 SALC。

(2) (d) 的对称性特征为对 \hat{C}_3 及 \hat{C}_3^2 是对称的，对 σ'_v 、 σ''_v 及 σ'''_v 则是反对称的，习惯上用 A_2 标志，故 (d) 为 A_2 型 SALC。

(3) (b) 及 (e) 的对称性特征为对 \hat{C}_3 及 \hat{C}_3^2 不表现任何对称性，

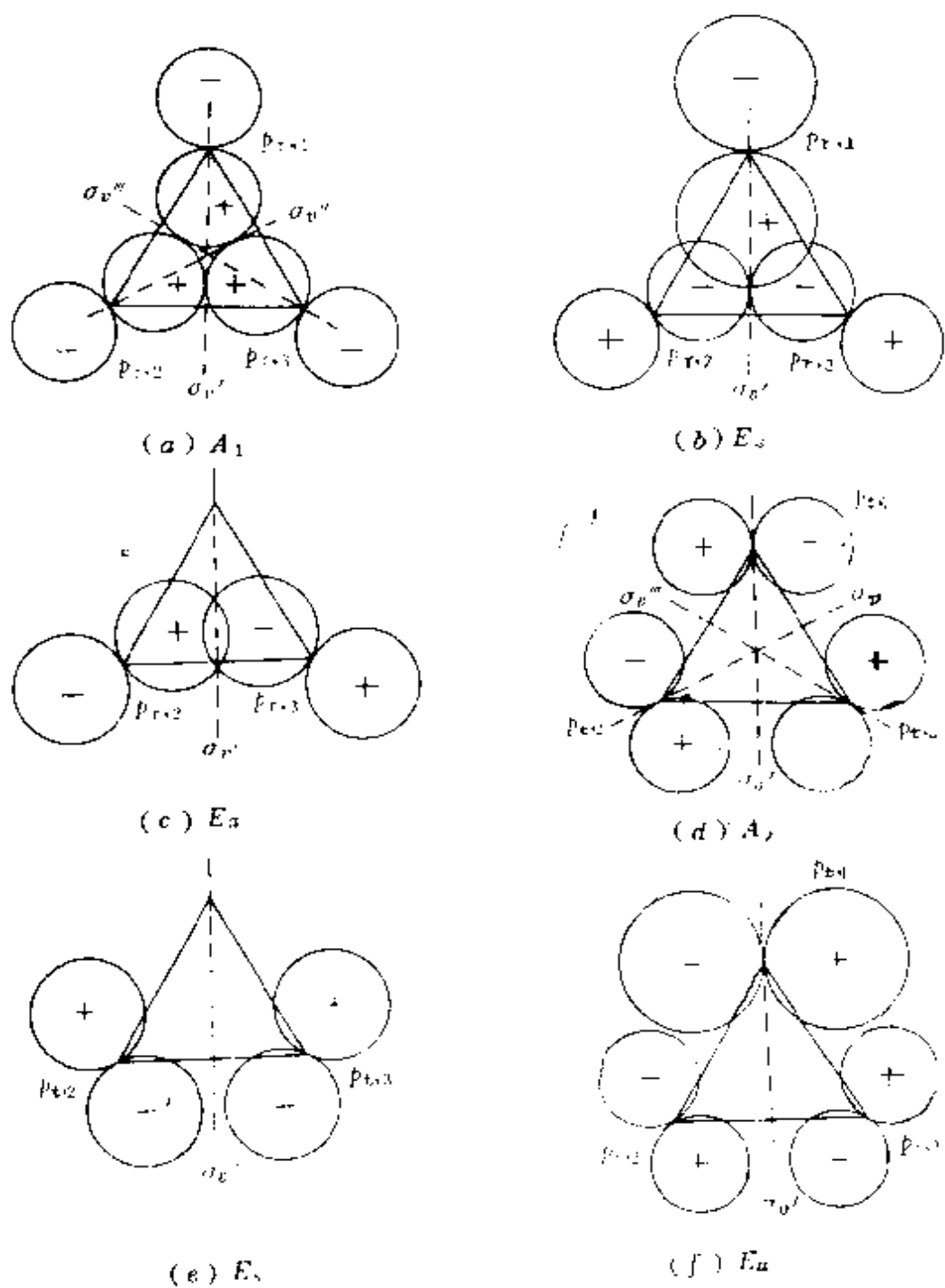


图 2-8.4 属于 C_{3v} 点群分子的 SALC 按对称性分类示意图

仅对 $\hat{\sigma}_v$ 是对称的，习惯上用 E_s 标志，故 (b) 及 (e) 同为 E_s 型 SALC。

(4) (c) 及 (f) 的对称性特征为仅对 $\hat{\sigma}_v$ 表现反对称性，习惯上用 E_a 标志，故 (c) 及 (f) 为 E_a 型 SALC。

故 C_{3v} 点群所属分子的 SALC 按对称性可分为四个类型： A_1 、 A_2 、 E_s 及 E_a 。如上所述， E_s 与 E_a 是成对简并对应于一对二重根。习惯上把二者合称为 E 型。这里 E 表示它是二维的，可分成两个亚型，这两个亚型的任意线性组合都仍为久期方程的解，但 E_s 与 E_a 互相正交，使用起来最便于讨论问题。解任何属于 C_{3v} 点群分子的哈特里-福克方程所得各正则分子轨道都分属于这三大类型： A_1 、 A_2 、 E ， E 又分成两个亚型 E_s 及 E_a ，分别由相应的类型的 SALC 线性组合而成。

2. 不可约表示及其命名

既然每种点群所属分子的 SALC 的类型数及各类型的对称性特征都是一定的，是该点群的特性的反映，因此，我们就有理由用 SALC 的类型数，（ E_s 和 E_a 合称一个类型），及各类型的对称性的特征来表示一种点群的特征。没有简并的情况最简单，每一类 SALC 对每一对称操作都表现有一定的对称性：对称或反对称，并可用 1 表征对称、-1 表征反对称，因此，我们就有可能用数目与群的阶数（即其对称操作数）相等的整数的集合表示一个 SALC 的对称性的特征。例如对 C_{2h} 点群各类 SALC 可用四个为一组的整数表征：参看表 2-8.1 中四组整数各称为 C_{2h} 点群的一个不可约表示，分别用 A_g 、 A_u 、 B_g 、 B_u 命名，其意义与上面全同。这四个不可约表示结合起来就可以描述 C_{2h} 点群的全部特征。这就是本节开宗明义时所要求的表示点群的简洁、确切且完备的代数方法的一例。习惯上把每一正则分子轨道和 SALC 称之为各属于点群的一个不可约表示。这里“不可约”意味着不可能使 SALC 分解成更简单的对称性匹配函数的线性

表 2-8.1 C_{2h} 点群的四个不可约表示

| | E | C_2 | i | σ_h |
|-------|-----|-------|-----|------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_u | 1 | -1 | -1 | 1 |

组合，简称为不能使其再“约化”。如有某函数，不管其简单性如何，如不属于分子所属点群的任何一个不可约表示，例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 分子碳 1 上的 $\phi_{p_{z,1}}$ ，却可认为是两个或多个 SALC 的线性组合，例如

$$\begin{aligned}\phi_{p_{z,1}} &= \frac{1}{2}(\phi_{p_{z,1}} + \phi_{p_{z,4}} + \phi_{p_{z,2}} - \phi_{p_{z,3}}) \\ &= \frac{1}{2}(\psi_{g_1} + \psi_{u_1})\end{aligned}$$

参看 (2-8.1) 式，即 $\phi_{p_{z,1}}$ 可“分解”或“约化”为一个 A_u 不可约表示的 SALC 与一个 B_g 不可约表示 SALC 之和。 $\phi_{p_{z,1}}$ 就称之为属于一个可约表示。可约表示的具体表达方式在此不作介绍。

C_{3v} 点群有六个对称操作，故应该用六个整数为一组表达每一类型 SALC 的对称性的特征，形成一个不可约表示。参看表 2-8.2，其中 A_1 所用六个整数都是 1，表示 A_1 不可约表示所属 SALC 对于六个对称操作都是对称的。 A_2 所用三个 1 表示它所属 SALC 对于 \hat{E} 、 \hat{C}_3 、 \hat{C}_3^2 这三个对称操作是对称的，其所用三个 -1 则表示对于 $\hat{\sigma}_v'$ 、 $\hat{\sigma}_v''$ 和 $\hat{\sigma}_v'''$ 是反对称的，参看图 2-8.4 (a) 及 (d) 及有关说明。 E 型 SALC 有两个亚型 E_s 及 E_a ，对于 $\hat{\sigma}_v'$ 和 $\hat{\sigma}_v''$ 都是非对称的，参看图 2-8.4 (b)、(c)、(e)、(f)；对于

表 2-8.2 C_{3v} 点群的三个不可约表示

| | E | C_2 | C_3 | σ_v | σ_v'' | σ_v''' |
|-------|-----|-------|-------|------------|--------------|---------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 |

$\hat{\sigma}_v$ 分别为对称的和反对称的，致于其任意线性组合，虽根据其相互简并性，仍属于 E 型，其对称性更不确定，其对 \hat{C}_3 及 \hat{C}_3^2 的对称性也不确定。故无法用整数表征 E 型不可约表示的对称性。表 2-8.2 中 E 不可约表示对应于 \hat{E} 、 \hat{C}_3 和 \hat{C}_3^2 以及 $\hat{\sigma}_v$ 、 $\hat{\sigma}_v''$ 和 $\hat{\sigma}_v'''$ 的六个整数 2、-1、-1、0、0、0 分别表示当由 ϕ_1 (或 ϕ_2 或 ϕ_3) 出发构成 SALC 时，用这些对称操作依次作用于 ϕ_1 (或其它) 所得 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 、 ϕ_1 、 ϕ_3 和 ϕ_2 (或其它顺序) 的组合系数，参看 (2-8.3b) 式。实际上 A_1 和 A_2 不可约表示中各整数也有这种意义，参看 §2-8.4。群论可用严格的代数方法推导出：任何点群都可用一定数目的不可约表示简洁地、确切地、完备地表征其特征。这数目与该点群的对称操作的类数相等，各不可约表示为由数目与点群阶数相等的整数的集合形成，对一维表示，例如 C_{3v} 点群中的 A_1 、 A_2 等每个整数都表示当对应的对称操作作用于 SALC 整体时，此整体所表现的对称性：用 1、-1 分别表示对称和反对称；也表示用各对称操作作用于其中任何同一等价原子轨道所得新轨道在 SALC 中的组合系数。对于二维或三维表示而言，这些整数只有第二种意义。请读者结合上述二个实例理解这结论的意义 (暂不必深究其推导过程)。

3. 特征标及特征标表

根据上述结论，群论把每一个不可约表示中每一个整数称之为

为在该不可约表示中所对应的或所属的对称操作的特征标。以这些特征标的整体为核心所组成的表格称之为点群的特征标表。表 2-8.1 和 2-8.2 分别为 C_{2h} 及 C_{3v} 点群的特征标表的核心部分。从二表可以看出在同一不可约表示中对应于同一类对称操作的特征标都相同。例如在 C_{3v} 点群中 (\hat{C}_3 、 \hat{C}_3^2) 及 ($\hat{\sigma}_v'$ 、 $\hat{\sigma}_v''$ 、 $\hat{\sigma}_v'''$) 各成一类，在其 A_2 不可约表示中这两类中各对称操作的特征标都相同，分别为 1 及 -1。在 E 不可约表示中分别为 -1 及 0。故 C_{3v}

表 2-8.3 C_{3v} 点群的不可约表示的特征标表

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|----------|-----|--------|-------------|-------------------------|-----------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | x | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z | R_z |
| E | 2 | -1 | 0 | (x, y) (R_x, R_y) | $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ |
| I | II | | | III | |
| | | | | | IV |

点群的核心部分可写成如表 2-8.3 所示。为讨论方便可将表从左到右划分成四个区域：

区域 I：最上是以熊夫里 (Schönflies) 符号表示出点群名称；下面为以慕利肯符号表示出各不可约表示，其符号含意是（其中有些已在前面反复讲过）：

(1) 如上所述， A 、 B 代表一维表示， E 代表二维表示； T 代表三维表示（ C_{3v} 群中不存在三维表示）。维数是表示其 M.O. 的简并度。

(2) 对于绕主轴 C_n 转动 $2\pi/n$ 时对称的一维表示用 A 标志，其中对应 C_n 、 C_n^2 、 \dots 、 C_n^{n-1} 诸对称操作的特征标都用 +1 表征，反对称的用 B 标志，对应上述诸对称操作的特征标相间地用 -1 及 1 表征。

(3) A 和 B 的右下标 1 和 2 分别表示它们对于诸 σ_v 对称面是

对称的（相应的特征标用 +1 表达）和反对称的（相应的特征标用 -1 表达），或表示它们对于垂直于主轴 C_n 的 C_2 轴是对称的和反对称的。

(4) 用一撇“'”或两撇“''”附在有关字母的右上角分别表示它们对于 σ_h 是对称的或反对称的（ C_{3v} 群没有 σ_h 对称面，故不必用这些符号）。

(5) 在有反演中心的点群中，右下标 g （来自德语的 gerade 意思是偶数），表示该不可约表示对于反演是对称的， u （来自德语 ungerade 意思是奇数），表示对于反演是反对称的。

区域 II：最上一行是点群的各类对称操作的标记（省去上面的 \wedge 符号），前面的数字表示该类操作的数目。下面各数字则表示各不可约表示中各类操作的特征标。

区域 III、IV 表示各不可约表示的位于中心原子上的基。例如在 C_{3v} 点群中心上 z 或 p_z 、 $x^2 + y^2$ 及 z^2 或 d_z 轨道属于 A_1 不可约表示，属于不可约表示 A_2 的中心原子上的基仅有 R_z （其意义在本教材中不加介绍， R_x 、 R_y 仿此）。中心原子上的 (x, y) 、 (R_x, R_y) 、 $(x^2 - y^2, xy)$ 、 (xz, yz) 或 (p_x, p_y) 、 $(d_{x^2-y^2},$

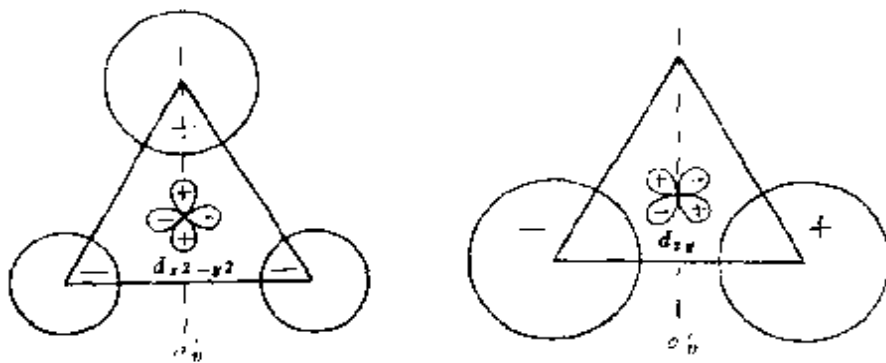


图 2-8.5 在 C_{3v} 点群中，中心原子上的 $d_{x^2-y^2}$ 对 σ_h 是对称的， d_{xz} 则是反对称的，
名与 E_g 及 E_u SALC 对称性相匹配示意图

d_{xy})、 (d_{xz}, d_{yz}) 为各对属于 E (二维表示)的基。要注意这里所表示的基都是位于中心原子上。如该分子没有中心原子就不存在这种基。可用图形表示 C_{3v} 点群中心原子上的 $d_{x^2-y^2}$ 与边缘诸原子上的 E_g SALC 是对称性匹配的,因而属于同一个不可约表示,而中心原子上的 d_{xy} 则与 E_g SALC 对称性相匹配。参看图2-8.5,它们分别对于 σ_h 是对称的或反对称的。其他情况类此(可参看§3-2)。其他各重要点群的各不可约表示的特征标表可参看附录A-6。

4. 如何用特征标表推求 SALC、投影算符的简单用法

如上所述,各分子中心原子上的对称性匹配函数已于特征标表的III区和IV区中指明。现在简述如何推求各等价原子轨道所组合成的各SALC。这实际上是前面所述的特征标及特征标表意义的简单应用。

现以环丙烷 C_3H_6 为例(图2-8.6)说明之。 C_3H_6 的碳骨架为正三角形,属于 D_{3h} 点群,除 C_{3v} 点群的六个三类对称操作外,还有三个其轴垂直于主轴 C_3 的 C_2 轴,一个 σ_h 面,即正三角形平面以及一个象转轴 S_3 (与 C_3 轴共线),和相应的三个 \hat{C}_2 、一个 $\hat{\sigma}_h$ 和两个旋转反映操作 \hat{S}_3 及 \hat{S}_3^2 。共六类12个对称操作,即: E ,

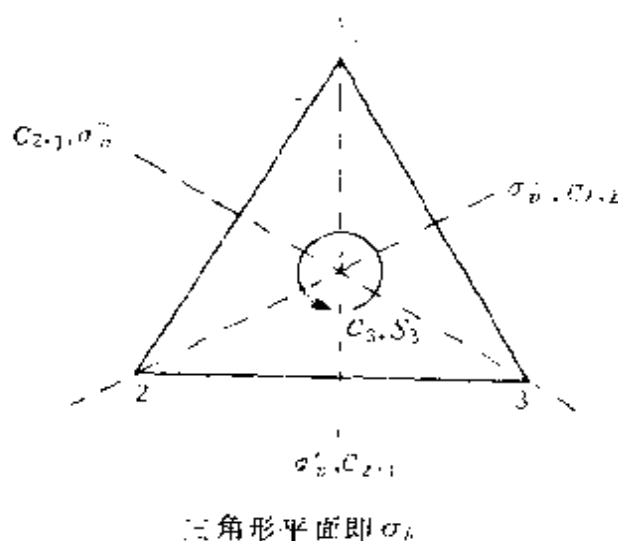


图 2-8.6 属于 D_{3h} 点群的环丙烷碳骨架正三角形以及其诸对称要素图

表 2-8.4 构造 D_{3h} 点群的各SALC

| D_{3h} | \hat{E} | \hat{C}_3 | \hat{C}_3^2 | $\hat{C}_{2,1}$ | $\hat{C}_{2,2}$ | $\hat{C}_{2,3}$ | $\hat{\sigma}_h$ | \hat{S}_6^5 | \hat{S}_6^4 | \hat{S}_6^3 | \hat{S}_6^2 | $\hat{\sigma}_v$ | $\hat{\sigma}_v''$ |
|----------|--------------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|
| 1 | $\phi_{s,1}$ | $\phi_{s,2}$ | $\phi_{s,3}$ | $\phi_{s,1}$ | $\phi_{s,2}$ | $\phi_{s,3}$ | $\phi_{s,1}$ | $\phi_{s,2}$ | $\phi_{s,3}$ | $\phi_{s,1}$ | $\phi_{s,2}$ | $\phi_{s,1}$ | $\phi_{s,2}$ |
| 2 | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ |
| 3 | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $-\phi_{p,1}$ | $-\phi_{p,2}$ | $-\phi_{p,3}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $-\phi_{p,1}$ | $-\phi_{p,2}$ | $-\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ |
| 4 | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,3}$ | $-\phi_{p,1}$ | $-\phi_{p,2}$ | $-\phi_{p,3}$ | $-\phi_{p,1}$ | $-\phi_{p,2}$ | $-\phi_{p,3}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ | $\phi_{p,1}$ | $\phi_{p,2}$ |
| 5 | A_1' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | A_2' | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 7 | E' | 2 | -1 | 0 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | A_1'' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 9 | A_2'' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 10 | E'' | 2 | -1 | 0 | 0 | 0 | -2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

$2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$ 。对初学者来说, 在求各SALC时可列出表2-8.4, 把各对称操作逐个分开, 写出其作用于 ϕ_{s1} (S型)、 ϕ_{p_x} (p_x 型)、 ϕ_{p_y} (p_y 型)、 ϕ_{p_z} (p_z 型)所得新的轨函, 各符号所用右下标1, 2, 3分别表示其所在角顶的位置。负号表示新轨道轴的方向和该位置原轨道相反。再下就是各不可约表示对应于各操作的特征标, 根据2中结论这也就是各有关SALC中上面各新轨函的组合系数。例如由 ϕ_{s1} 可由表2-8.4第1行写出的各对称操作对它作用后所得新轨函以及第五行中所写出的特征标可求得

$$\begin{aligned} \psi_s^{A_1'} = & (1 \times \phi_{s1} + 1 \times \phi_{s2} + 1 \times \phi_{s3}) + (1 \times \phi_{s1} + 1 \times \\ & \phi_{s3} + 1 \times \phi_{s2}) + (1 \times \phi_{s1} + 1 \times \phi_{s2} + 1 \times \phi_{s3}) + \\ & (1 \times \phi_{s1} + 1 \times \phi_{s3} + 1 \times \phi_{s2}) = 4(\phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_{s3}) \end{aligned}$$

或简用

$$\psi_s^{A_1'} = (\phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_{s3})$$

但若欲由第一行及第六行求s轨道的 A_2' SALC可得 $\psi_s^{A_2'} = 0$, 这说明由 ϕ_{s1} 不可能构成 A_2' 不可约表示的SALC。但由第一及第七行可得s轨道的 E_s 型SALC

$$\begin{aligned} \psi_s^{E_s} = & 2 \times \phi_{s1} - 1 \times \phi_{s2} - 1 \times \phi_{s3} + 0 + 0 + 0 + 2 \times \\ & \phi_{s1} - 1 \times \phi_{s2} - 1 \times \phi_{s3} + 0 + 0 + 0 = 2 \times (2\phi_{s1} - \phi_{s2} - \phi_{s3}) \end{aligned}$$

简用

$$\psi_s^{E_s} = 2\phi_{s1} - \phi_{s2} - \phi_{s3}$$

为求 $\psi_s^{E_s}$ 可先用各对称操作作用于 ϕ_{s2} , 再仿上法求得

$$(\psi_s^{E_s})_2 = 2\phi_{s2} - \phi_{s3} - \phi_{s1}$$

这对 σ_v 是对称的。由

$$[\psi_s^{E_s} + 2(\psi_s^{E_s})_2] / 3$$

便可得

$$(\psi_s^{E_s}) = \phi_{s2} - \phi_{s3}$$

故由三个角顶上的s型原子轨函可形成三个SALC

$$\begin{aligned}\psi_s^{A_1} &= \phi_{s1} + \phi_{s2} + \phi_{s3} \\ \psi_s^{E_g} &= 2\phi_{s1} - \phi_{s2} - \phi_{s3} \\ \psi_s^{E_g} &= \phi_{s2} - \phi_{s3}\end{aligned}$$

与此相仿由三个角顶上的 p_r 型原子轨函可形成相仿的三个 SALC

$$\begin{aligned}\psi_{p_r}^{A_1} &= \phi_{p_{r,1}} + \phi_{p_{r,2}} + \phi_{p_{r,3}} \\ \psi_{p_r}^{E_g} &= 2\phi_{p_{r,1}} - \phi_{p_{r,2}} - \phi_{p_{r,3}} \\ \psi_{p_r}^{E_g} &= \phi_{p_{r,2}} - \phi_{p_{r,3}}\end{aligned}$$

由三个角顶上的 p_t 型原子轨函可形成三个 SALC

$$\begin{aligned}\psi_{p_t}^{A_1} &= \phi_{p_{t,1}} + \phi_{p_{t,2}} + \phi_{p_{t,3}} \\ \psi_{p_t}^{E_g} &= 2\phi_{p_{t,1}} - \phi_{p_{t,2}} - \phi_{p_{t,3}} \\ \psi_{p_t}^{E_g} &= \phi_{p_{t,2}} - \phi_{p_{t,3}}\end{aligned}$$

由三个角顶上的 p_z 型原子轨函可形成三个 SALC

$$\begin{aligned}\psi_{p_z}^{A_1} &= \phi_{p_{z,1}} + \phi_{p_{z,2}} + \phi_{p_{z,3}} \\ \psi_{p_z}^{E_g} &= 2\phi_{p_{z,1}} - \phi_{p_{z,2}} - \phi_{p_{z,3}} \\ \psi_{p_z}^{E_g} &= \phi_{p_{z,2}} - \phi_{p_{z,3}}\end{aligned}$$

对于每一个具体的分子轨道，通常都用小写字母在右上角和右下角各标号标志其所属不可约表示，而在前面用阿拉伯数字由小到大表示其轨道能由低到高。例如环丙烷中对成环有贡献的被占分子轨道有

A_1' 不可约表示中 $2a_1', 3a_1'$

E 不可约表示中 $3e's, 3e'u$

A_2'' 不可约表示中 $1a_2''$

$$\begin{aligned}\psi_{2a_1'} &= C_{2s}^{2a_1'} \psi_{2s}^{A_1'} + C_{p_r}^{2a_1'} \psi_{p_r}^{A_1'} + C_{H1s}^{2a_1'} \psi_{H1s}^{A_1'} \\ \psi_{3a_1'} &= C_{2s}^{3a_1'} \psi_{2s}^{A_1'} + C_{p_r}^{3a_1'} \psi_{p_r}^{A_1'} + C_{H1s}^{3a_1'} \psi_{H1s}^{A_1'} \\ \psi_{3e's} &= C_{2s}^{3e's} \psi_{2s}^{E's} + C_{p_r}^{3e's} \psi_{p_r}^{E's} + C_{p_t}^{3e's} \psi_{p_t}^{E's} + C_{H1s}^{3e's} \psi_{H1s}^{E's} \\ \psi_{3e'u} &= C_{2s}^{3e'u} \psi_{2s}^{E'u} + C_{p_r}^{3e'u} \psi_{p_r}^{E'u} + C_{p_t}^{3e'u} \psi_{p_t}^{E'u} + C_{H1s}^{3e'u} \psi_{H1s}^{E'u} \\ \psi_{1a_2''} &= C_{p_z}^{1a_2''} \psi_{p_z}^{A_2''} + C_{H1s}^{1a_2''} \psi_{H1s}^{A_2''}\end{aligned}$$

以上公式中的 $C_{2s}^{2a_1}$ 等为待定系数， $\psi_{H_{1s}}^{A_1}$ 等是由氢的 $1s$ 轨道构成的 SALC，在此暂不作具体讨论。

由图2-8.4(a)可知在 $\psi_{s'}^{A_1}$ 及 $\psi_{p_r'}^{A_1}$ 中三个角顶上共三个 $2s$ 及三个 $2p_r$ 轨道都可互相显著交盖，表现有很强的“离域效应”。由这二个 SALC 为主体的 $2a_1'$ (含 $\psi_{s'}^{A_1}$ 较多) 和 $3a_1'$ (含 $\psi_{p_r'}^{A_1}$ 较多) 上的电子同时受到三个碳原子实的吸引作用，故可表现很强的“收缩效应”，故 $2a_1$ 及 $3a_1$ 都是强成键的三中心分子轨道。这可说明环丙烷的热稳定性及易于合成。但由图2-8.4(b)和(c)可知 $\psi_{s'}^{E_s}$ 、 $\psi_{p_r'}^{E_s}$ 、 $\psi_{s'}^{E_a}$ 和 $\psi_{p_r'}^{E_a}$ 都是反键性质的组合，而由图2-8.4(e)和(f)又可看出 $\psi_{p_r'}^{E_s}$ 和 $\psi_{p_r'}^{E_a}$ 虽属于成键组合，但其成键交盖区在环的外侧，故 $3e_s'$ 及 $3e_a'$ 是一对弱成键的分子轨道，这一方面可说明环丙烷的较显著的亲电活性，另一方面可说明其 C—C 键带有弯键性质。这样，我们便可在§2-1所阐述的共价键本质中主要的二大效应(“离域”及“收缩”效应)基础上运用群论借助于图形的分析，可克服“张力学说”的片面性，得到对三元环体系的性质比较深入全面的认识，有助于广泛存在于自然界及合成物质中这类体系的工业开发和应用(其详细可参看本章主要参考书目[26])。

本节所用构造 SALC 的方法实际上是投影算符的简单用法。关于投影算符的更进一步认识本书不再深入下去。

§ 2-9 前线轨道理论及分子轨道对称性守恒原理的理论基础

前线轨道理论是日本学者福井谦一于1951年提出来的，其基本观点是：在分子进行反应时，最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)起有特别重要的作用。

分子轨道对称性守恒原理是美国学者伍德沃德和霍夫曼在应

用量子化学的观点总结概括了大量有机化学反应的规律性，特别是反应条件的选择性及反应产物的立体化学专一性方面的规律，于1965年提出来的。其中心思想为：如协同反应（即多中心的一步完成的反应）过程中整个体系始终保持有一个或几个对称元素，使其属于一个点群，则可将反应物分子和产物分子的分子轨道按该点群的不可约表示分类。分子轨道对称性守恒原理认为：在反应过程中，当由反应物分子轨道转变成产物的分子轨道时，其对称性始终保持不变，即始终都属于同一个不可约表示。如果反应物基态的分子轨道变成的是产物的基态的分子轨道，那么该反应就是热允许的。（意即温和加热就可进行）。如果变成的是产物的激发态的分子轨道，就是热禁阻的（意即不可能用温和加热的方法促其进行）。如果反应物受光激发后有电子占据的分子轨道（激发态轨道）转变成产物的基态分子轨道，这一过程就是光允许的（意即用适当的光照即可使其进行）。若转变成产物的更高激发态分子轨道，就是光禁阻的（意即无法用光照促进进行。参看[1]p. 267）。

自这两个理论建立以后，在合成化学方面获得广泛的应用，使其得到更多的合理的理论指导，面貌为之一新。因此，福井与霍夫曼荣获1981年诺贝尔化学奖（伍德沃德已于1965年获得诺贝尔化学奖）。

本节主要从§2-2.3 LCAO-MO三原则出发，根据§2-5.2用HMO法对共轭多烯烃大 π -分子轨道的计算结果以及§2-8群表示理论初步就最简单的一类协同反应，共轭多烯烃的环加成反应，例如



等阐明上述二理论的理论基础及实际意义。

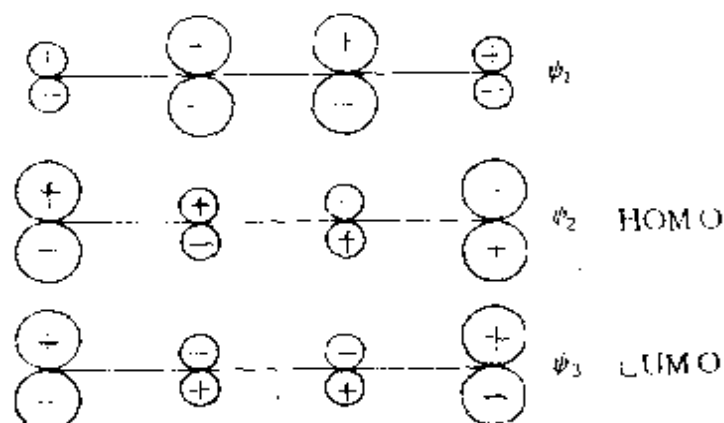


图 2-9.1 丁二烯的HOMO及LUMO

由§2-5.2可知丁二烯的两个被占的分子轨道为如图2-9.1中 ψ_1 及 ψ_2 所示,其中 ψ_2 为HOMO,而LUMO为 ψ_3 。由于HOMO是能量最高的被占轨道,最易受外界因素(例如加热等)的影响而诱发化学反应。这就是前线轨道理论的中心思想。可把上述分子及其HOMO的关键部分,即其两端的相对位相用简图2-9.2中间图表示出来。首先可以注意这分子有一个 σ 对称面及一个 C_2 对称轴。当使两个末端键作同方向旋转——顺旋——时,分子可保持 C_2 对称性,始终属于 C_2 点群。在这点群中HOMO属 A 不可约表示。这种旋转可使端点 p 轨道对称性匹配,诱发环加成反应,生成异侧环丁烯衍生物。最后形成的新的MO仍为 A 不可约表示(如图2-9.2右图所示)。但如作对旋,两端 p 轨道对称性不匹配、不能生成同侧环丁烯衍生物。这时体系始终保持 C_s 对称性,HOMO要始终属于 A'' 不可约表示。但是,如果使价电子激发到LUMO,即 ψ_3 上,由图2-9.1可知其两端 p 轨道的位相为相同。仿照上述可以推知适当的光照应可使对旋成为对称

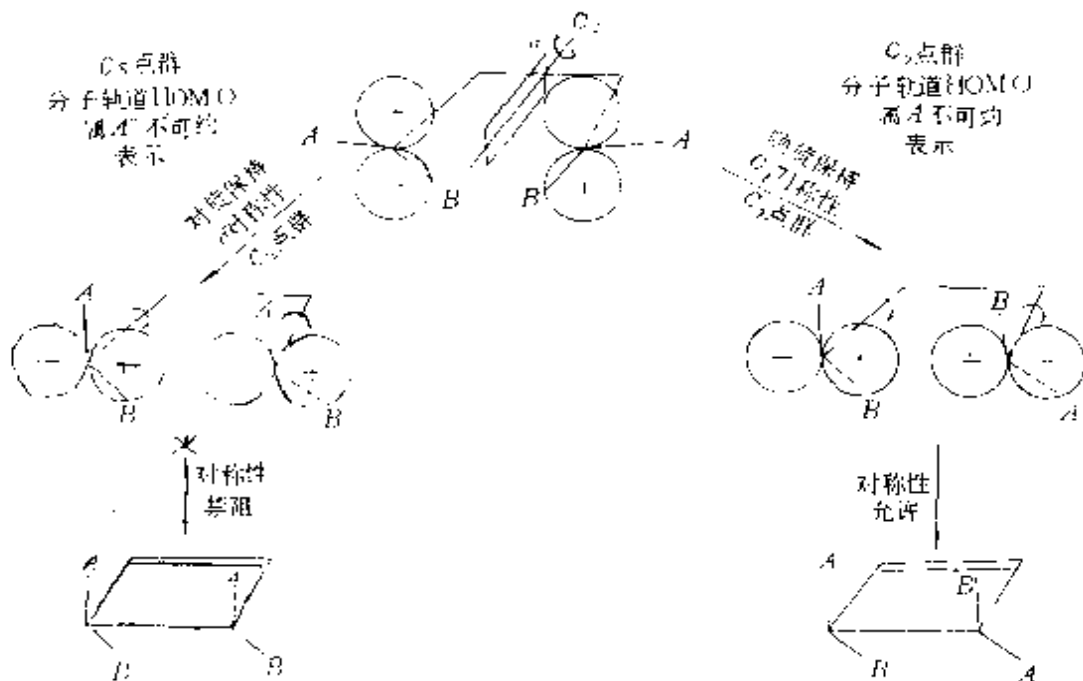


图 2 9.2 丁二烯衍生物电环化反应过程

左：对旋对称性禁阻

右：顺旋对称性允许

性允许的，生成同侧丁二烯衍生物，而顺旋反而成为对称性禁阻的了。

根据 HMO 理论计算所有 π -电子数满足 $4m$ ($m=1, 2, \dots$) 的共轭多烯烃及其衍生物，其 HOMO 两端 p -轨道都是位相相反，其 LUMO 两端 p -轨道则都位相相同。热环化都是顺旋机理，生成异侧异构体，而光环化却是对旋机理，生成同侧异构体。这种在反应条件方面的选择性及反应产物的立体化学专一性已可由大量实验事实证明，都是 HOMO 或 LUMO 在反应过程中必保持其对称性守恒，即所属不可约表示不变，因而或使反应受到禁阻或使其被允许所致。

致于 π 电子总数满足 $4m+2$ 的共轭多烯烃及其衍生物的情况适好与上述相反，但也有大量实验事实支持之。故可得直链共轭多烯电环化反应的规律列于表 2-9.1。

表 2-9.1 直链共轭多烯烃电环化反应的规律

| π 电子数 | 反 应 条 件 | |
|--------|---------|-----|
| | 加 热 | 光 照 |
| $4m$ | 顺 旋 | 对 旋 |
| $4m+2$ | 对 旋 | 顺 旋 |

值得注意的是，协同反应能否发生主要看前线轨道的性质是否符合 LCAO-MO 三条基本原则的要求。取代基的性质则只有间接的影响。故由分子轨道对称性守恒原理推得的结论，例如上述顺旋对旋规律，对任何取代基都合用，纵使分子骨架不再表现 C_2 或 C_s 对称性（或其他对称性），这种规律仍然合用。因此分子轨道对称性守恒原理的结论应用范围很广泛。几乎任何协同反应都可适用。对于复杂反应的基元反应也有其应用的领域。

思考题及习题

1. 何谓变分原理，试加以证明。何谓线性变分法。
2. 分子轨道理论有哪些要点？
3. 定域分子轨道和非定域分子轨道的区别与联系如何？
4. 杂化轨道理论的基本原则是什么？
5. 休克尔近似的基本思想是什么？
6. 分子图怎样得来的？它有什么价值？
7. 以 H_2O 分子为例说明对称元素和对称操作的含义。如何确定分子的所属点群。
8. 如何应用分子对称性判断分子的旋光性和极性？
9. 简述特征标表中各符号的意义。
10. 何谓点群的对称性匹配线性组合，如何利用特征标表加以构造。
11. 若 H_2 的试探变分函数为 $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ ，试利用变分积分公式并根据极值条件

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$$

求出 $\frac{c_2}{c_1} = -\frac{H_{11} - E_s S_{11}}{H_{12} - E_s S_{12}}$ (E_s 是最低能量)

12. 若某波函数的线性组合形式为

$$\psi = c_1 \phi_1 + \left\{ \frac{c_2}{c_1} \right\} \phi_2$$

利用 ψ 的归一化条件试求当 $c_1 = c_2$ 时, c_1 可表示为

$$c_1 = \left[S_{11} + 2S_{12} + S_{22} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

13. 根据表2-3.2所给出 H_2 的键长 (R_e) 数据, 按公式

$$S = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right] e^{-\frac{R}{a_0}}$$

计算出 H_2 分子中两个 $1s$ 原子轨道的重叠积分。

14. 对于极性分子 ab , 如果分子轨道中的一个电子有 90% 的时间在 a 的原子轨道 ϕ_a 上, 10% 的时间在 b 的原子轨道 ϕ_b 上, 求描述该分子轨道波函数的形式 (此处不考虑原子轨道的重叠)。

15. 如果原子 a 以轨道 d_{yz} , 原子 b 以轨道 p_x 沿着 x 轴 (键轴) 相重叠, 试问能否组成有效的分子轨道? 为什么?

16. 指出 O_2 、 O_2^+ 和 O_2^- 的键长、键能大小的顺序, 并说明其理由。

17. 用分子轨道理论讨论 HF 分子结构。

18. 用分子轨道理论估测 N_2^+ 、 F_2^+ 、 N_2^{2+} 、 F_2^{2+} 的稳定性和 H_2 、 O_2^+ 、 N_2 、 CO 的磁性。

19. 用分子轨道法简明讨论 NO 和 O_2^+ 分子的结构。

20. 试求等性 sp 、 sp^3 杂化轨道的波函数形式。

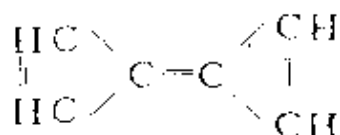
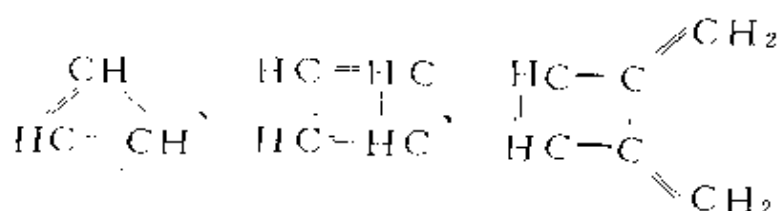
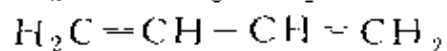
21. 根据 ϕ_s 和 ϕ_{p_x} 原子轨道的正交归一性, 证明两个 sp 杂化轨道互相正交 ($\alpha + \beta = 1$)。

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \sqrt{\alpha} \phi_s + \sqrt{\beta} \phi_{p_x} \\ \phi_2 &= \sqrt{\beta} \phi_s - \sqrt{\alpha} \phi_{p_x} \end{aligned}$$


22. 说明 NH_4^+ 、 BF_4^- 、 BeF_4^{2-} 离子的几何构型和成键情况。

23. 写出 H_2S 、 PCl_3 和 CH_4 分子的定域分子轨道形式。

24. 写出 $H_2C=CH_2$ 、 $H_2C=CH-CH_2$ 、



各分子的休克尔行列式。

25. 写出  和 NO_3 的休克尔行列式。

26. 写出下列分子的大 π 键 Π_n^m :

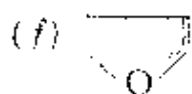
(a) N_2O 、 NO_2^+ 、 N_3^- 、 CO_2

(b) NO_2 、 O_3 、 ClO_2

(c) CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 BF_3

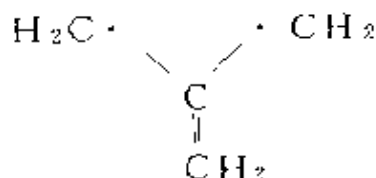
(d) $CH_2=C=O$

(e) $CH_2=CH-O-CH=CH_2$



(g) $CH_2=C=CH_2$

27. (a) 计算等边三角形平面型共轭分子：三次甲基甲烷



的休克尔分子轨道和轨道能，并计算中心碳原子的总键级。

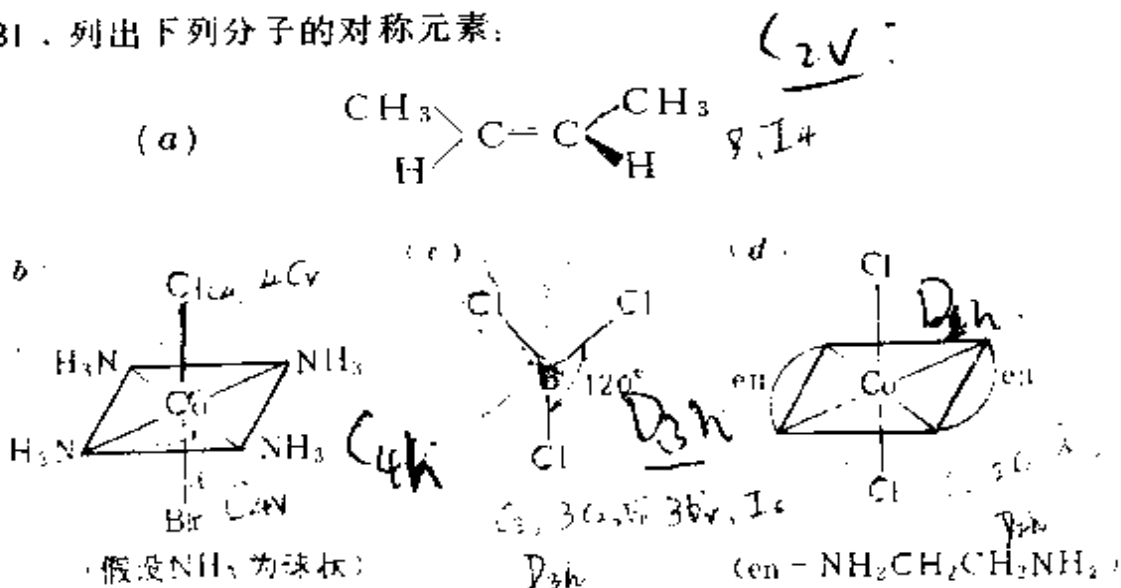
*(b) 计算双自由基 $\dot{\text{H}}\text{C}=\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$ 中心碳原子的总键级，并与三次甲基甲烷中心碳原子的总键级作一比较。

28. 试用HMO法求烯丙基自由基、烯丙基阳离子和烯丙基阴离子基态的 π 电子总能量和离域能。

29. 如果苯环周长为 $6a$ (a 为 $\text{C}-\text{C}$ 键长) π 电子的轨道能量可近似地表示为 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m l^2}$ ，试按一维势箱模型计算苯中 π 电子总能量。

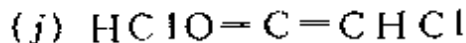
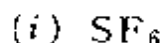
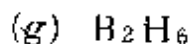
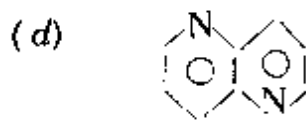
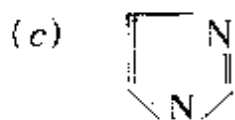
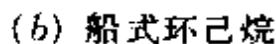
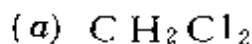
30. 用HMO法求出环丙烯基的 π 轨道和轨道能，并做出环丙烯基正离子的分子图。

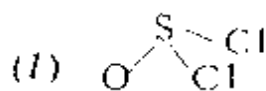
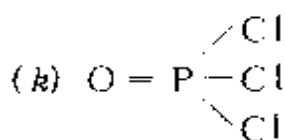
31. 列出下列分子的对称元素：



32. 找出反式丁二烯分子的对称元素和对称操作，并建立其对称操作的乘积表。

33. 确定下列分子所属分子点群：





34. 应用 C_{2v} 群的特征标表, 由每个碳原子的 p_z 轨道构造链式 C_3 体系 π 轨道的 SALC, 并比较轨道能的相对大小。

本章主要参考书目

- [* 1] 徐光宪、王祥云编著,《物质结构》, 第二版, 高等教育出版社, 1987年。
- [* 2] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. physics*, **34** 326 (1962).
- [* 3] 何福成等编,《结构化学》, 人民教育出版社, 1979年。
- [* 4] 谢有畅等编,《结构化学》上册, 人民教育出版社, 1979年。
- [* 5] C. A. 库尔森著, 陆浩等译,《原子价》, 科学出版社, 1966年。
- [* 6] H. 艾林著, 石宝林译,《量子化学》, 科学出版社, 1981年。
- [* 7] Ira N. 赖文著, 宁世光等译,《量子化学》, 人民教育出版社, 1980年。
- [* 8] Martin Karplus and Richard N. Porter, *Atoms & Molecules*, 1970.
- [* 9] John P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 1978.
- [*10] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 1958.
- [* 11] John N. Murrell, *The Chemical Bond*, 1978.
- [* 12] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 1978.
- [13] Walter J. Moore, *Physical Chemistry*, 1972.
- [*14] F. A. 科顿著, 刘万春等译,《群论在化学中的应用》, 科学出版社, 1975年。
- [*15] 奥钦 H. H. 雅费著,《对称性、轨道和光谱》, 科学出版社, 1980年。
- [16] [苏] M. E. 加特金娜著, 朱龙根译,《分子轨道理论基础》, 人民教育出版社, 1978年。
- [17] I. S. Dmitriev, *Symmetry In The World of Molecules*, 1979. (由俄文版译出)

- [*18] *Journal of Chemical Education*, 1977, Vol 54, P. 593.
- [*19] *Journal of Chemical Education*, 1973, Vol 50, P. 115.
- [*20] *Journal of Chemical Education*, 1980, Vol 57, P. 107.
- [21] William N. Lipscomb, *BORON HYDRIDES* 1963 -
- [22] R. B. 伍德沃德, R. 霍夫曼著 王志中等译,《轨道对称性守恒》
科学出版社, 1978年。
- [23] *Chemistry in Britain*, 1975, Vol 11, P. 177
- [24] 唐敖庆等著,《量子化学》, 科学出版社, 1982年
- [25] 潘道熿、高剑南、林海伦、黄明宝、史瓦兹, *Int. J. Quantum Chemistry*, 29 1147 (1986).

第三章 配位场理论和络合物结构

络合物是指由中心过渡金属原子（或离子）及其周围的若干个分子或离子所组成的化合物。中心的过渡金属原子或离子称为络合物的核，在核周围与核相结合的分子或离子称为配位体。

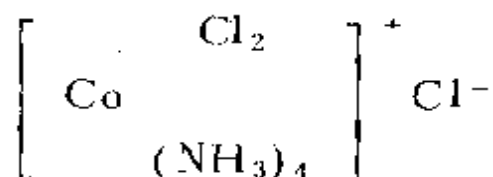
本章讨论的中心是中心离子与配位体之间所形成的化学键的性质。

第一个金属络合物——普鲁士蓝 $KFeFe(CN)_6$ 或 $KCN \cdot Fe(CN)_2 \cdot Fe(CN)_3$ ，是由一个德国柏林的颜料工人戴斯拜许 (Diesbach) 于1704年制得的。但是配位化学的真正开端，是以1799年塔舍特 (Tassart) 发现六氨合钴(II) 氯化物 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ 为标志的。因为 $CoCl_3$ 和 NH_3 都是价饱和的稳定化合物，它们又以何种形式而结合成另一种很稳定的化合物呢？这对当时的化学家来说是一道难题，因此引起了进一步研究的极大兴趣。

1893年26岁的瑞士化学家维尔纳 (Werner) 提出了他的配位学说，认为：

(1) 一些金属的原子价除主价外，还可以有副价，而且元素倾向于既满足它的主价，又要满足它的副价。例如在 $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ 中，钴的主价为三，副价为四，即三个氯离子满足了钴的主价，与氨分子的结合使用了副价。

(2) 络合物分为“内界”和“外界”。内界是由中心离子与周围紧密结合的配体所组成，放在方括号内，不易解离。而外界则放在方括号外，较不稳定，易解离。例如， $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ 的结构式为



(3) 副价也指向空间的确定方向，实际是指出了立体异构概念。这是金属络合物立体化学的基础，很好地解释了某些络合物具有异构体的实验事实。

维尔纳的配位理论解释了大量的实验事实，因而在无机化学界统治了半个世纪。但副价的本性是什么？未能给出确切回答。

二十世纪四十年代以来，由于络合物化学实践的新发展，大大地推动了络合物化学键理论的研究，这主要有以下三个方面。首先，由于原子能、半导体和火箭等尖端技术的发展，要求提供大量的核燃料和高纯度的稀有元素。这种要求大大促进了分离技术和分析方法的现代化，而这些新方法几乎都与络合物的形成有关。其次，现代生物化学和分子生物学的研究，发现生物体中各种类型的分子里几乎都含有以络合物形态存在的金属元素，它们在生物体内起着控制其中化学过程的作用。第三，在催化反应与动力学的研究中也发现了络合物的重要作用。

广泛的络合物化学实践，为络合物中化学键理论的发展提供了丰富的“营养”，而量子化学对于化学键本性研究则为之准备了良好的理论背景。于是，在此理论与实践密切相结合的基础上提出了各种解释中心离子和配位体之间化学键本性的理论，主要是三大理论：

(1) 价键理论 (VBT)

(2) 晶体场理论 (CFT)

(3) 分子轨道理论 (MOT)

在讨论络合物的化学键理论之前，先介绍配键的概念。这是1919年英国化学家西奇威克 (N. V. Sidgwick) 根据美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 等人提出的原子价理论，将共用电子对的概念推广到络合物中而提出来的。他认为共用的两个电子可以来自同一原子。具体来说，在络合物中最常存在的就是配位体L的特点是至少有一对孤对电子，而中心离子M的特点是含

有空的价原子轨道，M与L结合的方式是配位体L提供孤对电子与M共享，形成配键 $L \rightarrow M$ 。

络合物的价键理论是三十年代初泡令（L. Pauling）提出来的。他认为：络合物中中心离子（或原子）与配位体之间的化学键，可以分为电价配键和共价配键两种，相应的络合物叫电价络合物和共价络合物。价键理论已在无机化学中介绍，本书中不再重复。

§ 3-1 晶体场理论

晶体场理论（CFT）是1923~1935年由贝特（H. Bethe）和范弗莱克（J. H. Van Vleck）提出来的。

晶体场理论的基本观点是：认为络合物中中心原子和配位体之间的相互作用，主要来源于类似离子晶体中正负离子间的静电作用，所以叫晶体场理论。

1. d 轨道能级的分裂

在自由的过渡金属离子（或原子）中，五个 d 轨道能级是简并的，讨论晶体场理论，必须对 d 轨道的空间取向有一个清晰的图象，如图3-1.1所示。正因为过渡元素离子价电子层五个 d 轨道的空间取向不同，所以在具有不同对称性的配位体静电场的作用下，将受到不同的影响，因而产生 d 轨道的能级分裂，即自由过渡金属离子的五个 d 轨道能级本来是相同的，在配位体影响下变为不同的了。这也称配位场效应。 d 轨道能级的分裂的情况，显然依赖于配位体静电场的对称性。

(1) 正八面体场 自由金属离子在晶体场中所受的作用，可定性分成球对称部分和场对称部分，前者对所有的 d 轨道有相同的作用，使其能级上升为 E_s ，后者使 d 轨道发生分裂。

在八面体络合物中，过渡金属离子位于八面体的中心，六个配

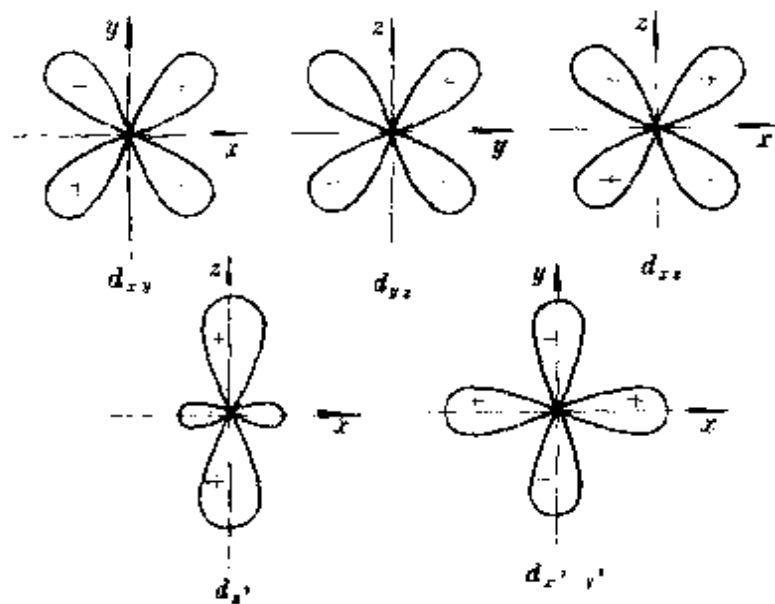


图 3-1.1 d 原子轨道的角度分布

位体分别沿着三个坐标轴正负两个方向 ($\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$) 接近中央离子。如图3-1.2所示, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的电子云极大值方向正好与配位体迎头相碰, 因而受到较大的排斥, 使轨道能量升高较多, 比 E_s 大。而其余三个 d 轨道 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 的电子云极大值方向正好插在配位体之间, 受到的排斥作用较小, 使轨道能量升高

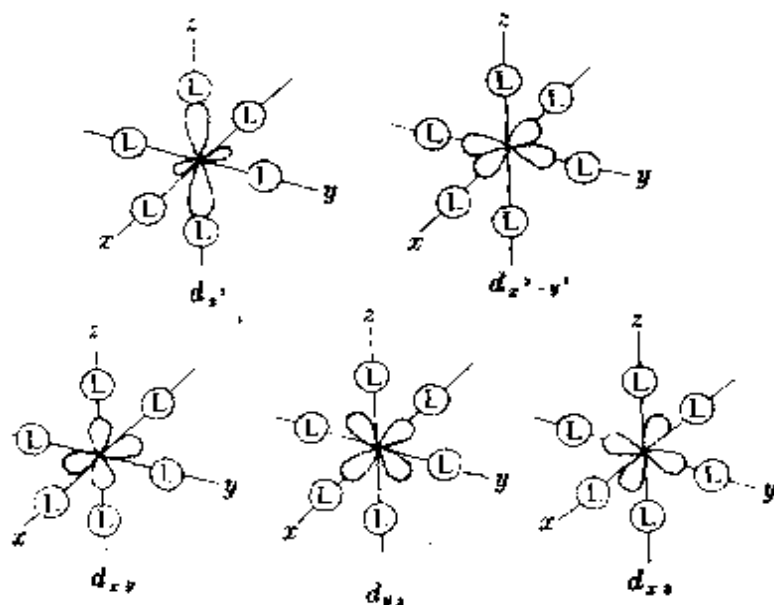


图 3-1.2 八面体络合物中的 d 轨道和配位体

较少，比 E_s 小。总之，在八面体络合物中，由于配位体的静电场作用，使中心离子的 d 轨道分裂成两组，一组能量较高，包含 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道，它们属于 O_h 点群中的 E_g 不可约表示，参看附录 A-6 中 O_h 点群特征标表，故称之为 e_g 轨道；另一组能量较低，包括 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 三轨道，它们属于 O_h 点群中的 T_{2g} 不可约表示，故称之为 t_{2g} 轨道。图 3-1.3 表示在八面体场中 d 轨道的这种分裂的情况。

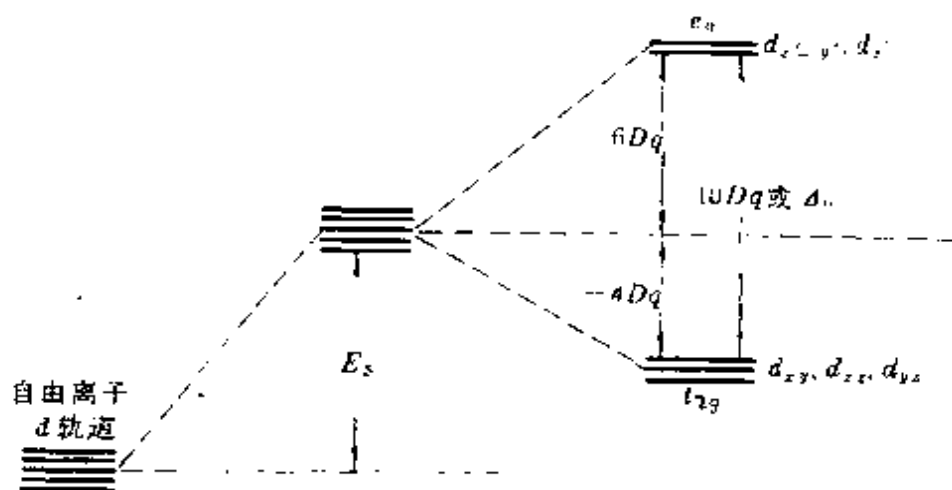


图 3-1.3 在 O_h 场中 d 轨道能级的分裂

在八面体络合物中， e_g 和 t_{2g} 轨道的能级差记为 Δ_0 （或 $10 D_q$ ），称为分裂能。量子力学原理指出，不管晶体场的对称性如何，受到微扰的 d 轨道的平均能量是不变的，场的球形对称部分的能级为 E_s 能级，分裂后，五个 d 轨道的总能量应与此能级的能量相等。即选取这种 E_s 能级作为计算能量的零点，由

$$\begin{cases} E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10 D_q \\ 2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0 \end{cases}$$

解之可得

$$\begin{cases} E_{e_g} = 6Dq \text{ (或 } 0.6\Delta_0) \\ E_{t_{2g}} = -4Dq \text{ (或 } -0.4\Delta_0) \end{cases}$$

可见，在八面体场中， d 轨道分裂的结果是：与 E_s 能级相比较， e_g 轨道能量上升了 $6Dq$ ，而 t_{2g} 轨道能量下降了 $4Dq$ 。

(2) 正四面体场 立方体的中心是金属离子，八个角上每隔一个角上放一个配位体，即可得到正四面体型的络合物。现将四面体络合物中， $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 两个轨道与配位体的相对位置画在图3-1.4中。由图中可见， d_{xy} 轨道的极大值是指向立方体四个边

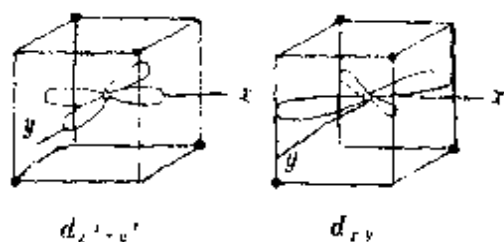


图 3-1.4 正四面体中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道

线的中点， d_{yz} 和 d_{xz} 轨道也与此类似。而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值部分则是指向立方体的面心， d_{z^2} 轨道也与此类似，所以前者离配位体较近，而后者则离配位体较远。因此，当四个配位体向中央离子移动的过程中， d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 轨道中的电子受到较大的排斥，使能级上升较多致高于 E_s ；而 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道中的电子则受到较小的排斥，使能级上升较少而低于 E_s 能级。故在四面体配位体场作用下，五个简并 d 轨道的能级产生了和八面体场相反的分裂：一组是能量较高的 t_2 轨道，它包含了 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 三个轨道；另一组是能量较低的 e 轨道，它包含了 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 二个轨道（因为正四面体无对称中心，故不含脚标 g ），如图3-1.5所示（参看附录A-6中 T_d 点群特征标表）。

在正八面体络合物中有六个配位体的电场作用使 d 能级分裂，而在四面体络合物中只有四个配位体的电场作用，故正八面体场的分裂能大于正四面体场的分裂能。此外由图 3-1.4可见，在四

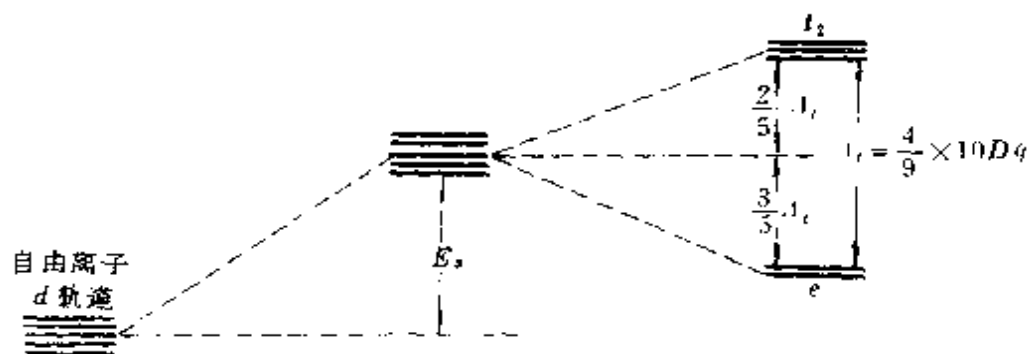


图 3-1.5 在 T_d 场中 d 轨道能级的分裂

面体场中，不管是 e 轨道还是 t_2 轨道都没有直接指向配位体，而在八面体场中， e_g 轨道是直接指向配位体的，因此可以预想到它们受到配位体的排斥作用不如八面体场中强烈。计算表明，在配位体相同以及它与中央离子的距离相同的条件下，正四面体场中 d 轨道能级分裂所产生的能级差只有八面体场的 $\frac{4}{9}$ 倍，即四面体场的分裂能 Δ_t 为

$$E_{t_2} - E_e = \frac{4}{9} \times 10 Dq = \Delta_t$$

与八面体场类似，则有

$$\begin{cases} E_{t_2} - E_e = \Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0 \\ 3 E_{t_2} + 2 E_e = 0 \end{cases}$$

解之，可得

$$\begin{cases} E_{t_2} = +1.78 Dq = \frac{2}{5} \Delta_t \\ E_e = -2.67 Dq = -\frac{3}{5} \Delta_t \end{cases}$$

可见，在四面体场中， d 轨道分裂的结果是：相对于 E_s 能级而言

t_2 轨道能量上升了 $1.78Dq$ ，而 e 轨道能量下降了 $2.67Dq$ 。

(3) 平面正方形场 在平面正方形的四配位络合物中，四个配位体沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向与中央离子接近，如图3-1.6所示。

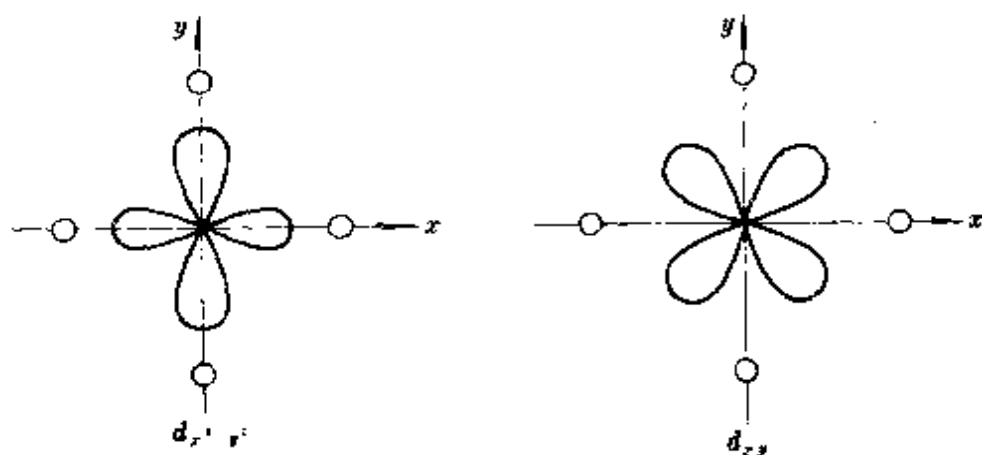


图 3-1.6 平面正方形场中的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道

由图可见， $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值部分直指配位体，因此能级最高，高于 E_s 能级； d_{xy} 轨道的极大值部分虽然是指向配位体之间，但由于 d_{xy} 轨道也在 xy 平面上，所以也要受到较大的排斥，故能级也高于 E_s 能级； d_z^2 轨道的能级较低，低于 E_s 能级； d_{yz}

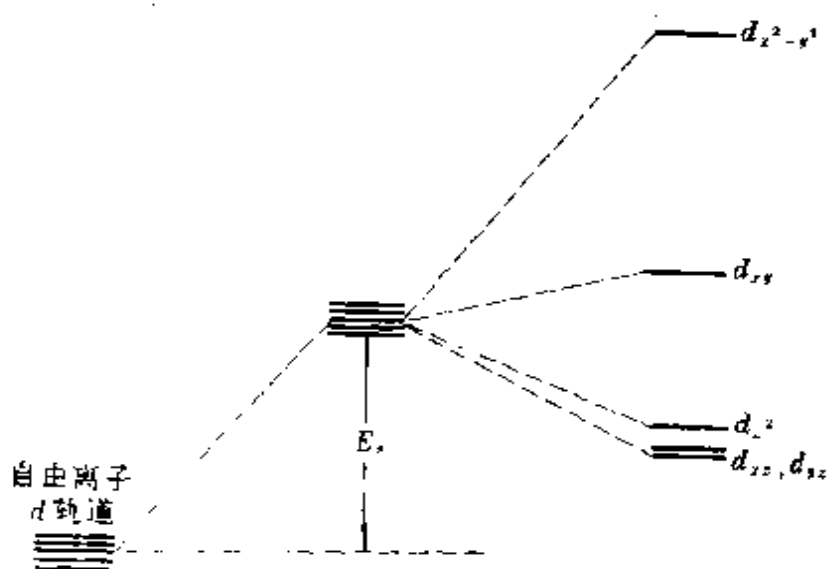


图 3-1.7 在 D_{4h} 场中 d 轨道能级的分裂

和 d_{xz} 轨道受到的排斥情况相同,是简并的,能级最低。故在平面正方形络合物中, d 轨道能级分裂成四组,如图3-1.7所示。这种络合物属于 D_{4h} 点群,这四组能级依次为 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 、 $b_{2g}(d_{xy})$ 、 $a_{1g}(d_{z^2})$ 及 $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ (参看附录A-6中 D_{4h} 点群特征标表)。

现将八面体、四面体和正方形配位场中 d 轨道能级分裂的情况,统一画在图3-1.8中,以利比较,其中八面体场的情况是最重要的。

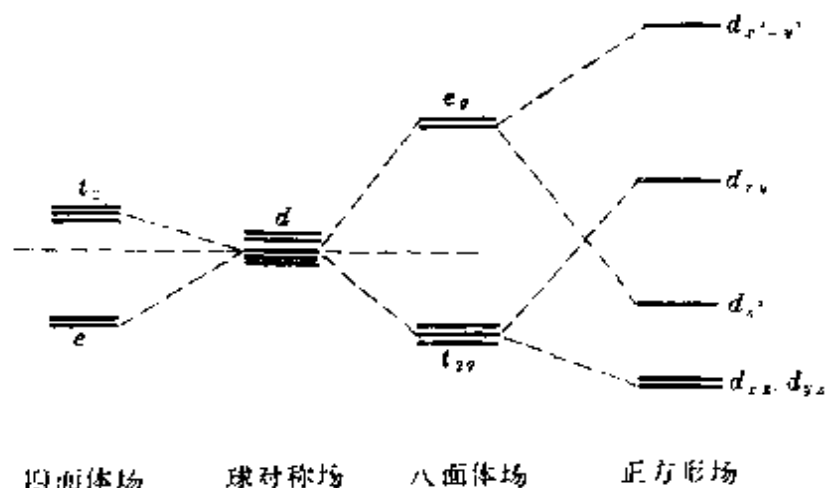


图 3-1.8 d 轨道在配位体场中的能级分裂

表 3-1.1 在各种对称性的晶体场中 d 轨道的能级 (单位 Dq)^①

| 配位数 | 结 构 | d_{z^2} | $d_{x^2-y^2}$ | d_{xy} | d_{xz} | d_{yz} |
|-----|---------------------|-----------|---------------|----------|----------|----------|
| 1 | 直线形 | 5.14 | -3.14 | -3.14 | 0.57 | 0.57 |
| 2 | 直线形 | 10.28 | -6.28 | -6.28 | 1.14 | 1.14 |
| 3 | 三角形 | -3.21 | 5.46 | 5.46 | -3.86 | -3.86 |
| 4 | 四面体 | -2.67 | -2.67 | 1.78 | 1.78 | 1.78 |
| 4 | 平面正方形 | -4.28 | 12.28 | 2.28 | -5.14 | -5.14 |
| 5 | 三角双锥 | 7.07 | -0.82 | -0.82 | -2.72 | -2.72 |
| 5 | 四方锥 | 0.86 | 9.14 | -0.86 | -4.37 | -4.57 |
| 6 | 八面体 | 6.00 | 6.00 | -4.00 | -4.00 | -4.00 |
| 6 | 三角棱柱 | 0.96 | -5.84 | -5.84 | 5.36 | 5.36 |
| 7 | 五角双锥 | 1.93 | 2.82 | 2.82 | -5.28 | -5.28 |
| 8 | 立方体 | -3.34 | -3.34 | 3.56 | 3.56 | 3.56 |
| 8 | 四方反棱柱 | 3.34 | -0.89 | -0.89 | 3.56 | 3.56 |
| 9 | ReH ₉ 构型 | -2.25 | -0.38 | -0.38 | 1.51 | 1.51 |
| 12 | 二十面体 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

① Dq 是由中心离子与配位体相互作用的情况所决定,故在不同络合物中 Dq 的值是不一样的。

按照类似的方法，可以求出在其他各种对称性场中 d 轨道能级分裂的相对数值，现列在表3-1.1及表3-1.2中。由表中可见，当配位体场的对称性降低时，则 d 轨道分裂的组数增加。

表 3-1.2 d 轨道在各种对称性场中的分裂

| 配位场类型 | 所属对称点群 | 特征对称操作 | d 轨道的分裂情况 |
|-------|----------------|----------------------|--|
| 直线 | $D_{\infty h}$ | \hat{C}_{∞}^z | $\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \quad d_{xz} \\ d_{x^2-y^2}, \quad \left\{ \begin{array}{l} d_{yz} \\ dz^2 \end{array} \right. \end{array} \right.$ |
| 三角形 | D_{3h} | \hat{C}_3^z | |
| 三角双锥 | D_{3h} | \hat{C}_3^z | |
| 五角双锥 | D_{5h} | \hat{C}_5^z | |
| 正方形 | D_{4h} | \hat{C}_4^z | |
| 四角锥 | D_{4v} | \hat{C}_4^z | $\left\{ \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, dz^2 \end{array} \right. \quad *$ |
| 正八面体 | O_h | $\hat{C}_4^{xy^2}$ | $\left\{ \begin{array}{l} d_{xy} \\ d_{yz}, \\ d_{xz} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} d_{x^2-y^2} \\ dz^2 \end{array} \right.$ |
| 正四面体 | T_d | $\hat{C}_3^{xy^2}$ | |

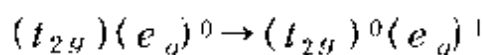
2. d 轨道中电子的排布——高自旋态和低自旋态

在自由的过渡金属离子中，五个 d 轨道是简并的，所以电子在 d 轨道中的排布，根据洪特规则，要尽可能分占不同的轨道，并且自旋平行，最后只能得到一种使体系能量最低的排布方式。现在， d 轨道能级发生了分裂，这时电子在 d 轨道中的排布，将与分裂能和成对能的相对大小有关。

(1) 分裂能 Δ 和成对能 P 根据 §3-1.1 一个电子由低能的 d 轨道进入高能的 d 轨道所需要的能量叫分裂能，并以 Δ 表示。如在八面体络合物中，当电子由 t_{2g} 轨道跃迁到 e_g 轨道时所需要的

能量，即能级差 $E_{e_g} - E_{t_{2g}}$ 就是八面体场的分裂能 Δ_0 。

分裂能 Δ 的大小可从理论上予以近似计算，但通常可借助光谱实验推算得到。如 Ti^{3+} 且有 d^1 电子组态，在八面体络合物 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 中，这个 d 电子应在三重简并的 t_{2g} 轨道上，当它吸收光子时将发生如下的 $d-d$ 跃迁：



该跃迁发生的最大吸收在 20300 cm^{-1} 处，这就是这个络合物中的 Δ 值。由于过渡金属离子中低能 d 轨道上的电子，跃迁到高能 d 轨道上时，产生的吸收光谱常常在可见区，因此其络合物的 Δ 值，也可借助紫外可见光谱实验推算得到。现将从光谱实验中测得的某些八面体络合物和四面体络合物的分裂能 (Δ_o 和 Δ_t) 值，分别列在表 3-1.3 和表 3-1.4 中。

表 3-1.3 某些八面体络合物的 Δ_o 值 (波数 cm^{-1} 为单位)

| 构型 | 中央离子 | 配位体 | | | | |
|--------|-----------|-------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | | 6Br | 6Cl ⁻ | 6H ₂ O | 6NH ₃ | 6CN ⁻ |
| $3d^1$ | Ti^{3+} | — | — | 20300 | — | — |
| $3d^2$ | V^{3+} | — | — | 17700 | — | — |
| $3d^3$ | V^{2+} | — | — | 12600 | — | — |
| | Cr^{3+} | — | 13600 | 17400 | 21600 | 26300 |
| $4d^3$ | Mo^{3+} | — | 19200 | — | — | — |
| $3d^4$ | Cr^{2+} | — | — | 13900 | — | — |
| | Mn^{3+} | — | — | 21000 | — | — |
| $3d^5$ | Mn^{2+} | — | — | 7800 | — | — |
| | Fe^{3+} | — | — | 13700 | — | — |
| $3d^6$ | Fe^{2+} | — | — | 10400 | — | 33000 |
| | Co^{3+} | — | — | 18600 | 23000 | 34000 |
| $4d^6$ | Rh^{3+} | 18900 | 20300 | 27000 | 33900 | — |
| $5d^6$ | Ir^{3+} | 23100 | 24900 | — | — | — |
| | Pt^{4+} | 24000 | 29000 | — | — | — |
| $3d^7$ | Co^{2+} | — | — | 9300 | 10100 | — |
| $3d^8$ | Ni^{2+} | 7000 | 7300 | 8500 | 10800 | — |
| $3d^9$ | Cu^{2+} | — | — | 12600 | 15100 | — |

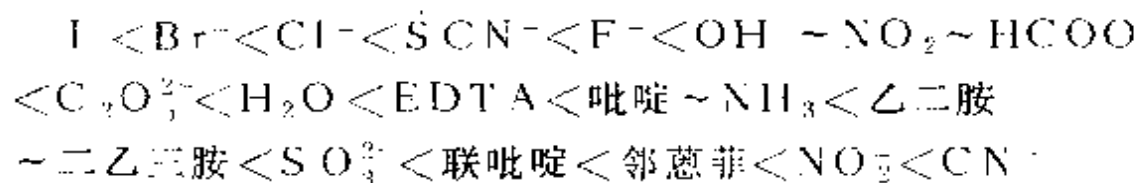
表 3-1.4 某些四面体络合物的 Δ_t 值
(eV 为单位, 括号内数字以 cm^{-1} 为单位)

| | 4Cl ⁻ | 4Br ⁻ | 4O ²⁻ | 4S ²⁻ |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ti ³⁺ | 0.108(871) | 0.094(758) | | |
| V ³⁺ | 0.112(903) | | | |
| V ²⁺ | 0.609(4911) | | | |
| Cr ³⁺ | | | 0.322(2597) | |
| Mn ²⁺ | | | 0.322(2597) | |
| Mn ⁶⁺ | | | 0.236(1903) | |
| Mn ³⁺ | | | 0.183(1476) | |
| Mn ²⁺ | 0.045(363) | | | |
| Fe ³⁺ | 0.062(500) | | | |
| Fe ²⁺ | 0.050(403) | | | |
| Co ²⁺ | 0.046(371) | 0.038(306) | 0.407(3280) | 0.040(323) |
| Ni ²⁺ | 0.043(347) | | | |

由表3-1.3中的数据来看, 大多数的 Δ_{t_0} 值在 $10000 \text{ cm}^{-1} < \Delta_{t_0} < 30000 \text{ cm}^{-1}$ 之间。由于 $1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$, 所以 Δ_{t_0} 值在 $1 \sim 4 \text{ eV}$ 范围内。相应四面体络合物中的 Δ_t 值, 显然比 Δ_{t_0} 小得多。

Δ_t 值的大小既与配位体有关, 也与中心离子有关。总结大量的光谱实验数据和理论研究的结果, 得到下列经验规律:

① 当中心离子固定时, Δ_t 值随配位体而改变, 大致次序为:



由于 Δ_t 值通常从光谱确定, 故称这个顺序为光谱化学序列, 即配位场强度的顺序。这个次序几乎和中心离子无关。

② 当配位体固定时, Δ_t 值随中心离子而改变。中心离子的电荷愈高时, Δ_t 值也愈大。表3-1.5为第一过渡金属水合离子的 Δ_t 值。从表中的数值可以看出, 当金属离子的电荷由 $2+$ 变成 $3+$

表 3-1.5 第一系列过渡金属水合离子的 Δ 值 (单位 cm^{-1})^①

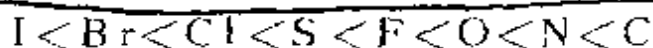
| | Ti ³⁺ | V ³⁺ | V ²⁺ | Cr ³⁺ | Cr ²⁺ | Mn ³⁺ | Mn ²⁺ |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 八面体 | 20300 | 18000 | 11800 (12600) | 17600 (17400) | 14000 (13900) | 21000 | 7500 (7800) |
| 四面体 | 9000 | 8400 | 5200 | 7800 | 6200 | 9300 | 3300 |
| | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Co ³⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ |
| 八面体 | 14000 (13700) | 10000 (10400) | (18600) | 10000 (9300) | 8600 (8500) | 13000 (12600) | 0 |
| 四面体 | 6200 | 4400 | 7800 | 4400 | 3800 | 5800 | 0 |

① 括号内数字同表3-1.3

时, Δ 值相应增加。这是由于随着金属离子电荷的增加, 其对配位体的静电场加强且使配位体更靠近金属离子, 从而对 d 轨道产生了较大的影响。

过渡元素三价离子水溶液的吸收范围, 往往比二价离子水溶液的偏向短波方向, 以更多部分位于可见光范围。如相同浓度三价铁水溶液的颜色比二价铁的要深且偏红, 这就是 Δ 值增大的原故。另外, 含 d 电子轨道壳层的主量子数愈大, Δ 值也愈大。当周期数增大时, 同族同价的第二系列过渡金属离子比第一系列的 Δ 值增大约 40~50%, 而第三系列比第二系列又增大约 20~25%。

③ Δ 值随电子给予体的原子半径的减小而增大, 如



上述三条经验规律都可由表3-1.3中列出的实验数据得到证实。

总之, Δ 值可以近似地写成两因子的乘积, 一因子是配位体的贡献, 另一因子是中心离子的贡献。姜根逊(Jorgensen)曾提出八面体络合物的 Δ_0 近似计算公式:

$$\Delta_0 = f_{\text{配体}} \times \rho_{\text{离子}} \quad (3-1.18)$$

式中, $f_{\text{配体}}$ 是与配位体有关的因子, 以 $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1.00$ 为标准, $g_{\text{离子}}$ 是与金属离子有关的因子。一些配位体和金属离子的 f 和 g 值列于表3-1.6和表3-1.7中。

表 3-1.6 各种配位体的 f 值

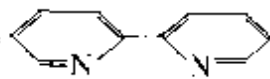
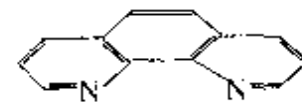
| | | | |
|--|------|---|------|
| Br^- | 0.72 | 对- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ | 1.15 |
| SCN^- | 0.73 | NC^- | 1.15 |
| Cl^- | 0.78 | CH_3NH_2 | 1.17 |
| $\text{dsep}^- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}^-$ | 0.8 | $\text{gly}^- = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ | 1.18 |
| N_3^- | 0.83 | CH_3CN | 1.22 |
| $\text{dtp} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$ | 0.83 | $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | 1.23 |
| I^- | 0.9 | NH_3 | 1.25 |
| $\text{dte}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$ | 0.90 | $\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | 1.28 |
| $\text{dmsO} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ | 0.91 | $\text{dien} = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ | 1.29 |
| $\text{urea} = (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ | 0.92 | NH_2OH | 1.30 |
| CH_3COOH | 0.94 | $\text{dipy} =$  | 1.33 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 0.97 | $\text{phen} =$  | 1.34 |
| $\text{dmf} = (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ | 0.98 | CN | 1.7 |
| $\text{ox}^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | 0.99 | | |
| H_2O | 1.00 | | |
| NCS^- | 1.02 | | |

表 3-1.7 一些金属离子的 g 值 (单位 $\text{kk} = 1000\text{cm}^{-1}$)

| | | | | | |
|--------|------------------|------|--------|------------------|------|
| $3d^5$ | Mn(II) | 8.0 | $4d^5$ | Ru(II) | 20 |
| $3d^8$ | Ni(II) | 8.7 | $3d^3$ | Mn(IV) | 23 |
| $3d^7$ | Co(II) | 9 | $4d^3$ | Mo(III) | 24.6 |
| $3d^3$ | V(II) | 12.0 | $4d^6$ | Rb(III) | 27.0 |
| $3d^5$ | Fe(III) | 14.0 | $4d^3$ | Tc(IV) | 30 |
| $3d^3$ | Cr(III) | 17.4 | $5d^6$ | Ir(III) | 32 |
| $3d^6$ | Co(III) | 18.2 | $5d^5$ | Pt(IV) | 36 |

利用这些表可近似地计算出一些络合物的 Δ 值。例如, 在 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中, 对于六个氰根离子 $f = 1.7$, 对于 Co^{3+} 则有 $g = 18200\text{cm}^{-1}$, 因此 $\Delta = 1.7 \times 18200 = 30940\text{cm}^{-1}$ 。与表3-1.3中实验值 34000cm^{-1} 大体上符合。通过这些 Δ 值, 可以定性地讨论络合物的电子光谱和其他性质。表3-1.6中配位体的 f 值, 也可作为光谱化学序列的依据, 并可估计配位场的相对强度。

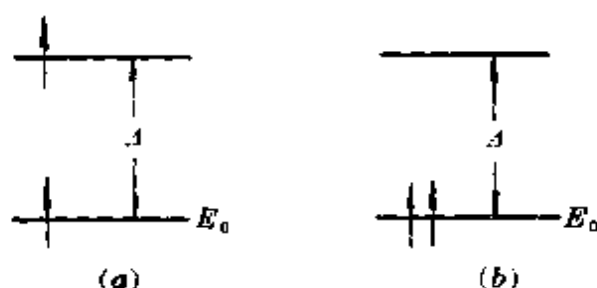
如果迫使本来是自旋平行分占两个轨道的电子挤到同一轨道上去，则必会使能量升高，这增高的能量称之为电子的成对能，并用 P 来表示。

成对能 P 是由两部分组成的，一是克服迫使两个电子占据同一轨道所需要的能量，即库仑作用部分，二是更重要的交换能 (exchange energy) 的损失。交换能即 §1-9 (1-9.17) 式中的交换积

积分 $K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ 的总和 $\sum_{i < j} \sum_{i < j} K_{ij}^{\uparrow\uparrow}$ ，根据 §1-9 的讨论，交换能是随着原

子中自旋平行的未成对电子数的增加而增大的，交换能越大，原子也就越稳定。交换能对于自旋平行电子数的这种依赖性决定多电子原子基态的洪特规则的基础。

电子在 d 轨道中的排布情况是与 A 和 P 的相对大小有关的。例如，对于一个有两个轨道的体系，其中有两个电子，即 d^2 组态，这时有两种排布方式如下



其能量分别为 $E_a = E_0 + (E_0 + A) = 2E_0 + A$

$$E_b = E_0 + (E_0 + P) = 2E_0 + P$$

可见，若 $A < P$ ，则状态 (a) 稳定，即弱场时高自旋排布稳定；若 $A > P$ ，则状态 (b) 稳定，即强场时低自旋态排布稳定，对 d^n 组态也可类似地得到同样结果。这个结论得到了对络合物磁性测定的证实，现列在表 3-1.8 中。

(2) 八面体络合物中 在八面体络合物中，中心离子的 d 轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 两组，能级差为 Δ_0 。这时， d 轨道中电子的排布

要受到 Δ_0 和 P 两个因素的影响。

表 3-1.8 某些八面体络合物的自旋状态

| 组态 | 离子 | $\frac{P}{\text{cm}^{-1}}$ | 配位体 | $\frac{\Delta}{\text{cm}^{-1}}$ | 自旋状态 | |
|-------|------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|------|-----|
| | | | | | 推测的 | 观测的 |
| d^1 | Cr^{2+} | 23500 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 13900 | 高 | 高 |
| | Mn^{3+} | 28000 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 21000 | 高 | 高 |
| d^5 | Mn^{2+} | 25500 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 7800 | 高 | 高 |
| | Fe^{3+} | 30000 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 13700 | 高 | 高 |
| d^6 | Fe^{2+} | 17000 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 10400 | 高 | 高 |
| | | | 6CN^- | 33000 | 低 | 低 |
| | Co^{3+} | 21000 | 6F^- | 13000 | 高 | 高 |
| | | | 6NH_3 | 23000 | 低 | 低 |
| d^7 | Co^{2+} | 22500 | $6\text{H}_2\text{O}$ | 9300 | 高 | 高 |

当 $\Delta_0 > P$ 时, 即强场的情况下, 电子将尽可能占据低能的 t_{2g} 轨道, 具体排布如图3-1.9所示。

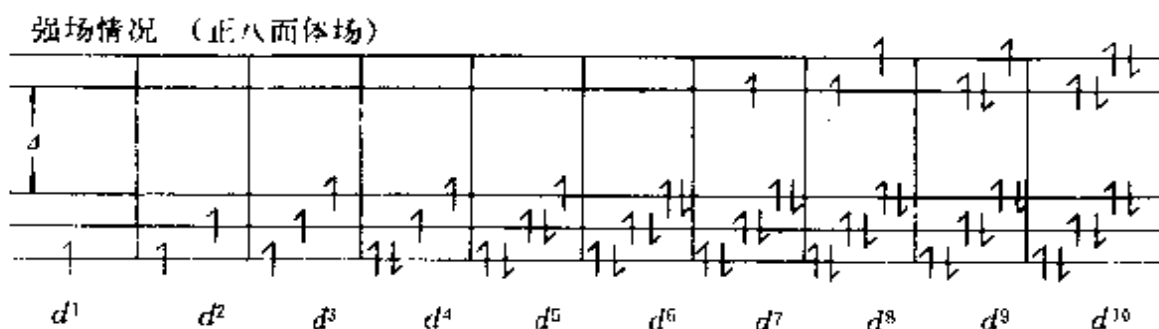


图 3-1.9 强场作用下 d 电子的排布方式

当 $\Delta_0 < P$ 时, 即弱场的情况下, 电子将尽可能分占五个 d 轨道, 具体排布如图3-1.10所示。

由图3-1.9及图3-1.10所示两种排列方式中可以看到, 不管是在强场还是弱场的情况下, d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 和 d^{10} 的排布

弱场情况 (正八面体场)

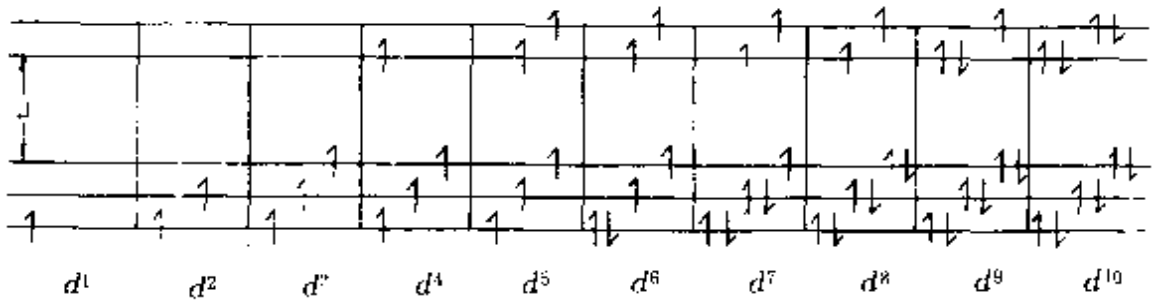


图 3-1.10 弱场作用下 d 电子的排布方式

方式都是一样的, 未成对电子数相同, 磁性变化不大, 没有高自旋态和低自旋态之分, 即只有一种稳定的电子排布方式。而 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 的情况则不然, 当 $\Delta_0 > P$ 时, 它们是采取低自旋态的排布方式较稳定; 当 $\Delta_0 < P$ 时, 它们是采取高自旋态的排布方式较稳定。故 d 轨道中电子的排布方式是: 强场低自旋态, 弱场高自旋态。

例如, 在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中配位场较强, $\Delta_0 (23000 \text{ cm}^{-1}) > P (21000 \text{ cm}^{-1})$, 所以是低自旋络合物; 而在 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 中配位场较弱, $\Delta_0 (13000 \text{ cm}^{-1}) < P (21000 \text{ cm}^{-1})$, 所以是高自旋络合物。这些络合物中 d 电子的排布情况如图 3-1.11 所示。

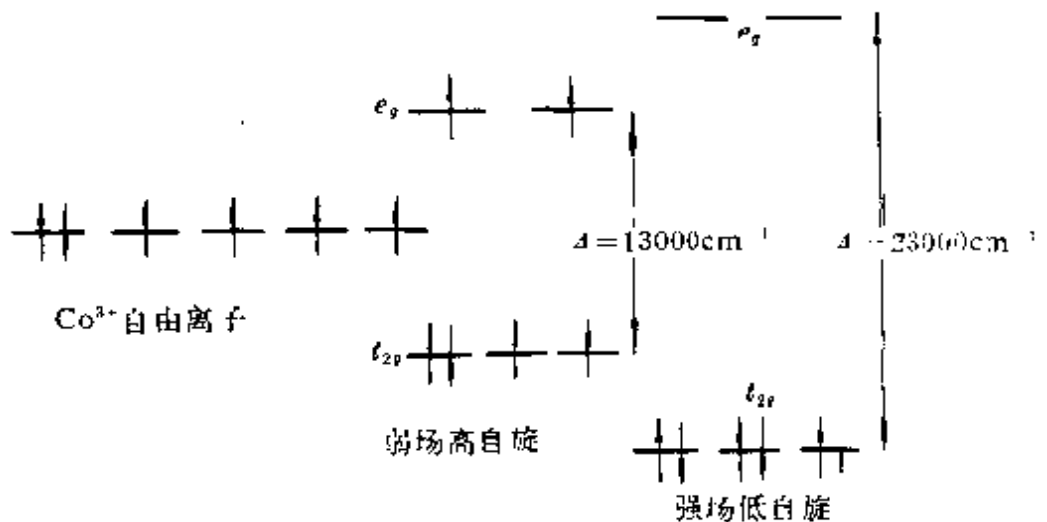


图 3-1.11 三价钴八面体络合物中 d 轨道能级分裂和 d 电子排布

(3) 四面体络合物中 由于在相同条件下 (配位体相同, 配位体与中心离子的距离相等), d 轨道在四面体场作用下的分裂能只是八面体场作用下的 $4/9$, 而成对能一般来说是变化不大的, 这样小的分裂能是小于成对能的, 因而四面体络合物大多是高自旋络合物。 d 电子的具体排布情况如图 3-1.12 所示。

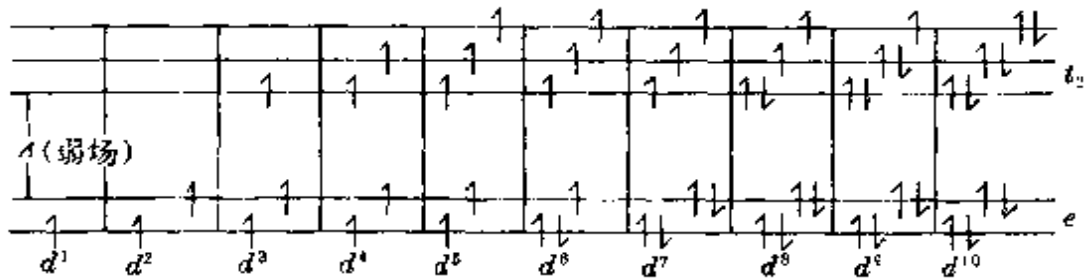


图 3-1.12 四面体络合物中 d 电子的排布

(4) 络合物的可见紫外光谱 过渡金属离子在配位体场作用下, 本来五个简并的 d 轨道发生了能级分裂。低能 d 轨道上的电子可以跃迁到高能空的 d 轨道上 (即 $d-d$ 跃迁), 例如在八面体络合物中的 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 跃迁, 这时电子吸收的能量也就是八面体场的分裂能 Δ_0 。

在金属的自由离子中, 所有五个 d 轨道都是简并的, 虽然可将 d^1 组态的第一个电子置于五个 d 轨道中的任何一个, 任一种配置都只给出一个 2D 态。但在 d^n ($n \geq 2$) 组态就有几种状态, 这是由于自旋与轨道角动量的偶合方式很多所引起的。

现在考虑三价钛 (d^1) 的一种络离子 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 的光谱。这是一个八面体络合物, 其电子光谱如图 3-1.13 所示, 在 12750 cm^{-1} 有一宽峰。

可用晶体场理论来解释这一光谱事实, 基态时, Ti^{3+} 的一个 d 电子填充在 t_{2g} 轨道, 在频率 ν 等于 Δ_0/h 的光照射下, 电子从 t_{2g} 跃迁到 e_g 轨道而吸收光, 这一跃迁称为 $e_g \leftarrow t_{2g}$ 跃迁,

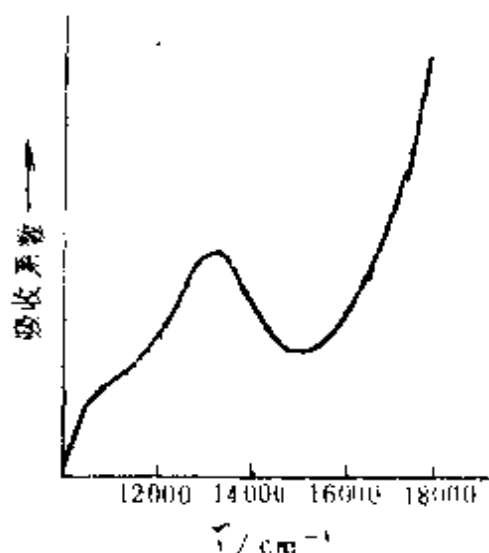


图 3-1.13 $[\text{TiCl}_6]^{3-}$ 的电子光谱

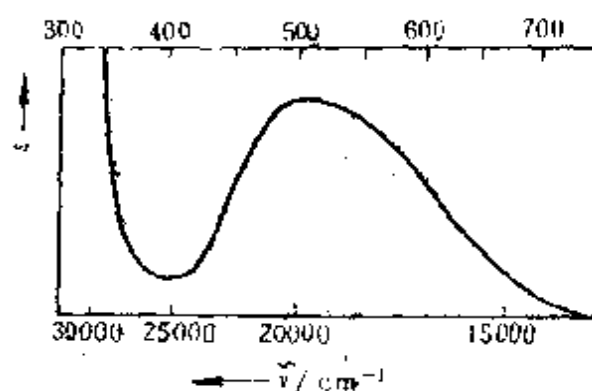


图 3-1.14 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的电子光谱

12750 cm^{-1} 就代表了分裂能, 即 $\Delta_0 = 12750 \text{ cm}^{-1}$ 。

如果把 Ti^{3+} 离子的环境更换为被六个水分子包围, 形成 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 其光谱如图 3-1.14 所示, 在 20400 cm^{-1} 处有一吸收谱带。该谱带在可见光谱的蓝绿区, 络合物的颜色决定于透射光的波长, 因此 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈淡紫色。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的分裂能就等于该吸收谱带的能量, 即 $\Delta_0 = 20400 \text{ cm}^{-1}$ 。与表 3-1.3 中所示数字 20300 很相近。可见, 六个水分子产生比六个氯离子强得多的场。

另一种容易了解的组态是 d^9 (如 Cu^{2+}), 其基态为 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 。二价铜的八面体络合物, 例如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 在光的照射下, 产生了一个 t_{2g} 电子跃迁到 e_g 轨道上, 即 $(t_{2g})^6(e_g)^3 \rightarrow (t_{2g})^5(e_g)^4$, 相当于正电子从 e_g 轨道到 t_{2g} 轨道的跃迁, 因而在光谱图上也只有单一吸收谱带, 具体如图 3-1.15 所示, 其吸收峰在 12500 cm^{-1} , 与表 3-1.3 中所示数字 12600 相近, 而 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是在 20400 cm^{-1} 。这是由于 Cu^{2+} 只带 2+ 电荷, 它对周围配位体的吸引比 Ti^{3+} 弱得多, 因而配位体对 d 电子云的影响小, 所以 d 能级分裂小。

实验测定结果表明, 络合物 Δ 值的大小在 $10000 \text{ cm}^{-1} \sim$

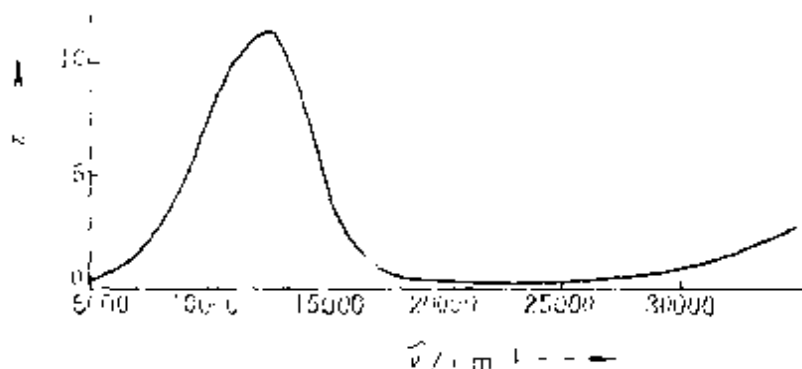


图 3-1.15 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的电子光谱

30000cm^{-1} 之间,由此可估计到 $d-d$ 跃迁的频率应在近紫外和可见光谱区,所以过渡金属络合物一般都是有颜色的,而颜色的变化显然是与 Δ 值有直接关系。光谱化学序列反映了 Δ 值变化的顺序,因而也可以用它来解释某些络合物的颜色变化。

3. 晶体场稳定化能

(1) 定义 通过前面的讨论显而易见,在具有 d^0 、 d^5 、 d^{10} 电子组态的金属离子的络合物中,五个 d 轨道分别为零个,五个,十个电子均等的占据。而其他电子组态,五个 d 轨道不再是为电子均等的占据了。如在八面体络合物中,由于 t_{2g} 轨道的能量低于 e_g ,因此相对于五个简并的 d 轨道 E_s 能级而言,可以期望络合物有一定程度的稳定性。

我们将 d 电子从未分裂的 d 轨道 E_s 能级进入分裂的 d 轨道时,所产生的总能量下降值,称为晶体场稳定化能,并用 CFSE 表示。下降的越多,即 CFSE 越大,络合物也就相对的越稳定,所以 CFSE 的大小,是衡量络合物稳定性的一个因素。

(2) CFSE 的计算 在八面体络合物中,只要在 t_{2g} 轨道上有一个电子,总能量就降低 $4Dq$,在 e_g 轨道上有一个电子,总能量就升高 $6Dq$;同样,在四面体络合物中,只要在 e 轨道上有一个电子,总能量就下降 $\frac{3}{5} \times \frac{4}{9} \times 10Dq$,而在 t_2 轨道上有一个电

子，总能量就升高 $\frac{2}{5} \times \frac{4}{9} \times 10Dq$ 。

例如，在弱八面体场中， d 电子是采取高自旋态构型，所以 d^6 是 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ，其

$$CFSE = 4 \times (4Dq) - 2 \times 6Dq = 4Dq$$

而在强八面体场中， d 电子是低自旋构型，所以 d^6 是 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ，其

$$CFSE = 6 \times (4Dq) - 2P = 24Dq - 2P$$

式中 $2P$ 的出现是由于强场作用迫使电子对数增加 2。同理可得 d^n 构型的 CFSE，现列在表 3-1.9 中。

表 3-1.9 八面体场的 CFSE

| 弱 场 | | | | 强 场 | | | |
|----------|------------------|--------|---------|----------|------------------|--------|--------------|
| d^n | 结 构 | 未成对电子数 | CFSE | d^n | 结 构 | 未成对电子数 | CFSE |
| d^1 | t_{2g}^1 | 1 | $+4Dq$ | d^1 | t_{2g}^1 | 1 | $+4Dq$ |
| d^2 | t_{2g}^2 | 2 | $+8Dq$ | d^2 | t_{2g}^2 | 2 | $+8Dq$ |
| d^3 | t_{2g}^3 | 3 | $+12Dq$ | d^3 | t_{2g}^3 | 3 | $+12Dq$ |
| d^4 | $t_{2g}^3 e_g^1$ | 4 | $+6Dq$ | d^4 | t_{2g}^4 | 2 | $+16Dq - P$ |
| d^5 | $t_{2g}^3 e_g^2$ | 5 | $0Dq$ | d^5 | t_{2g}^5 | 1 | $+20Dq - 2P$ |
| d^6 | $t_{2g}^4 e_g^2$ | 4 | $+4Dq$ | d^6 | t_{2g}^6 | 0 | $+24Dq - 2P$ |
| d^7 | $t_{2g}^5 e_g^2$ | 3 | $+8Dq$ | d^7 | $t_{2g}^6 e_g^1$ | 1 | $+18Dq - P$ |
| d^8 | $t_{2g}^6 e_g^2$ | 2 | $+12Dq$ | d^8 | $t_{2g}^6 e_g^2$ | 2 | $+12Dq$ |
| d^9 | $t_{2g}^6 e_g^3$ | 1 | $+6Dq$ | d^9 | $t_{2g}^6 e_g^3$ | 1 | $+6Dq$ |
| d^{10} | $t_{2g}^6 e_g^4$ | 0 | $0Dq$ | d^{10} | $t_{2g}^6 e_g^4$ | 0 | $0Dq$ |

又如，在四面体场中，都是弱场高自旋态，所以 d^6 的构型为 $e^3 t^3$ ，其

$$CFSE = 3 \times \left(+\frac{3}{5} \times \frac{4}{9} \times 10Dq \right) -$$

$$3 \times \frac{2}{5} \times \frac{4}{9} \times 10Dq = +2.7Dq$$

同理可得在四面体络合物中 d^n 构型的 CFSE，现列在表 3-1.10

中。

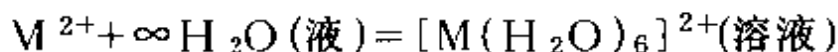
表 3-1.10 四面体场 (弱场) 的CFSE

| d^n | 结 构 | 未成对电子数 | CFSE |
|----------|-----------|--------|----------|
| d^1 | e^1 | 1 | $2.7 Dq$ |
| d^2 | e^2 | 2 | $5.4 Dq$ |
| d^3 | $e^2 t^1$ | 3 | $3.6 Dq$ |
| d^4 | $e^2 t^2$ | 4 | $1.8 Dq$ |
| d^5 | $e^2 t^3$ | 5 | 0 |
| d^6 | $e^3 t^2$ | 4 | $2.7 Dq$ |
| d^7 | $e^4 t^2$ | 3 | $5.4 Dq$ |
| d^8 | $e^4 t^1$ | 2 | $3.6 Dq$ |
| d^9 | $e^4 t^2$ | 1 | $1.8 Dq$ |
| d^{10} | $e^5 t^2$ | 0 | 0 |

由表3-1.9 和表3-1.10可见,八面体络合物的CFSE 较大,四面体的较小,这两种络合物是最重要的。

(3) 络合物的热力学稳定性 络合物的热力学稳定性可用晶体场稳定化能来解释。现在讨论第一系列过渡元素二价离子六水合物 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ 的水化热 ($-\Delta H$)。

二价金属离子从气体状态溶于水中所释放的热量叫水化热 ($-\Delta H$), 即下列反应的 ΔH 的反号值 $-\Delta H$,



第一系列过渡元素的二价金属离子是从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} , d 电子组态是 d^0-d^{10} 。可以预计在这个系列中, 由于核电荷的逐渐增加, $3d$ 电子壳要逐步缩小, 带极性的水分子和离子间距也要减小, 水化作用就要增大, 则 $-\Delta H$ 值随 $3d$ 电子数的增多要循序上升,

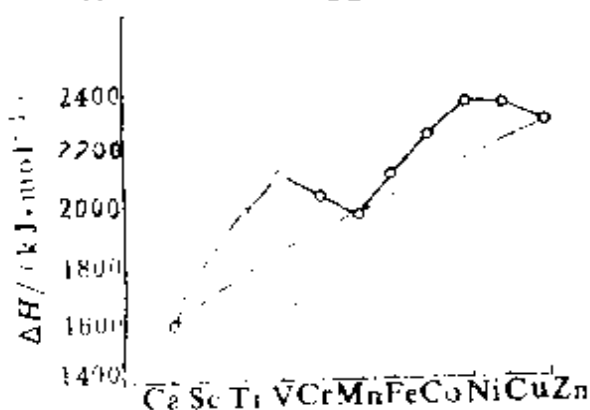


图 3-1.16 水化热与 d 电子数的关系

形成一条平滑曲线。但是，用实测的 $-\Delta H$ 值对 d^n 作图时，得到了图3-1.16中的实线，它是一条具有“双峰”的曲线，而不是一条平滑曲线。

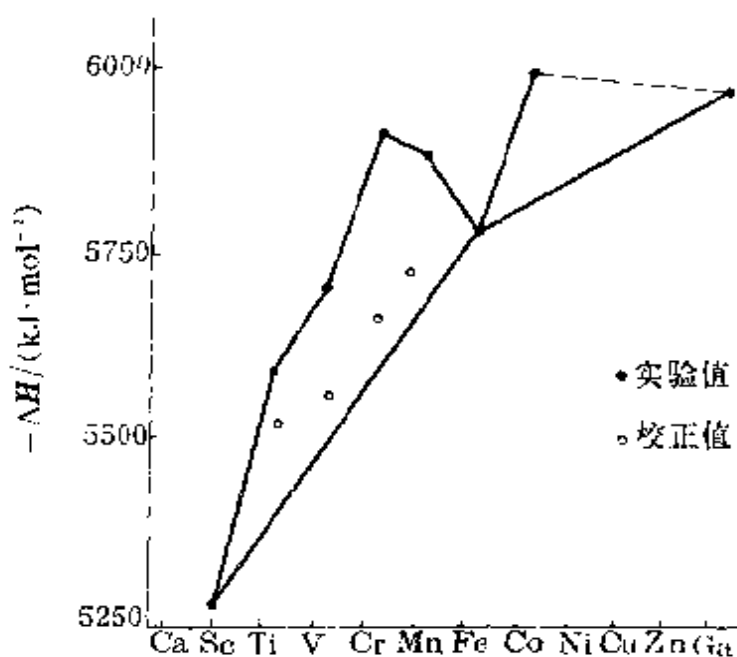


图 3-1.17 三价离子的水化热

出现这种偏差情况的原因，可以用晶体场稳定化能来解释。由于第一系列过渡金属的二价离子和水分子形成的 $[M(H_2O)_6]^{2+}$ 都是八面体构型，再根据配位体是 H_2O 和中心离子是二价的，可推知是弱八面体场。由表3-1.9 可见，从 $d^0 \sim d^{10}$ CFSE 的变化规律：第一、二、三个 d 电子是填入低能的 t_{2g} 轨道，CFSE 逐渐增大，所以水化热的增加比单靠有效核电荷增大时所预计的要大；第四、五个 d 电子是填入高能的 e_g 轨道，CFSE 逐渐降低，水化热也相应减少；第六、七、八个 d 电子又是填入低能的 t_{2g} 轨道，CFSE 逐渐增大，水化热上升；第九、十个 d 电子又是填入高能的 e_g 轨道，CFSE 下降，水化热下降。显然，这个变化规律和双峰曲线是完全一致的。

若从实测得的水化热中扣除相应的 CFSE，则可得到图3-1.16 中虚线所示的平滑曲线，这说明实验曲线的不正常现象，来自晶

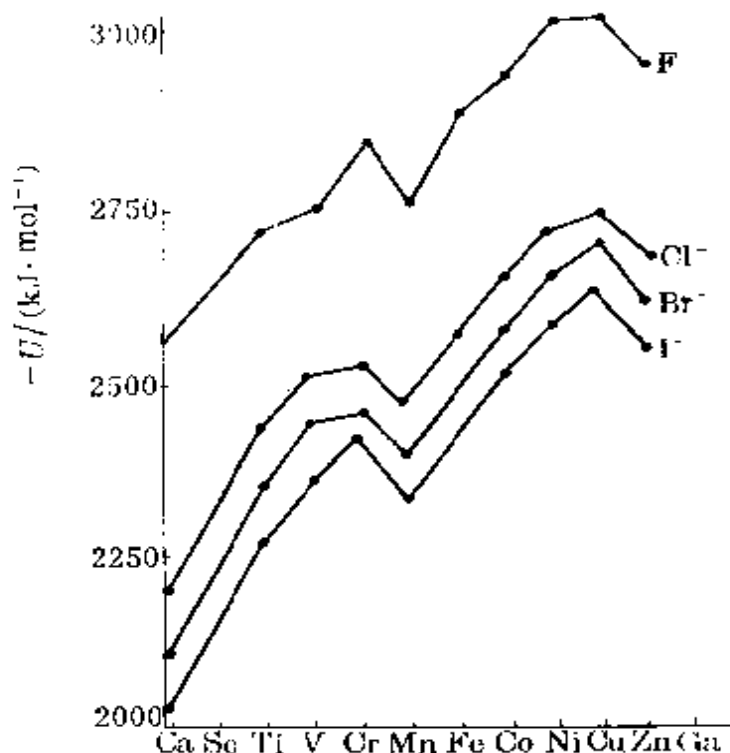


图 3-1.18 二价离子卤化物的晶格能

体场稳定化能。实验表明，第一系列过渡元素三价离子的水化热(图3-1.17)和二价离子卤化物的晶格能(图3-1.18)等变化规律，也存在着类似的双峰曲线。

一般来说，在同一周期中同价的过渡金属离子，在弱八面体场的作用下，其高自旋络合物的热力学稳定性有下列次序：

$d^1 < d^2 < d^3 > d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 > d^9 > d^{10}$ 这可由 $CFSE$ 的变化规律得到解释。

4. 络合物畸变和姜-泰勒效应

(1) 姜-泰勒效应 实验证明，配位数为六的过渡金属络合物，并非都是理想的正八面体构型，有许多都是变了形的八面体构型。具有 d^{10} 结构的络合物应是理想的正八面体构型。若是 d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$)，则有可能出现两种排布方式： $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$ 或 $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$ 。这两种结构具有相同的能量，即简并度为 2。这种状态能否稳定存在呢？

1937年, 姜 (H. A. Jahn) 和泰勒 (E. Teller) 指出: 在对称的非线性分子中, 如果有一个体系的基态有几个简并能级, 则是不稳定的, 体系一定要发生畸变, 使一个能级降低, 以消除这种简并性。这就是关于络合物发生变形的姜-泰勒效应。

(2) 络合物的畸变 现仍以由 $d^{10} \rightarrow d^9$ 为例, 讨论具体的畸变情况。

(a) 若由 $d^{10} \rightarrow d^9$ 时, 去掉的是 ($d_{x^2-y^2}$) 电子, 则 d^9 的结构为 $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ 。这就减小了对 x 和 y 坐标轴上配位体的排斥力, 使 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向上的四个配位体能够内移, 形成四个较短的键; 其结果又使 d_{z^2} 轨道上的电子向外移, $\pm z$ 方向上的两个配位体结合成较长的键。这样畸变的结果使 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能上升, d_{z^2} 轨道能下降, 消除了简并性, 形成了四个共面的短键和两个与该面垂直的长键, 如图 3-1.19 (a) 所示。这种畸变的极

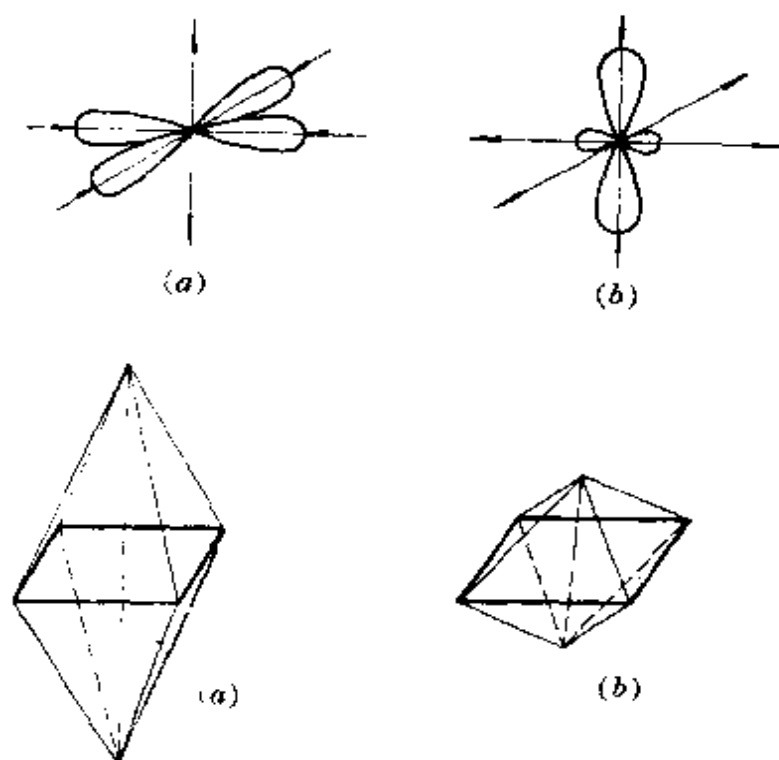


图 3-1.19 比 d^{10} 少了一个 $d_{x^2-y^2}$ (a) 或 d_{z^2} (b) 而引起的姜-泰勒效应

限情况, 是沿着 z 轴的两个配位体完全移开的时候, 产生所

谓“平面正方形”络合物，如 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。

(b) 若去掉的是 $(d_{z^2})^1$ 电子，则 d^9 的结构为 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ ，这就减小了对 z 轴上配位体的排斥力，使 $\pm z$ 方向上的两个配位体能够内移，形成两个较短的键；结果又使 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子外移，并和 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向上的四个配位体结合成较长的键。畸变结果使 d_{z^2} 轨道能上升， $d_{x^2-y^2}$ 轨道的能下降，消除了简并性，形成了四个共面的长键和两个与该面垂直的短键，即产生了一个与上述情况相反的变形，如图3-1.19(b)。

Cu^{2+} 具有 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 电子构型。由于 d^9 离子采取两种畸变方式，可获得同样多的姜-泰勒稳定化能，因此从理论上很难判断采取那种畸变方式。但1957年，有人经过详细地计算后指出，具有四个短键的构型(a)是稳定的。这一结论与实验事实相符，例外很少。下面给出一些 Cu^{2+} 的化合物的结晶数据(表3-1.11)，亦表明都是拉长的八面体。

表 3-1.1 Cu^{2+} 化合物晶体中的金属-配体距离(单位 pm)

| 化 合 物 | 平面方向 | 轴 向 |
|--|------|-----|
| CuF_2 | 193 | 227 |
| CuCl_2 | 230 | 295 |
| CuBr_2 | 240 | 318 |
| $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 250 | 236 |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | 207 | 262 |

有些 d 电子的结构不会产生简并态，这时就不会发生畸变，络合物将具有理想的八面体或正四面体构型，现统一列在表3-1.12中。

通过与 d^9 类似的讨论可知，如在八面体络合物中可能发生畸变，若其 d 电子结构是高能的 e_g 轨道上出现简并态，则变形较大，即所谓的大畸变；若在低能的 t_{2g} 轨道上出现简并态，则变形较

小, 所谓小畸变。现将八面体发生畸变的 d 电子结构列在表 3-1.13 中。

表 3-1.12 具有理想构型的 d 电子结构

| 几何构型 | 高自旋式 (弱场) | 低自旋式 (强场) |
|-------|---|---------------------------------------|
| 理想八面体 | $d^0; (t_{2g})^3; (t_{2g})^3(e_g)^2(t_{2g})^6$ $(e_g)^2; d^{10}$ | $d^0; (t_{2g})^3; (t_{2g})^6; d^{10}$ |
| 理想四面体 | $d^0; e^2; e^2 t_{2g}^3; e^4 t_{2g}^3; d^{10}$ | $d^0; e^4; d^{10}$ |

表 3-1.13 八面体发生畸变的 d 电子结构

| 八面体畸变 | 高 自 旋 | 低 自 旋 |
|-------|---|--|
| 小 畸 变 | $(t_{2g})^1; (t_{2g})^2; (t_{2g})^1(e_g)^2;$ $(t_{2g})^5(e_g)^2$ | $(t_{2g})^1; (t_{2g})^2; (t_{2g})^4; (t_{2g})^5$ |
| 大 畸 变 | $(t_{2g})^3(e_g)^1; (t_{2g})^6(e_g)^3$ | $(t_{2g})^6(e_g)^1; (t_{2g})^6(e_g)^3$ |

(3) 畸变的原因 在八面体络合物中, 通过对由 d^{10} 到 d^9 的

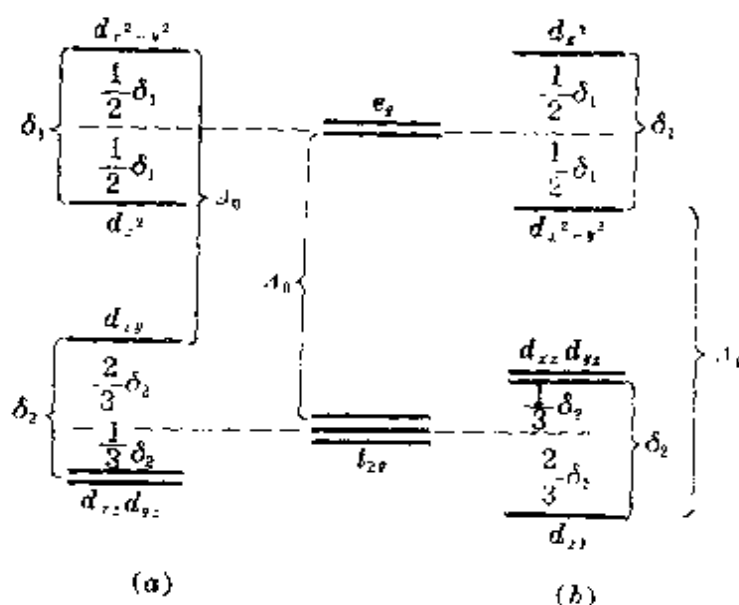


图 3-1.20 e_g 和 t_{2g} 轨道分裂能级图
(a) 压缩四个共面的键 (b) 拉长四个共面的键

讨论知道，若是压缩四个共面（ xy 平面）键，则使 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级上升，更不稳定， d_{z^2} 轨道能级下降，更稳定；相反的变形——拉长四个共面键，则使 $d_{x^2-y^2}$ 更稳定， d_{z^2} 更不稳定。具体如图3-1.20所示。

由量子力学理论可得结论，在一级近似的情况下，一个轨道的稳定化作用，等于另一个轨道的去稳定化作用。由图3-1.20可知，现在 e_g 轨道上的三个电子，有两个填充到能量降低 $\frac{1}{2}\delta_1$ 的轨道上，还有一个则进入能量升高 $\frac{1}{2}\delta_1$ 的轨道，总的结果是体系获得 $\frac{1}{2}\delta_1$ 的稳定化能，这一能量称为姜-泰勒稳定化能，它就是络合物产生变形的推动因素。

图中 $\Delta_0 \gg \delta_1 > \delta_2$ ，所以在 e_g 轨道上出现简并态时，将出现大畸变，而在 t_{2g} 轨道上出现简并态时，将只会产生小畸变。

姜-泰勒效应也反映在络合物的光谱图上。因为 d 轨道的进一步分裂，将使原来电子从 $t_{2g} \rightarrow e_g$ 轨道的一个跃迁变成两个跃迁。当 e_g 轨道的分裂能 δ_1 比较大时，原来的一个吸收谱带甚至明显地分裂成两个。如 K_3CoF_6 ($t_{2g}^4 e_g^2$ 组态)的光谱就是这样的，可见图3-1.21。

晶体场理论用 d 轨道能级分裂和CFS E的产生等基本观点，解释了不少实验事实，特

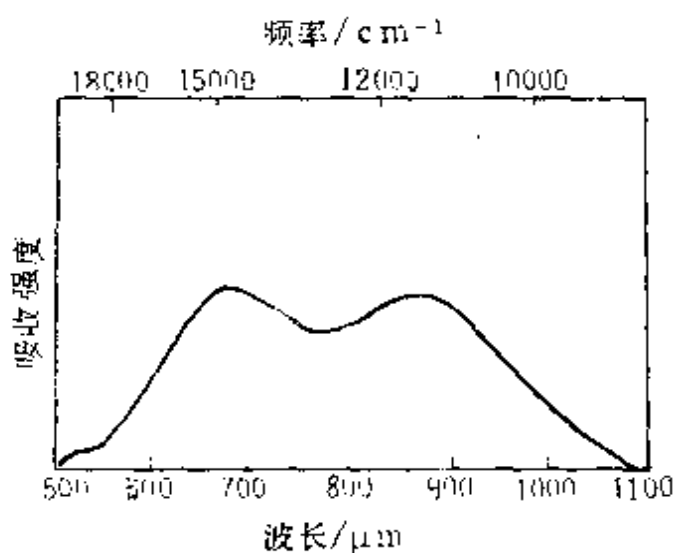


图 3-1.21 K_3CoF_6 的电子光谱

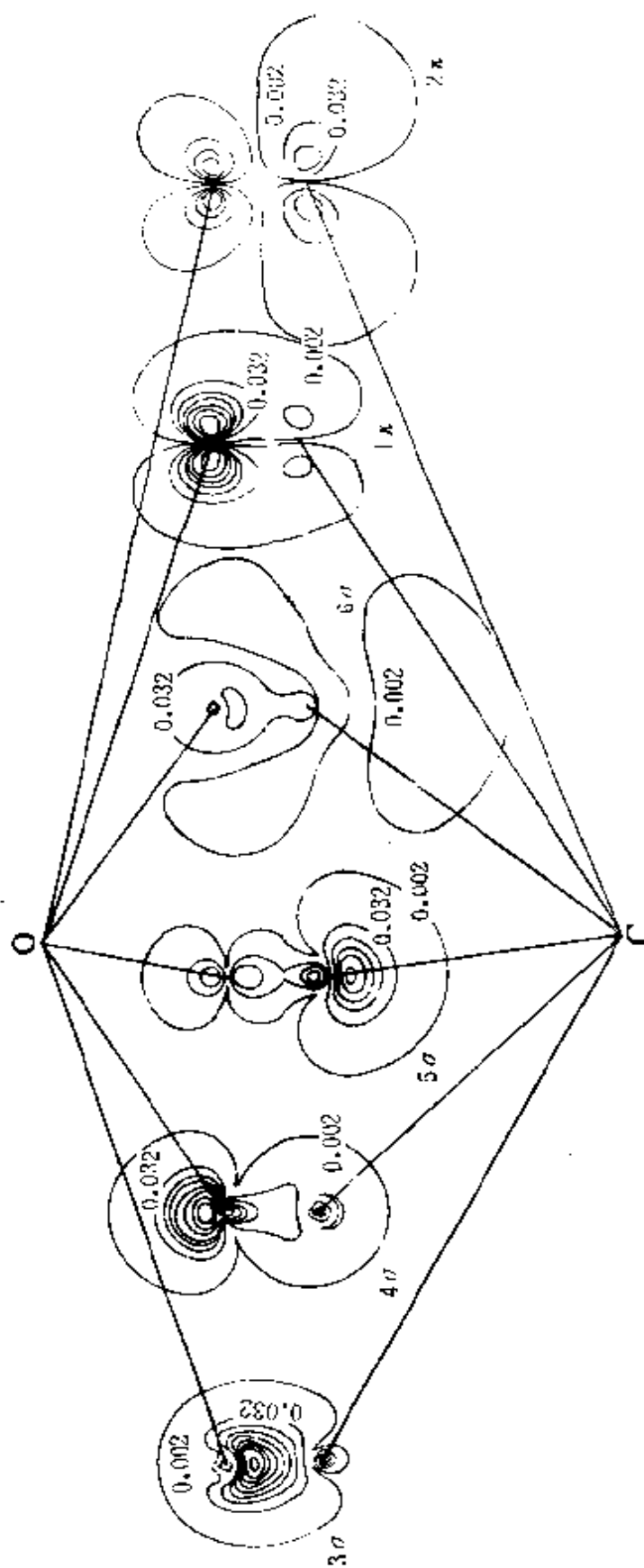


图 3-2.1 CO 的价分子轨道的等值线
 (根据用 Dunning 基作量子化学从头计算的结果作图, 6σ 及 2π 为虚轨道, 电荷密度用原子单位表示, 每相邻二等值线的电荷密度差值为 0.03)

别是对络合物的颜色、磁性、立体构型等的说明获得了很大成功。但是，在解释光谱化学序列、有机烯络合物的形成、羰基络合物的稳定性等方面，还显得无能为力，需要用络合物的分子轨道理论来说明。

§ 3-2 络合物的分子轨道理论

络合物的分子轨道理论主要认为在络合物中，中心离子或原子与配位体之间不仅以静电作用相互作用着，而且往往有量子力学效应在其中起重要的作用，即往往在中心离子或原子与配位体之间有共价键的生成。这主要是由于中心离子或原子的某些价轨道与配位体的某些价分子轨道能够符合§2-2.3所述形成有效的LCAO-MO三条原则，因而能互相交盖，发生显著的“离域”及“收缩”效应 (§2-1.5) 而形成的。与普通分子的不同点是：在这里是由配位体的分子轨道与中心价原子轨道的再组合。但组合的实质是相同的，都是轨道波函数间的“干涉效应”及其伴随效应的结果。在以后对参与成键的轨道按其来源分别简称为中心轨道与配位体轨道。

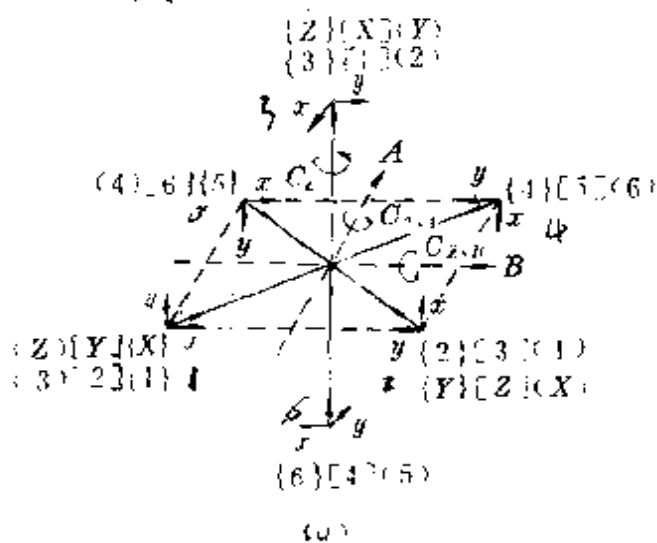
中心轨道通常为 $(n-1)d$ 、 ns 及 np 价原子轨道。对双原子分子配位体而言最常见的配位体轨道是其最高占据 σ -分子轨道，例如 CO 的 5σ 及 N_2 的 $3\sigma_g$ 。 H_2O 、 NH_3 等常以其孤对电子定域轨道作为配位体轨道。它们的共同特点是通常都在分子外侧有一定的伸展程度，有利于与中心轨道交盖成 σ -配键(参看图 3-2.1 CO 的 5σ 轨道及图 2-4.7 中 H_2O 及 NH_3 的孤对电子定域轨道)。 CO 等的空的 π^* 轨道常可与中心轨道作用形成 π -配键。

本节主要根据§2-8中所阐明的群表示理论初步以最常见的正八面体络合物为例，说明诸配位体 σ -轨道和 π -轨道如何根据特征标表组成相应的 SALC 或群轨道，再与相应的中心轨道组合

成属于一定不可约表示的络合物分子轨道。由此说明 σ -配键及 π -配键的实质。

1. 正八面体络合物中的 σ -配键

以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为例：中心离子 Co^{3+} 为 $3d^6$ 结构，提供的中心轨道为 $3d 4s 4p$ ，配位体 NH_3 各以一对孤对电子与 Co^{3+} 形成 σ -配键。每个 NH_3 各位于一个正八面体的六个顶点，以其孤对电子的轨道指向中心离子 Co^{3+} ，参看图3-2.2。此图用一个分子骨架模型表示络合物的结构。对每一配位体用一个数字加以标志。在图3-2.2(a)中有三套数字及轴符号，各代表模型的一种方位，分别用{ }、[]及()加以区别，各表示绕一个4重轴 C_4 及与之相垂直的二个2重轴($C_{2,A}$ 及 $C_{2,B}$)旋转操作；例如{Z}表示Z轴指向上方；(Z)表示模型的另一个方位，Z轴指向左前方。图3-2.2(b)、(c)、(d)、(e)则各代表其另一种方位，表示绕一个3重轴（例如 $C_{3,456}$ ）旋转操作的结果。将模型的整体坐标轴X、Y和Z轴正方向上的配位体编号为1、2、3，负方向上的编号为4、5、6。规定所有配位体的局部 z_i 轴都指向中心离子，即 σ 键轴。其各自的局部 x_i 、 y_i 轴都各与整体坐标轴之一平行且与局部 z_i 轴有左手坐标系的关系。



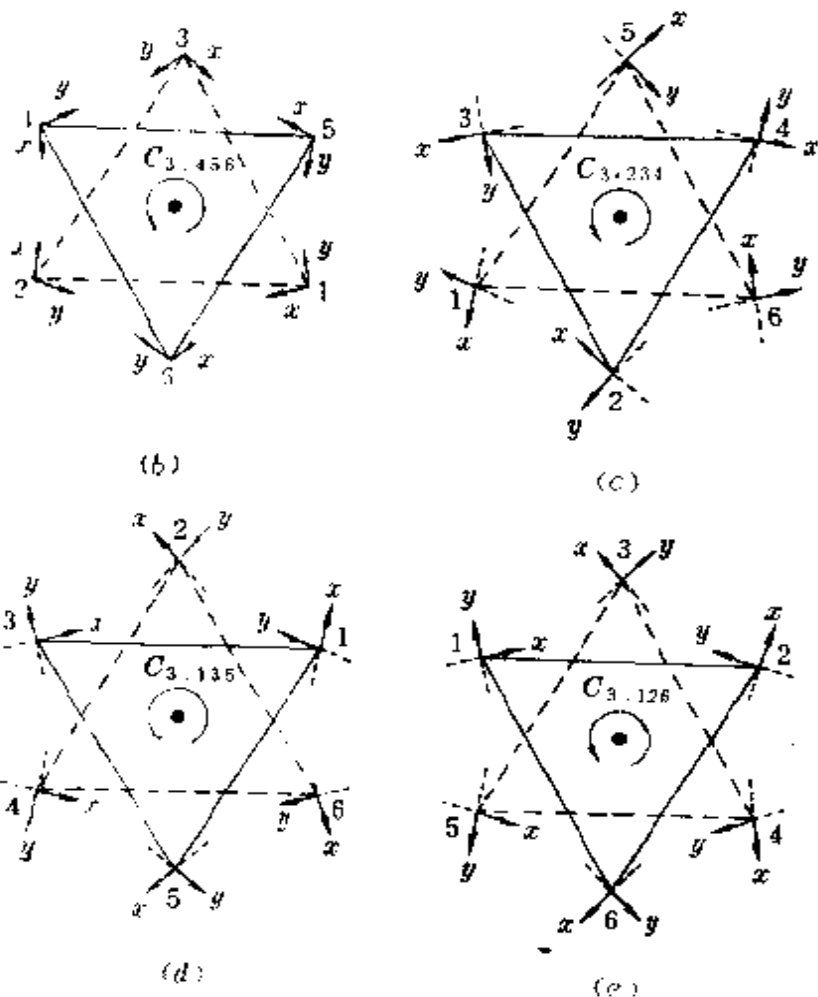


图 3-2.2 正八面体络合物中整体坐标 $X(4 \rightarrow 1)$ 、 $Y(5 \rightarrow 2)$ 、 $Z(6 \rightarrow 3)$ (右手坐标系), 及各配位体局部坐标 (z 轴指向中心, 左手坐标系), 以及各对称轴

(a) C_4 、 $C_{2,A}$ 及 $C_{2,B}$ ()、() 及 () 内数字及坐标轴符号各代表所用骨架模型的一个方位

(b) $C_{3,456}$ (表示穿过正三角形 456 中心的 C_3 轴)

(c) $C_{3,234}$ (表示穿过正三角形 234 中心的 C_3 轴)

(d) $C_{3,135}$ (表示穿过正三角形 135 中心的 C_3 轴)

(e) $C_{3,126}$ (表示穿过正三角形 126 中心的 C_3 轴)

在 (b)、(c)、(d)、(e) 中用虚线画的正三角形位于实线正三角形的下面 \bullet 表示中心原子或离子

參看附录 A-6 中 O_h 点群的特征标表。由表可知 Co^{3+} 的 $4s$ 轨道属于 A_{1g} , $3d_{z^2}$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 属于 E_g 而 $4p_x$ 、 $4p_y$ 、 $4p_z$ 属于 T_{1u} , $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xy}$ 则属于 T_{2g} 不可约表示。

仿照 §2-8.4 构造表 3-2.1, 第二行 σ_i 表示 i 号配位体上的配位体 σ -轨道。它们分别是各对称操作作用于 σ_1 所产生的新轨道。由它们和对应的特征标很易求出各不可约表示的 σ -SALC。

O_h 点群有十类 48 个对称操作, 其中有五类 24 个形成 O 子群, 其它五类 24 个可由前五类 24 个各乘以 \hat{i} 复合而成。因此, 可用 O 子群各操作作用于 σ_1 得到一组 24 个新 σ_i , 再用 \hat{i} 对这些新的 σ_i 作用又得 24 个新 σ_1 , 共 48 个新轨道, 便是 O_h 点群全部操作作用于 σ 的结果。又由于后面 24 个新轨道与前面的有一一对应的关系, 例如 $\hat{i}\sigma_1 = \sigma_1$, $\hat{i}\sigma_4 = \sigma_1$ 等。故由表 3-2.1 所列出的 O 子群表格仿 §2-8.4 的方法可得各 σ -SALC 最简单的归一化形式:

$$\psi_{\sigma}^{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$$(\psi_{\sigma}^{E_g})'_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_5 - \sigma_6)$$

$$(\psi_{\sigma}^{E_g})'_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_2 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_6)$$

$$(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$$

$$(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5)$$

$$(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$$

由 $(-1) \times [(\psi_{\sigma}^{E_g})'_1 + (\psi_{\sigma}^{E_g})'_2]$ 可得

$$(\psi_{\sigma}^{E_g})_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$$

由 $\frac{1}{\sqrt{3}} \times [(\psi_{\sigma}^{Eg})'_1 - (\psi_{\sigma}^{Eg})'_2]$ 可得

$$(\psi_{\sigma}^{Eg})_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

金属各原子轨道与相应的 SALC: $\psi_{\sigma}^{A_{1g}}$ 、 $(\psi_{\sigma}^{Eg})_1$ 、 $(\psi_{\sigma}^{Eg})_2$ 、 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_1$ 、 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_2$ 和 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_3$ 中之一相匹配的情况参看图 3-2.3 (在图中各 SALC 的表达式中都省写归一化系数)。各 σ -SALC 与中心轨道相互匹配的关系参看表 3-2.2。

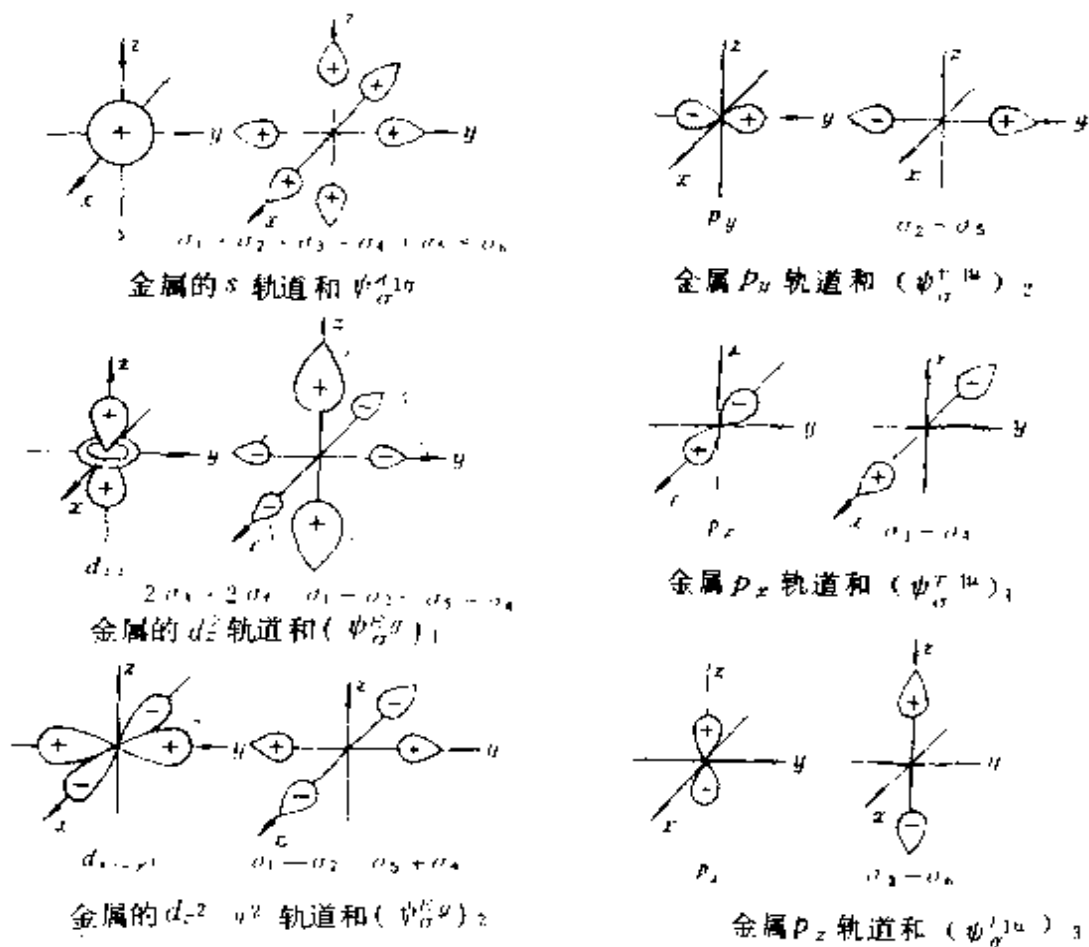


图 3-2.3 金属原子轨道和配位体 σ 型 SALC 相匹配。 $\sigma_1, \dots, \sigma_6$ 分别代表 x, y, z 三个轴上正反两个方向的配位体轨道 (在各 SALC 前都省写归一化系数)。

由 6 个配位体 σ 轨道刚好组合成 6 个 SALC: $\psi_{\sigma}^{A_{1g}}$ ($\psi_{\sigma}^{Eg})_1$ 、 $(\psi_{\sigma}^{Eg})_2$ 、 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_1$ 、 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_2$ 、和 $(\psi_{\sigma}^{T_{1u}})_3$ 。(由表 3-2.1 可知 $\psi_{\sigma}^{A_{2g}}$ 、 $\psi_{\sigma}^{T_{2g}}$ 等均恒等于零, 即不可能形成) 这 6 个 SALC 分别与

表 3-2.2 在八面体络合物里中心轨道
和配位体群轨道所属的不可约表示

| 对称性 (不可约表示) | 中心原子轨道 | 配位体群轨道 | |
|-------------|---------------|--|--|
| | | σ 轨道 | π 轨道 |
| A_{1g} | s | $\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ | |
| E_g | $d_{x^2-y^2}$ | $\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$ | |
| | d_{z^2} | $\frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)$ | |
| T_{1u} | p_x | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4)$ | $\frac{1}{2}(\pi_{x3} + \pi_{y2} - \pi_{x5} - \pi_{y6})$ |
| | p_y | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_3)$ | $\frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y5} - \pi_{x6} - \pi_{y4})$ |
| | p_z | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$ | $\frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{y4} - \pi_{x5} - \pi_{y6})$ |
| T_{2g} | d_{xz} | | $\frac{1}{2}(\pi_{x3} + \pi_{y1} + \pi_{x4} + \pi_{y6})$ |
| | d_{yz} | | $\frac{1}{2}(\pi_{x2} + \pi_{y5} + \pi_{x6} + \pi_{y4})$ |
| | d_{xy} | | $\frac{1}{2}(\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{x5} + \pi_{y4})$ |

同不可约表示中中心轨道形成分子轨道 a_{1g} 、 t_{1u} (三重简并) 及 e_g (二重简并)。中心原子轨道 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 属于 T_{2g} 不可约表示没有 σ 群轨道与之相匹配, 故在没有 π 配键形成的条件下这三个 d 轨道保持为非键的金属轨道。这样形成的分子轨道及非键轨道的能级顺序参看图3-2.4。

一般情况下配位体 σ 轨道能级比中心轨道低, 根据§2-2.3可知成键 σ 轨道主要表现配位体 σ 轨道的性质, 而反键轨道 e_g^* 等则可近似地认为即金属轨道。故 $E_{e_g^*} - E_{t_{2g}} = \Delta_0$ 即由分子轨道理论所得 d 轨道在配位体作用下的能级分裂。这与晶体场理论是一致的。所不同的是在晶体场理论中只考虑静电作用, 这对主要以

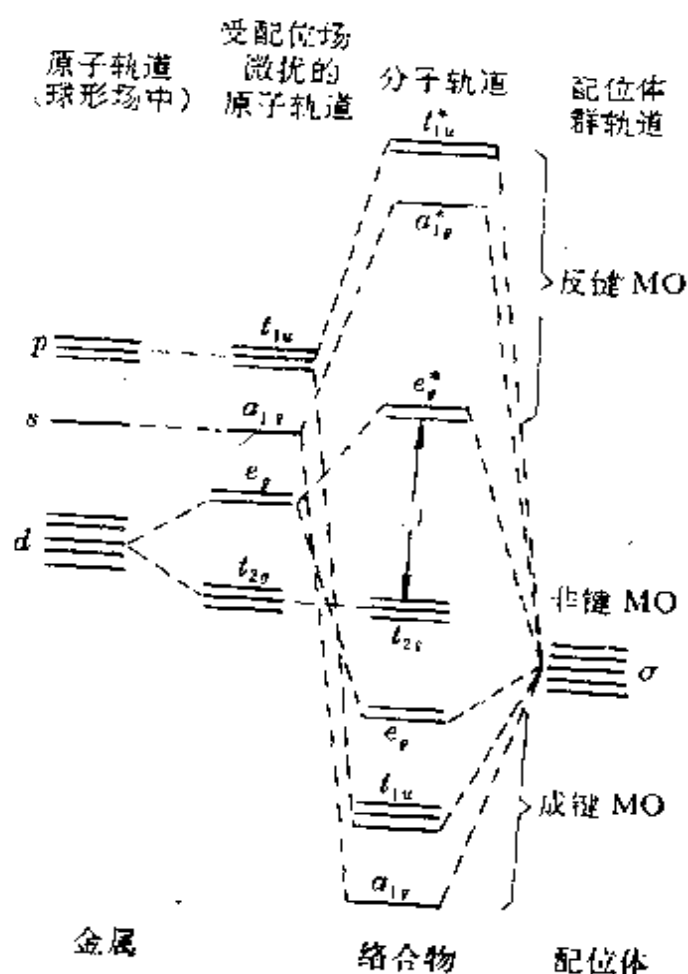


图 3-2.1 八面体络合物中 σ 分子轨道的形成及 d 轨道能级分裂的分子轨道能级图

离子键相结合的配合物是适用的。遇到中性配位体,例如 N_2 、 CO 等与中性中心原子结合而成的络合物便完全失效。这只有用分子轨道理论才能加以说明。

例如在 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 及 $[FeF_6]^{3-}$ 中可以认为 6 个成键分子轨道是由六个配位体的 12 个电子所占用。由于前者分裂能 Δ_0 大于成对能 P , 后者 Δ_0 小于成对能 P 。则可得结论: 在 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 中六个 d 电子刚好占用三个 t_{2g} (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx}) 金属轨道, 故 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 是低自旋配合物, 这与晶体场理论中强场作用相一致。而 $[FeF_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的五个 d 电

子分别占用三个 t_{2g} 及两个 e_g^* 轨道，形成高自旋配合物，这相当于弱晶体场作用的结果。

这六个被占的 σ 离域轨道的总的电荷分布，与由六个 d^2sp^3 杂化轨道各与一个配位体 σ 轨道组合成六个定域轨道所得模型完全一致。杂化轨道理论常能方便而正确地预见络合物的几何构型，故也有很重要的意义。

2. 正八面体络合物中的 π -配键

上面讲过，由于对称性的原因，正八面体中心 t_{2g} (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz})是不能够和配位体 σ 轨道发生成键作用的。但如配位体同时有 π 型轨道，例如其 p 、 d 或 π^* 轨道，则中心 t_{2g} 轨道之一就有可能与之发生 π 型键合作用，参看图3-2.5。当然这时这些配位体

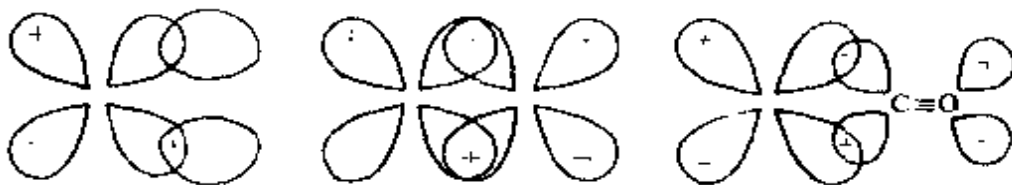


图 3-2.5 中心 t_{2g} 轨道之一与配位体 p 、 d 、 π^* 轨道的键合作用

π 轨道也要相互组合成群轨道或 SALC。现以羰基络合物为例加以说明。羰基络合物中配位体为 CO 分子，由 §2-2.4 可知 CO 分子除 σ 分子轨道可参与 σ 配键的形成外，还有两个 π 键并有两个反键 π^* 轨道。设用图3-2.2中 x_1 、 y_1 分别表示这两个 π^* 轨道中碳的 p 轨道的轴的方向，并用 \hat{i} 代表这两个 π^* 轨道。表3-2.1中第三行诸 x_i 及 y_i 就表示当各对称操作作用于 x_1 所形成的新轨道。第四行就表示第三行各 x_i 及 y_i 再受到反演操作 \hat{i} 所形成的新轨道，例如 $\hat{i}x_1 = y_1$ ， $\hat{i}x_2 = y_5$ ， $\hat{i}y_1 = x_4$ 等等。这第四行实际上就是 O_h 点群除 O 子群以外的五类24个操作作用于 x_1 产生的新轨道。仿照处理 σ 轨道的办法，用表3-2.1中各不可约表示的特征标作为组合系数，并用§2-8.4的方法就可由第三及第四行所列诸新轨道分别组合成 O 子群的两个 SALC，例如由 T_1 的特征标可得到

$$\psi_{x_1}^{T_1} = 4x_1 - 2x_5 - 2x_6 - 2y_2 + 2y_3$$

$$\psi_{y_1}^{T_1} = 4y_1 - 2y_2 - 2y_3 - 2x_5 + 2x_6$$

显然，应有

$$i\psi_{x_1}^{T_1} = \psi_{y_1}^{T_1} \text{ 或 } i\psi_{y_1}^{T_1} = \psi_{x_1}^{T_1}$$

两者相加便得 O_h 群的 T_{1g} ，相减便得 T_{1u} 的 SALC，其最简单的形式为

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{1g}} \right)_1 = \frac{1}{2}(x_1 - y_2 - x_5 + y_4)$$

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{1u}} \right)_1 = \frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - y_1)$$

仿此：、 $\left(\psi_{x_2}^{T_{1g}} \right)_2 = -\frac{1}{2}(x_2 - y_3 - x_6 + y_5)$

$$\left(\psi_{x_2}^{T_{1u}} \right)_2 = \frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$$

$$\left(\psi_{x_3}^{T_{1g}} \right)_3 = \frac{1}{2}(x_3 - y_1 - x_4 + y_6)$$

$$\left(\psi_{x_3}^{T_{1u}} \right)_3 = \frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_5 - y_6)$$

用相同的方法，由 T_2 的特征标可得两个互为中心反演的 SALC，

$$\psi_{x_1}^{T_2} = 4x_1 + 2x_5 + 2x_6 + 2y_2 - 2y_3$$

$$\psi_{y_4}^{T_2} = 4y_4 + 2y_2 + 2y_3 + 2x_5 - 2x_6$$

二式相加或相减，取其最简单的形式得 O_h 群的 T_{2g} 或 T_{2u} 的 SALC

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{2g}} \right)_1 = \frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$$

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{2u}} \right)_1 = \frac{1}{2}(x_1 - y_3 + x_6 - y_1)$$

$$\left(\psi_{x_2}^{T_{2g}} \right)_2 = \frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$$

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{2g}} \right)_2 = \frac{1}{2}(x_2 - y_1 + x_4 - y_5)$$

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{2g}} \right)_3 = \frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$$

$$\left(\psi_{x_1}^{T_{2g}} \right)_3 = \frac{1}{2}(x_3 - y_2 + x_5 - y_6)$$

(由六个 x_i 及六个 y_i 共组成上述 12 个 SALC。由 A_1 、 A_2 、 E 的特征标可知 $\psi_{x_1}^{A_1}$ 、 $\psi_{x_1}^{A_2}$ 、 $\psi_{x_1}^E$ 等都为零, 即由 x_i 等不可能组合成 A_{1u} 或 A_{1g} 、 A_{2u} 或 A_{2g} 以及 E_g 或 E_u 的 SALC。)

中心原子没有 T_{1g} 及 T_{2u} 轨道, 故在正八面体络合物中只有 T_{1u} 型及 T_{2g} 型 π 配键, 列于表 3-2.2 中。 T_{2g} 型 π 配键的图形为图 3-2.6 所示。图中每一个箭头的正方代表配位体 π 轨道的正瓣, 负方代表其负瓣 (请与图 3-2.5 相比较)。 T_{1u} 型 π 配键的图形为图 3-2.7 所示。

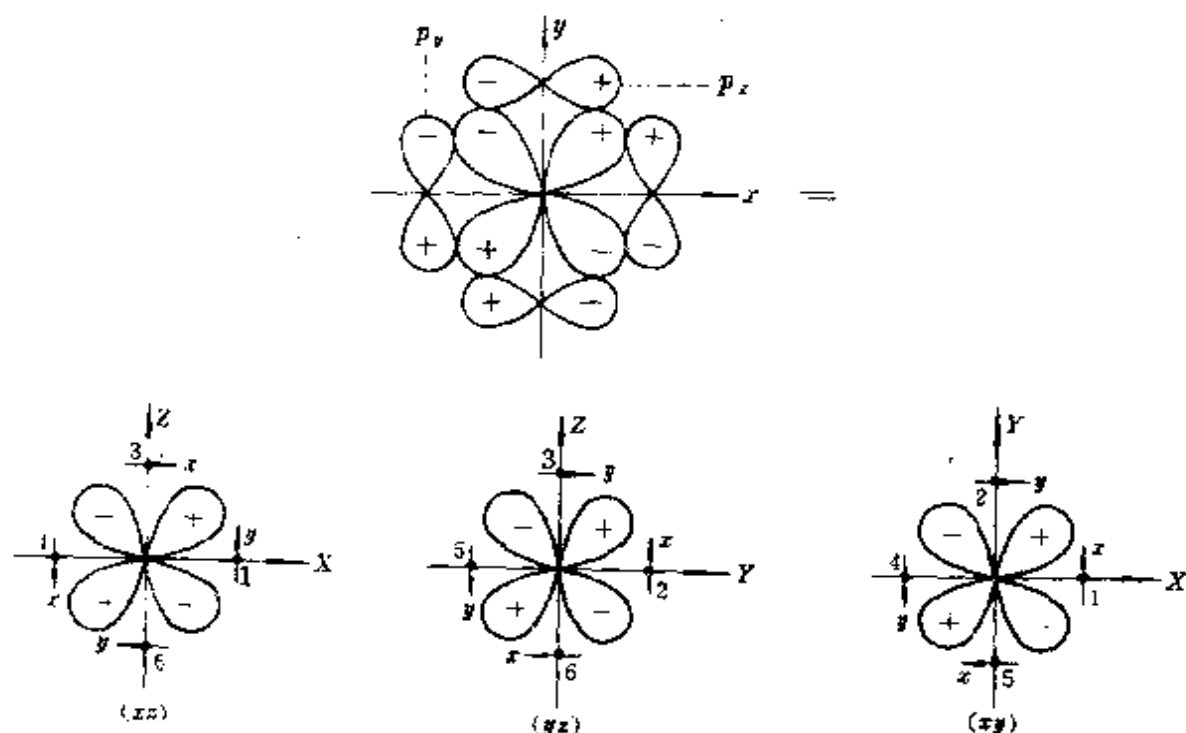


图 3-2.6 T_{2g} 型 π 配键的简图

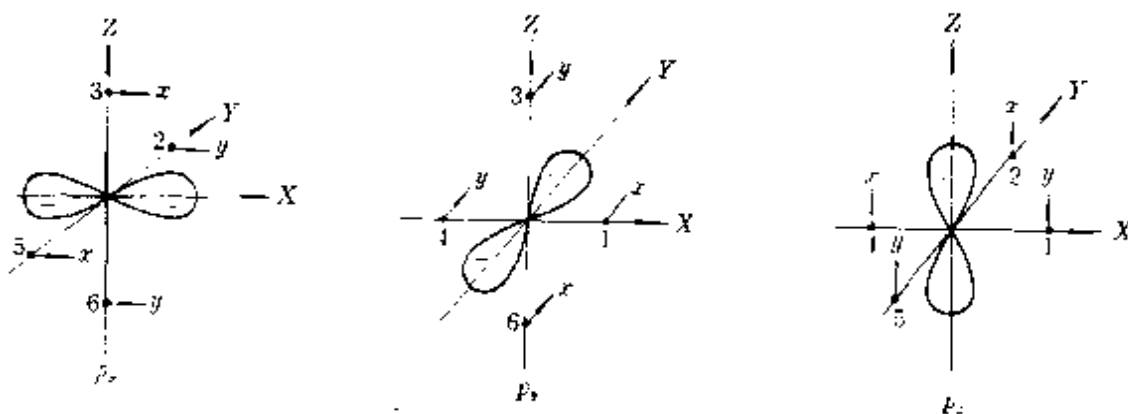


图 3-2.7 T_{1u} 型 π 配键的简图

比较图3-2.3及3-2.7可知 T_{1u} 型 π 配键主要起增强 T_{1u} 型 σ 配键的作用,其自身的键合作用由于交盖较少不很强。故这种 π 配键对物性的影响不显著。 T_{2g} 型 π 配键的形成则有很重要的影响。主要是对 d 轨道分裂能的影响。

① 配位体的 π 轨道是低能的占有轨道,即轨道中已有电子。它们和中心离子的 t_{2g} 轨道组成 π 型分子轨道能级关系如图3-2.8(a)所示。这时配位体的低能 π 轨道中的电子及高能金属离子的 t_{2g} 轨道中的电子将在填满成键 π 分子轨道后,进入反键的 π^* 分子轨道。根据由分子轨道理论可知,反键的 π^* 分子轨道含原金属离子的 t_{2g} 轨道的成分较多,与其颇为相似,故 π 键形成的结果是降低了分裂能 Δ 值。所以这类络合物都是高自旋构型,如卤素离子和 H_2O 等都属这类配位体。

② 配位体的 π 轨道是高能空轨道。它们和中心离子的 t_{2g} 轨道组成 π 型分子轨道的能级关系如图3-2.8(b)所示。这时,低能的中心离子 t_{2g} 轨道中的电子将进入成键 π 分子轨道。使中心离子 t_{2g} 轨道能量下降,增大了分裂能 Δ 值。如磷(P有 $3d$ 轨道,但无 $3d$ 电子)、砷(As有 $4d$ 轨道,但无 $4d$ 电子)、 CN^- 、 CO 等都属于这类配位体,因而 Δ 值特别大,是强场配位体,故常生成低自旋络合物。

3. $\sigma-\pi$ 键和羰基合物结构

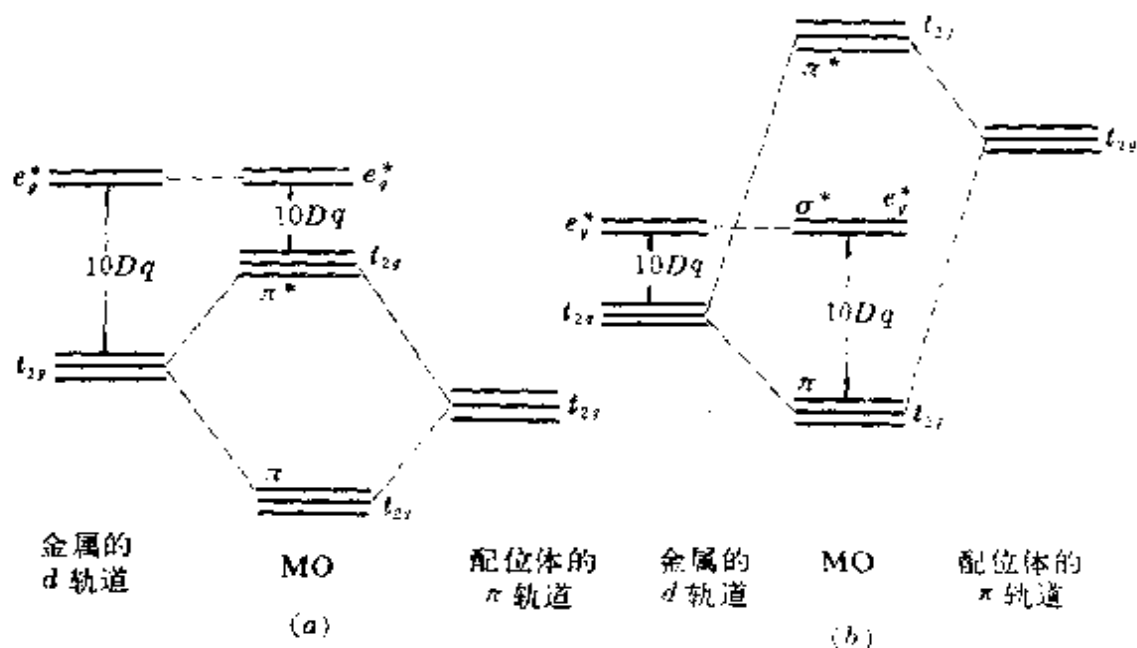


图 3-2.8 形成 π 键对 Dq 值的影响 (a) 配位体给电子 (b) 配位体受电子

从晶体场理论和分子轨道理论的观点来看，中心离子和配位体之间形成络合物的稳定性，主要是由两种因素造成的，一是晶体场作用，并产生附加的晶体场稳定化能；二是共价键的成键效应，即电子进入成键的分子轨道，也使体系能量降低，络合物稳定。可以想到，当中心金属处于零价或负价时，则晶体场作用对络合物的稳定性就不会有多大贡献。其主要贡献应归结为共价键的形成。在这类络合物中，当配位体是电子对给予体时，中心金属就会带上较多的负电荷，并阻止其他配位体进一步向中心金属给出电子对，这就会严重限制配位体与中心金属间形成共价键的数量，并使络合物的稳定性下降，这一理论分析与有很多零价金属原子络合物颇为稳定的事实不符。

为了解决这种矛盾现象，提出中心金属和配位体之间可能还有其他类型的键，把中心金属上过多的电子又送回到配位体中去了，这就会避免中心金属上负电荷的过分聚集而使络合物稳定，以解释零价金属原子配合物的稳定性。

这种键显然不会再是 σ 键。因为配位体的 σ 轨道以提供电子

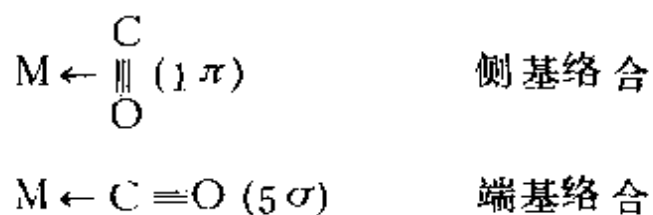
对的形式被用掉了。所以只能是 π 键（或 δ 键）的类型。并要求配位体提供空的轨道。现以过渡金属的羰基络合物为例进行说明。

一氧化碳和过渡金属形成的稳定络合物叫羰基络合物。除锆和铪的羰基络合物尚未制备出来外，其余的全部过渡金属都能形成羰基络合物。例如，单核的有 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{V}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Os}(\text{CO})_5$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 等、多核的有 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}$ 等。

羰基络合物的制备方法不一，在常温常压下，一氧化碳和活泼镍粉作用即可得羰基镍，它是熔点为 173°C 的绿黄色固体。其他羰基络合物的制备，则需要较高的压力和温度，例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 需要 $20 \sim 200$ 大气压和 200°C 。羰基络合物大多数易挥发，分解后可得高纯度金属粉，故有很大实际用途。

现在讨论羰基络合物的结构和 σ - π 键的形成。首先复习一下CO分子的结构。在学习双原子分子结构时，已讨论过CO分子的结构为： $KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$ ，可见CO分子中既有低能的 π 占有轨道—— 1π ，又有高能的 π 空轨道—— 2π 。其分子轨道的能级图在第二章中已经介绍过了。CO外层分子轨道的形状，如图3-2.1所示。

由图3-2.1可知在CO被占用的分子轨道中， 3σ 轨道中电子云大部密集于C和O核之间，电子不易给出。 4σ 轨道中电子云主要集中在氧原子一侧，由于氧的电负性较大，电子也不易给出。所以，能对中心离子给予电子对而形成 σ 键的CO的分子轨道只有 1π 和 5σ 轨道，分别为侧基和端基络合：



经电子衍射实验测定，羰基络合物中C O 主要是以端基络合，呈线型结构。

在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中，中心原子与配位体 σ 轨道，即CO的 5σ 轨道可形成 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 共6个成键 σ 分子轨道，都由6个CO共12个 5σ 电子填充。参看图3-2.4。这相当于配位体上的电子部分地与中心原子共享，使之带有一些负电荷。在这同时，原子Cr的1个 $4s$ 电子被推到 $3d$ 上去，使Cr有6个 d 电子。这6个 d 电子占用的 t_{2g} 轨道与配位体CO的空的 π^* 和 π^* 形成的 t_{2g} SALC组成成键 π 分子轨道(参看图3-2.8(b))。这成键 t_{2g} 分子轨道由Cr的6个 d 电子所占据，相当于把中心Cr原子的 d 电子部分地送回到配位体原空的轨道上去。这样形成的 π 配键叫做反馈 π 配键。它使中心原子上的过量负电荷有所减小。参看图3-2.9及图3-2.10。

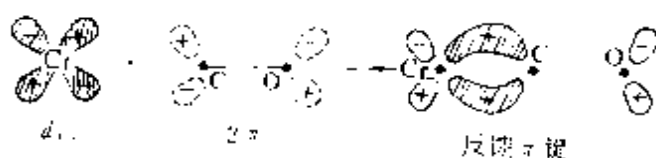


图 3-2.9 反馈 π 键(电子由Cr \rightarrow CO)

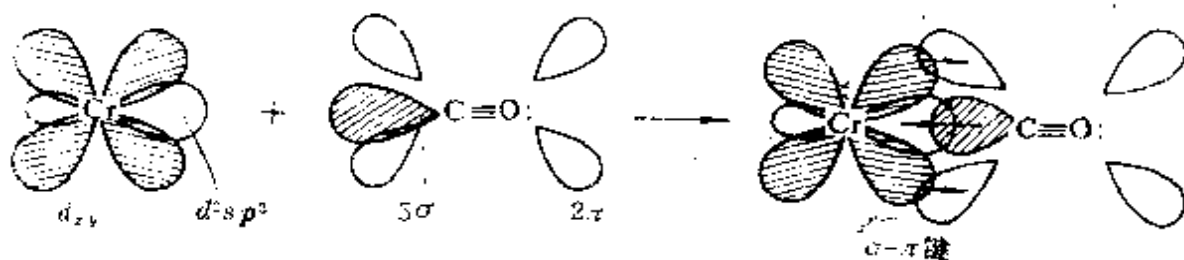


图 3-2.10 σ - π 电子授受配键

可见，在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中既有 σ 配键，又有反馈 π 键，这两种键合在一起，称为 σ - π 键，亦称电子授受键，如图3-2.10所示。

中心金属和配位体之间 σ 配键和反馈 π 键的形成是同时进行的，而且 σ 配键的形成增加了中心原子的负电荷对反馈 π 键的形成更加有利，反馈 π 键的形成则可减少中心原子的负电荷，对 σ

配键的形成更加有利。两者互相促进，互相加强，这就是有名的协同效应。

由于 $\sigma-\pi$ 键的形成，产生了两种明显的效应：一是加强了中心金属和配位体之间的结合。因为两者之间除有 σ 配键外，还有反馈 π 键，造成了中心金属和配位体间的双重成键，使互相结合更加牢固。如在 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 络合物中， $\text{Ni}-\text{C}$ 键长是 1.82 \AA ，而正常的长度应为 1.92 \AA 。这就解释了零价或低价过渡金属络合物的稳定性事实。二是削弱了配位体内部的结合，是由于反馈 π 键的形成，使电子从中心金属的 t_{2g} 轨道返回到 CO 的反键 π^* 轨道中，这就削弱了 C 和 O 键的强度，实验测定表明， CO 的键长确实伸长了。如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 中， CO 的键长为 1.15 \AA ，而自由状态的 CO 键长却为 1.129 \AA ，所以红外光谱伸缩振动频率要小一些，这可作为上述效应的证据^①。

CO 络合在生理现象中也有重要意义。例如，在生物体中血红蛋白输送氧气是靠蛋白质络合物的中心铁原子在一个配位位置上络合氧分子来进行的，一旦这个配位位置被 CO 分子（或 CN^- 离子）占据时，就形成了更稳定的 $\sigma-\pi$ 配键，从而使血红蛋白失去了运载氧的作用，构成中毒现象。

单核络合物的分子式有一个普遍特点：金属原子提供的价电子数和 CO 提供的价电子数（每个 CO 提供一对孤对电子）加在一起一般满足18电子层的情气结构。这是将情气都很稳定的事实应用于金属络合物而提出来的，例如， Ni 原子有10个价电子（ $3d^8 4s^2$ ），需要补充8个电子才能满足18电子层结构，故和四个羰基络合，生成四羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。它具有四面体构型，可以认为是利用 sp^3 杂化轨道生成四个共价的 σ 配键。又如， Fe 有8个价电子（ $3d^6 4s^2$ ），需要补充10个电子才能满足18电子层结构，故和

① 现已知 CO 的 5σ 分子轨道带有微弱反键性质，故 CO 间 σ 键不致因络合而被显著削弱，参阅本书§3-2.4(3)、§4-3.2。

五个CO结合生成三角双锥形的五羰基铁 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。当羰基提供的电子数不足以满足18电子层结构时，往往生成多核羰基络合物，如 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 等。在这些多核羰基络合物中，生成金属原子间的键以补足18电子层结构。

3. 氮分子络合物的结构

(1) 氮分子的结构 由分子轨道理论和光电子光谱的实验事实，得到了 N_2 分子的分子轨道能级顺序（见第二章）。 N_2 分子的电子结构应为

$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^4$ 。其中 $(1\sigma_g)^2$ 和 $(1\sigma_u)^2$ 互相抵消，弱成键的 $(3\sigma_g)^2$ 与弱反键的 $(2\sigma_u)^2$ 近似抵消，剩下强成键的 $(2\sigma_g)^2$ 和 $(1\pi_u)^4$ 描述了 $\text{N} \equiv \text{N}$ 三重键。现将 N_2 分子中各 σ 分子轨道的图象画在图3-2.11中。

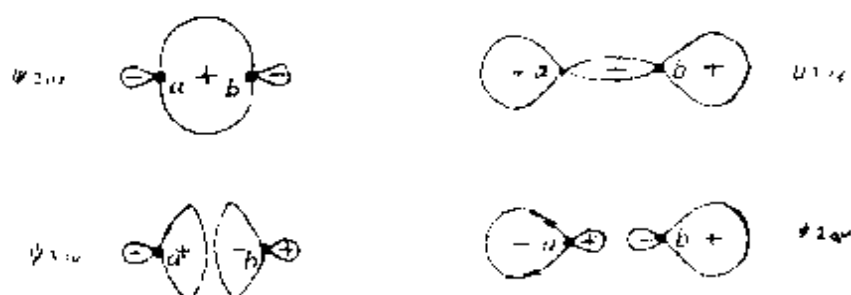


图 3-2.11 N_2 的 σ 分子轨道的图形

由图可见， $\psi_{3\sigma_g}$ 和 $\psi_{2\sigma_u}$ 的电子云大部分集中在两个氮核的两端，它们所描写的基本上是定域于两个氮原子上的孤对电子。光电子能谱的数据表明， N_2 分子的 $2\sigma_g$ 和 $1\pi_u$ 谱带较宽，符合通常化学键的谱带性质；而 $2\sigma_u$ 和 $3\sigma_g$ 谱带很窄，是非键性质，与理论分析所描述的孤对电子相符合（其详参看§4-3.2）。

近年来，由于光电子光谱的测定和量子化学的计算，已得到了 N_2 分子的全部分子轨道的能级数据。现将它们和其他与 N_2 分子等电子数的分子或离子的轨道能级数据，一并列在表3-2.3中。

表 3-2.3 N₂分子及其他等电子数分子的分子轨道能级(单位eV)

| 中心对称 MO符号 | C ₂ H ₂ | N ₂ | NO ⁺ | CO | CN ⁻ | 非中心对称 MO符号 |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------|----------|-----------------|---------------|
| 2σ _g | -28.34 | (-36.67) ^① | (-40.34) | (-41.75) | (-24.50) | 3σ |
| 2σ _u | -18.42 | -18.78 | -18.24 | -19.65 | -7.82 | 4σ |
| 1π _u | -11.40 | -16.73 | -15.65 | -16.58 | -4.62 | 1π |
| 3σ _g | -16.44 | -15.59 | -16.52 | -14.00 | -3.82 | 5σ |
| 1π _g | (6.83) | (8.17) | -9.23 | (6.03) | (16.29) | 2π |
| 3σ _u | (9.64) | (30.64) | 29.58 | (23.4) | (36.91) | 6σ |

① 括号内的数据为量子化学计算值

由表可见，N₂分子的1π_u能级确实低于3σ_g能级。另外，对比N₂分子和C₂H₂分子的轨道能级，可以预料N₂分子中的三键将比C₂H₂分子中的三键牢固得多。特别是破坏N₂分子的π(1π_u)比破坏C₂H₂分子的π键(1π_u)要困难得多。这从表3-2.4中

表 3-2.4 N—N键和C—C键的键能(单位kJ·mol⁻¹)

| C—C | C=C | C≡C | N—N | N=N | N≡N |
|-----|----------------|----------------|-----|----------------|----------------|
| 335 | 607 Δ = 272 | 828 Δ = 221 | 155 | 418 Δ = 263 | 941 Δ = 523 |

的键能数据得到了证实。还有，由于N₂分子中3σ_g电子能级最高，它的电子云分布又主要是集中在N≡N骨架的两端，所以当N₂分子与金属离子配位时，自然就易于给出3σ_g电子形成端基络合物

N≡N→；而侧基形式 $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \end{array}$ 给出 1π_u电子配位在能量上就较为不利。

这与C₂H₂的情况正好相反。在C₂H₂分子中，1π_u能级最高。而且两个C原子的两端已被H原子占据，故C₂H₂只能以侧基形式配位(参看§ 3-4.2)。

(2) N₂分子络合物的结构 N₂分子中最高被占轨道(3σ_g，1π_u)和最低空轨道(1π_g)的轨道图象和能级示意图如图3-2.12所示。根据N₂分子的轨道图象，如果络合物是八面体构型的，则

过渡金属的 e_g 对称性空轨道(σ 轨道或杂化轨道)可以与 N_2 分子的 $3\sigma_g$ 或 $2\pi_u$ 电子形成 σ 配键;而过渡金属 t_{2g} 对称性的已充满轨道可以与 N_2 分子的 $1\pi_g$ 反键空轨道形成反馈 π 键,组成 $\sigma-\pi$ 型配位键。图3-2.13给出了 N_2 分子络合物中的成键情况。

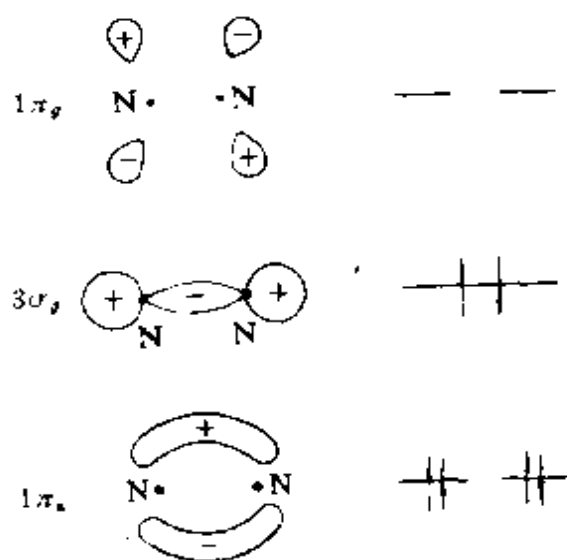


图 3-2.12 N_2 分子 $3\sigma_g$ 、 $1\pi_g$ 和 $1\pi_u$ 轨道的图象和能级

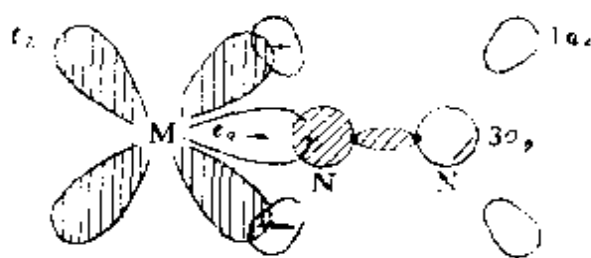


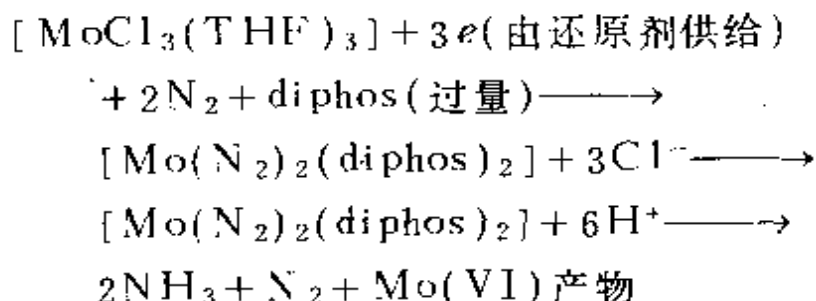
图 3-2.13 N_2 分子与过渡金属间的 $\sigma-\pi$ 键

(3) 温和条件下固氮 大气中约含有四千万亿吨的氮气。但是,地球上绝大多数的动植物的细胞却没有本领直接吸收它来转化为蛋白质、核酸等含氮的生命基础物质。迄今我们所知道的,只有自然界里的固氮微生物,能在常温常压下,高效率地固氮成氨。它们每年为地球上所有的生物提供约二亿吨的生命所必须的固定氮。微生物是怎样固氮的呢?人类能不能用化学方法模拟其中的某些过程,研制出能在温和条件下操作的固氮

催化剂呢?这便是化学模拟生物固氮所要探讨的中心课题。

化学模拟生物固氮,在国际上是本世纪六十年代才开拓起来的一个边缘学科的新的研究领域。自从1965年加拿大奥伦(Allen)等人制得了第一个分子氮络合物 $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$ 以后,直

到1975年英国夏特 (Chatt)等人才在常温常压条件下,将钼(或钨)的有机磷分子氮络合物在酸性介质中还原得到氨,其反应为



其中 THF 代表四氢呋喃; diphos 代表 1,2-双(二苯基膦)乙烷,即 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 。反应中所用的还原剂为格利雅(Grignard)试剂(CH_3MgBr)。

目前在工业生产中,将 N_2 分子还原成 NH_3 是要在高温高压下进行的,为什么在分子氮络合物中却可以在常温常压下将 N_2 还原成 NH_3 ? 这是因为在氮分子络合物中,由于 $\sigma-\pi$ 键的形成,虽然加强了过渡金属和配位体 N_2 分子之间的结合,同时也削弱了配位体 N_2 分子内部的结合,使 N_2 分子被活化所致。

例如,在钼的有机胺分子氮络合物 $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$ 中,零价钼的基态电子结构为 $4d^55s^1$,由于第五周期过渡金属的电子成对能 P 比第四周期的为小,以及 diphos 为强场配位体。故在该分子氮络合物中 Mo 的外层电子应为低自旋态,即 6 个 d 电子(在形成络合物时 Mo 的 $5s$ 电子已进入 d 轨道)应排布在三个 t_{2g} 轨道中。这时, N_2 分子的 $3\sigma_g$ 成键分子轨道中的一对电子与 Mo 的 e_g 空轨道共享形成 σ 配键,使 $\text{N}-\text{N}$ 结合被削弱;同时, Mo 的 t_{2g} 轨道中的一对电子又可以进入 N_2 分子 $1\pi_g$ 的反键空轨道中,形成反馈 π 配键,它会抵消 N_2 分子中的成键效应,进一步削弱 $\text{N}-\text{N}$ 间

的结合。因此，在分子氮络合物中，由于 $\sigma-\pi$ 键的形成，使 N_2 分子被充分地活化了。这已得到了实验的证明，因为 N_2 分子被Mo等过渡金属络合后，N—N键的振动频率确实降低了。

在上述 N_2 分子的络合活化中， σ 配键和反馈 π 键那个起主要作用？由于 N_2 分子的 $3\sigma_g$ 轨道是弱成键轨道， $3\sigma_g$ 电子基本上是属于N原子的孤对电子，所以转移部分 $3\sigma_g$ 电子云对于削弱 N_2 分子中N—N结合不会有很大作用。而 $1\pi_g$ 是较强的反键分子轨道，能级很高，向其中填入电子对削弱N—N结合是有很大作用的，故在端基配位的 N_2 分子单核络合物中，活化 N_2 分子的主要因素是反馈 π 键的形成。

为了更有效地形成反馈 π 键，对过渡金属中心离子是有一定要求的。第一，由于反馈 π 键的形成，要从中心离子拉出电子，所以中心离子的正电荷不宜过高。计算表明，要形成稳定的 N_2 分子络合物，中心离子的有效电荷数 q 最好在 $0\sim 1$ 之间，即 $0 < q < 1$ 。由于在络合物中，除 N_2 分子外还有其他配位基存在，它们以及 N_2 的 σ 配键都能降低中心金属离子的有效正电荷，故中心离子的价态稍高也可以。实验发现，形成稳定分子氮络合物的中心离子价态多为0、+1和+2价，+3价以上的过渡金属离子则多形成不稳定的分子氮络合物。第二，为了形成有效的 $d-\pi^*$ 反馈 π 键，中心离子至少应有2个以上的 d 电子， d 电子数增多有利于 $d-\pi^*$ 电子迁移。实践中发现，在稳定的分子氮络合物中，中心离子多为 d^5-d^9 电子结构的过渡金属；不稳定的分子氮络合物中，中心离子则多为 d^z 电子结构。第三，除 N_2 分子外，与中心离子配位的其他配位体给电子的能力越强，越有利于降低中心离子的有效正电荷，促使中心离子将 d 电子转移给配体 N_2 分子，有利于形成 $d-\pi^*$ 反馈键，络合物就稳定；否则，就不利于形成中心离子与 N_2 分子间的 $d-\pi^*$ 反馈键，络合物也就不稳定。实验发现，在稳定的分子氮络合物中，总是有 NH_3 、 H_2O 、 R_3P 等通过含孤对电子的N、

O、P等原子配位的配位体。

自1965年开始，遵循氮分子被络合活化的途径，探索在温和条件下固氮的研究工作，在国内和国际上都得到了蓬勃开展，并取得了可喜成绩。至今，已合成了数以百计的分子氮络合物。某些不稳定的分子氮络合物，已经通过还原加氢制得了氨，但产率很低。稳定的含氮分子络合物，则至今尚未能被还原成氨。

我国的化学模拟生物固氮的研究工作，是于1972年初由中国科学院带头组织国内跨学科、跨系统的大协作而开始搞起来的。目前，在棕色固氮菌固氮酶的高活性结晶状MoFe-蛋白的制备、分子氮络合物的化学键理论、固氮酶活性中心模型、酶催化机理的研究，分子氮络合物的合成和分子氮活化的量子化学计算等方面，都取得了较快的进展。其中特别是福建物质结构所固氮研究组的卢嘉锡等人^①、吉林大学化学系固氮研究组^②、厦门大学固氮研究组的蔡启瑞等人^③都在这方面做了大量的工作。

4. 过渡金属的离子半径

过渡金属的离子半径，在同周期中随着核电荷数的不断增加

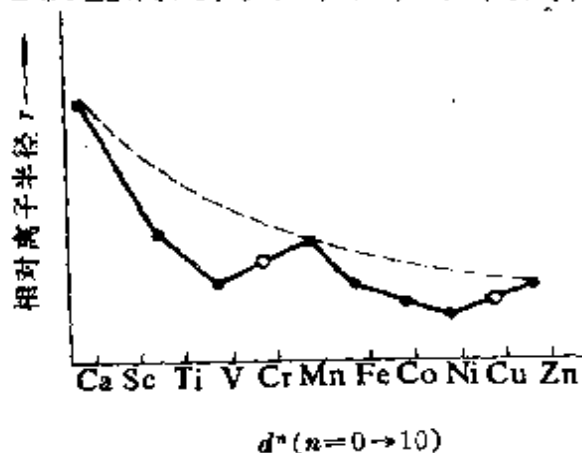


图 3-2.14 $Ca^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$ 的离子半径
(O表示Cr²⁺与Cu²⁺的半径由于
姜-泰勒效应的存在而出现的难以
准确测量的半径)

应有规则地缩小。因为核电荷数增加一时，外层虽然也增一个d电子，但这个d电子离核较远，不能将增加的一个核电荷完全屏蔽住，所以随着核电荷的增加，核对外层电子的吸引力增强，导致半径缩小。若作离子半径与d电子数的关

① 卢嘉锡化学通报 5 (1979)33

② 吉林大学化学系固氮小组。吉林大学自然科学学报, 1(1978)77

③ 蔡启瑞等, 厦门大学学报(自然科学版), 2(1979)30

系图，显然应是一条平滑的曲线，但实际却不是这样，而是得到了一条如图3-2.14所示的双峰向下的曲线。

对这个实验事实，络合物的分子轨道理论认为：在弱八面体场中， d 轨道有低能的 t_{2g} (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz})轨道和高能的 e_g^* ($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2})轨道两种，而且 t_{2g} 轨道是非键的分子轨道， e_g^* 轨道是反键的分子轨道，二者之间的能级差是 Δ 。由以前的讨论可知随 d 电子数的增加， t_{2g} 电子的存在与否对金属与配位体之间的键长影响较小。而 e_g^* 电子则对配位体有较强的排斥作用使金属与配位体之间的键伸长，即金属与配位体之间的键长与 t_{2g} 电子数关系不大， e_g^* 电子的增多则有较明显的使键伸长的效应。

现在把电子当作“云”来看，若电子能均匀地分布在 t_{2g} 和 e_g^* 五个轨道中，那么每加进一个 d 电子，就有 $\frac{3}{5}$ 的云进入 t_{2g} 轨道， $\frac{2}{5}$ 的云进入 e_g^* 轨道，这就是表3-2.5中 d 电子的均匀分布。

但是，实际上 d 电子是不能这样分布的，而是按弱场高自旋态排布的，即表中第四和第五行数据。

表 3-2.5 在弱八面体场中 d 电子的“均匀分布”和实际分布

| d 电子数 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----|
| “均匀分布” (e_g^* t_{2g}) | 0 | $\frac{2}{5}$ | $\frac{4}{5}$ | $\frac{6}{5}$ | $\frac{8}{5}$ | 2 | $\frac{12}{5}$ | $\frac{14}{5}$ | $\frac{16}{5}$ | $\frac{18}{5}$ | 4 |
| | 0 | $\frac{3}{5}$ | $\frac{6}{5}$ | $\frac{9}{5}$ | $\frac{12}{5}$ | 3 | $\frac{18}{5}$ | $\frac{21}{5}$ | $\frac{24}{5}$ | $\frac{27}{5}$ | 6 |
| 实际分布 (e_g^* t_{2g}) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 |
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 6 |
| $e_g^* - t_{2g} = e_g^* - t_{2g}$ | 0 | $-\frac{2}{5}$ | $-\frac{4}{5}$ | $-\frac{6}{5}$ | $-\frac{3}{5}$ | 0 | $\frac{2}{5}$ | $\frac{4}{5}$ | $\frac{6}{5}$ | $\frac{3}{5}$ | 0 |

表中 $e_g^{\text{实际}} - e_g^{\text{“均匀”}}$ 得到了负值，说明 $e_g^{\text{实际}}$ 电子减少了，故键长要缩短。而且这种缩短是有规则的，在 d^0 、 d^5 和 d^{10} 没有缩短现象，所以这三点相连可得一平滑曲线（图中虚线），在 d^0 和 d^5 间出现一个下降峰，在 d^5 和 d^{10} 间又出现一个缩短的下降峰，这就解释了第一系列过渡金属二价离子半径与 d 电子数之间的关系为一条双峰向下曲线的实验事实。第二、三系列过渡金属离子半径的变化规律也可作同样解释。

§ 3-3 晶体场理论与分子轨道理论的比较及配位场理论

尽管晶体场理论与分子轨道理论对于中心 d 轨道在配位体作用下的能级分裂以及与之有关的配合物的磁学、光学、热化学现象等都能作出相同的定性结论，但这两种理论的观点是明显不同的：

1. 晶体场理论把中心金属离子与配位体之间的相互作用用点电荷之间的静电作用来模拟，即把配位键看成为纯离子键，而分子轨道理论则着眼把配位键当作共价键来探讨。

2. 晶体场把 t_{2g} 和 e_g 轨道看成为纯金属原子轨道。在分子轨道理论中则把分子轨道 t_{2g} 及 e_g^* 近似地看成为原 d 电子所占用的轨道。其中 t_{2g} 在没有 π 配键形成时虽也可看成为纯金属轨道，在有 π 配键形成时就不允许这样看了。

对 e_g 轨道的这种分子轨道解释已有实验证明，例如在有电子构型 $t_{2g}^6 e_g^3$ 的 Cu(II) 化合物的电子顺磁共振谱中存在着超精细结构，它是由处于 e_g^* 轨道中的未成对电子和配位体的核磁矩相互作用而产生的。这种超精细结构的出现令人信服地证实，未成对电子不仅处在中心原子的核附近，而且接近于配位体的核，亦即未成对电子的状态不应该用 Cu 的纯原子轨函；而是用含有配位体的原子轨函的分子轨道来描述。在晶体场理论中， Cu^{2+} 的未成

对电子是填充在纯原子 e_g 型 d 轨道,因而不能解释所产生的这种超精细结构。

3. 在处理 t_{2g} 和 e_g 轨道分裂的问题上两种方法稍有不同。在晶体场理论中,假定在八面体场中,将 t_{2g} 和 e_g 轨道与在球对称场中的位置相比较, t_{2g} 能级降低,而 e_g 能级升高。而且,在中心离子周围排布在八面体顶点的六个点电荷所建立的静电场的影响下,可以得出结论, t_{2g} 能级降低 $3/5\Delta_0$,而 e_g 能级升高 $2/5\Delta_0$ 。在分子轨道理论中,在形成分子时,原子轨道能量的变化主要起因于量子力学效应及其伴随效应(参看§2-1及§3-2中的讨论)。

4. 在分子轨道理论中,除了考虑在 t_{2g} 和 e_g^* 轨道中的电子外,还考虑到在成键轨道 a_{1g} 、 e_g 和 t_{1u} 中的12个电子。正是这些电子是决定络合物稳定性的主要因素。在晶体场理论中,这12个电子仍然是配位体的电子,并假定产生稳定体系的原因仅仅是带正电荷的中心离子和负电荷的配位体之间的相互吸引。

在实际络合物中,纯离子键和纯共价键都极为罕见。绝大多数配键都兼有离子键及共价键成分。故在目前,人们多半把这二理论,当然也要应用杂化轨道理论,紧密地结合起来,用作理论指导,具体地分析具体络合物的性质,探索其规律,这就是配位场理论。

在分子轨道理论计算中,实际上已同时考虑到各种静电相互作用,随着电子计算机技术的迅猛发展和普及这种计算已逐渐成为日常普通实验室工作。故分子轨道理论有比晶体场理论更优的发展条件与更广阔的发展远景。

在配位场理论的发展中赫贝特、范弗来克等对晶体场理论、哈特曼(H. Hartmann)、欧格尔(L. E. Orgel)等对分子轨道理论作出开创性的贡献外,我国著名量子化学家唐敖庆等人也在配位场理论方面作出了重要贡献^①,找到了弱场和强场的统一

① 唐敖庆等著,配位场理论方法,科学出版社,1979。

方案，并使计算方法标准化了。他们的工作受到了国内和国际化学界的重视和赞扬。

§ 3-4 有机金属络合物

有机金属络合物系指以有机基团为过渡金属原子的配位体的化合物。

虽然早在1831年蔡塞(W. C. Zeise)就制得了第一个公认的有机金属络合物 $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ ，但这一领域长期未受重视。直到1952年夹心型的二茂铁结构被确定之后，才引起了人们的极大兴趣，使有机过渡金属化学迅速发展。目前，过渡金属的有机金属络合物，已经构成了一个庞大而多样的化学领域，并且保持着继续发展和扩大的势头。由于对这类络合物的结构、键合和反应机理的研究，在理论和实用上都极为重要，所以各方面的化学家都从不同的角度进行着研究。

有机金属络合物的内容极其丰富，本节只讨论一些典型化合物。

1. 不饱和烃络合物—— π 络合物的结构

不饱和烃（烯、炔烃等）配位体是以其成键 π 轨道上的电子与中心离子共用形成 σ 配键，同时也用其空的反键 π^* 轨道参与反馈 π 键的形成，这称为 π 络合作用，含有这类配位体的络合物称为过渡金属的 π 络合物。这类络合物中一般都含有 $\sigma-\pi$ 配键。

(1) 金属-乙烯络合物 过渡金属烯烃络合物的典型代表是铂的乙烯络合物。在 K_2PtCl_4 的稀盐酸溶液中通入乙烯气体，则可得到黄色沉淀 $K_2[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ ，这就是铂的乙烯络合物，这就是蔡塞盐。

晶体结构的实验测定表明，在此络合物中 Pt^{2+} 具有按正方形排列的四个配位体，其中三个是氯离子，一个是乙烯。乙烯的

C—C键与 PtCl_3^- 所组成的平面垂直，而且两个C原子与 Pt^{2+} 的距离相等，如图3-4.1所示。

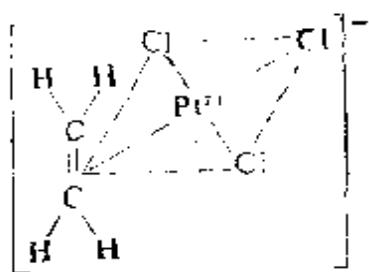


图 3-4.1 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 的结构

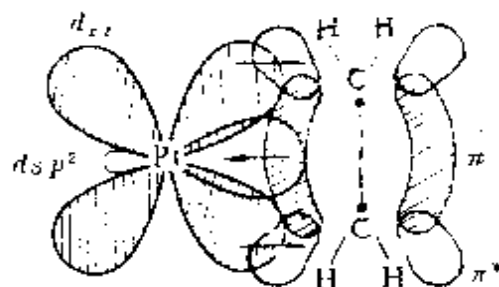


图 3-4.2 乙烯和 Pt^{2+} 的成键情况

现在用络合物的分子轨道理论来讨论 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 中的成键情况。 Pt^{2+} 为 d^8 电子构型，故有一个空的 $5d_{x^2-y^2}$ 轨道，还有 $6s$ 、 $6p_x$ 、 $6p_y$ 、 $6p_z$ 四个轨道也是空的，可组成正方形的 $ds p^2$ 杂化轨道。其中有三个 $ds p^2$ 杂化轨道接受三个 Cl^- 的一对电子，形成三个 σ 配键；剩下的一个 $ds p^2$ 杂化轨道用来与乙烯的 π 轨道形成分子轨道 ψ_σ 和 ψ_σ^* 。这种 σ 配键 ψ_σ 和一般的 σ 键不同，配位体提供的是一对成键 π 分子轨道中的键电子，而不是分子中的孤对电子，所以这时电子云重叠产生的键是指向双键的中心，这种键也称作 μ 键。

另外， Pt^{2+} 中已填充了电子的 d_{xz} 轨道与乙烯中空的反键的 π^* 轨道对称性一致，可相互重叠，组成有效的分子轨道 ψ_π 和 ψ_π^* ，形成一个由 Pt^{2+} 提供一对电子的反馈 π 键。总的成键情况如图3-4.2所示，形成了 σ - π 键。

从电子云的重叠来看，Pt未参加成键的轨道有 p_z 、 d_{z^2} 、 d_{xy} 和 d_{yz} ，它们是非键轨道。画出Pt与 C_2H_4 间的分子轨道与原来轨道间的关系，并加上非键轨道，可得到能级图3-4.3。

Pt^{2+} 有8个 $5d$ 电子， C_2H_4 在 π 轨道中有2个电子，共10个价电子。在 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 的基态中，占据 ψ_σ 、 ψ_π 、 d_{z^2} 、 d_{xy}

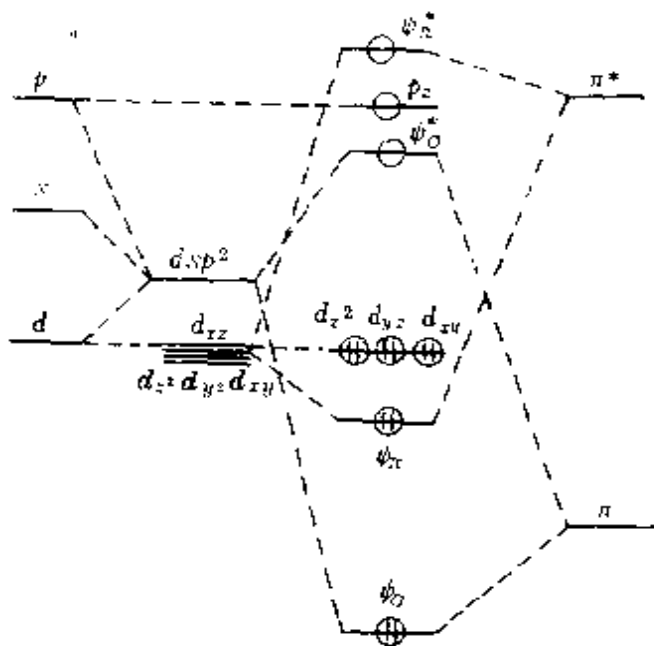


图 3-4.3 [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ 的能级图

和 d_{yz} 轨道, 而 ψ_{σ}^* 和 ψ_{π}^* 空着。成键的 ψ_{σ} 和 ψ_{π} 中都有两个电子占据, 形成了 Pt²⁺ 与 C₂H₄ 间的 σ - π 键。

能形成 σ - π 键的中心金属一般都是 d 电子数较多的, 因为在这种状态时, 金属上较多的 d 电子, 有利于反馈键的形成。如 d^{10} (或相当于 d^{10}) 的 Cu⁺、Ni、Ag⁺、Hg²⁺、Pt 和 d^8 (或相当于 d^8) 的 Fe、Rh⁺、Ni²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺ 等。

例如, 乙烯和 Ag⁺ 的结合。Ag⁺ 的电子结构为 $4d^{10}$, 它和 C₂H₄ 的键合情况如图 3-4.4 所示。其中乙烯提供成键 π 分子轨道中的一对键电子进入 Ag⁺ 的 $5s$ 空轨道, 形成 σ 配键; 同时, Ag⁺ 的有电子的 $4d_{xz}$ 轨道与乙烯反键的 π^* 空轨道对称性一致, 故又可形成反馈 π 键。总的成键情况是形成了 σ - π 键。

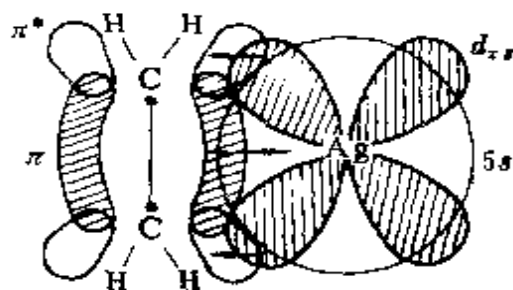


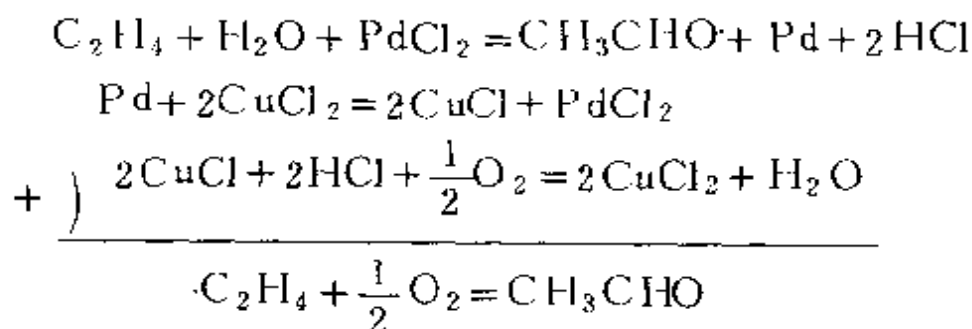
图 3-4.4 乙烯和 Ag⁺ 的成键情况

在以烯烃为配位体的金属烯配合物中, 金属和乙烯之间是以 σ - π 键的形式结合起来的。这时, 由于 σ 键的形成, 是乙烯成键 π 分子轨道中的键电子进入了金属

的空轨道，这就削弱了C—C键的结合；由于反馈 π 键的形成，又使金属的 d 电子进入了乙烯分子的 π^* 轨道，这又进一步削弱了C—C键的结合。所以，由于 $\sigma-\pi$ 键的形成，虽然加强了中心金属和配位体的结合，但同时削弱了配位体内部的结合，也就是说使乙烯分子中的C—C键活化了。实验表明也确实如此，这时乙烯中的C—C键长为1.37 Å，而未配位前只有1.33 Å。烯烃的络合催化理论就是在这个基础上发展起来的。

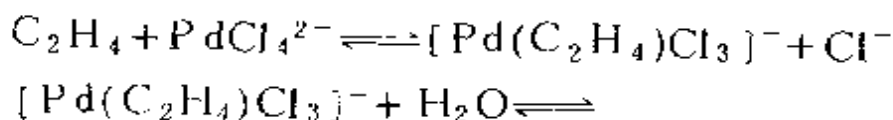
现以在PdCl₂催化下，将乙烯氧化制乙醛为例，说明烯烃的络合催化作用。应当指出，近代石油化学工业中，许多重要的生产过程都与烯烃的络合催化反应有关，而将乙烯氧化制乙醛则是络合催化反应中的典型示例。

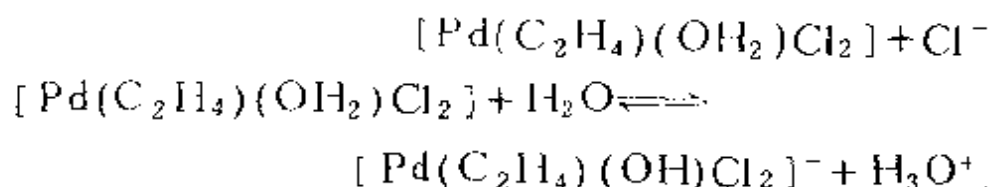
将乙烯与氧或空气的混合物通入作为催化剂的PdCl₂-CuCl₂水溶液中，乙烯以极高的转化率转化为乙醛，这个过程反应在形式上可表示为



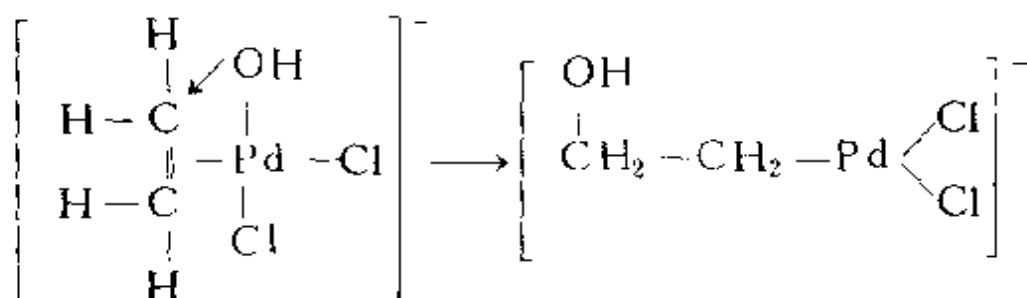
即PdCl₂按化学计量关系不断被还原为金属Pd，Pd则被CuCl₂氧化为PdCl₂，同时CuCl₂还原为CuCl，后者再由氧气或空气氧化为CuCl₂，如此循环往复，反应得以继续进行。

在水溶液中，如果有足够高的Cl⁻离子浓度，保证Pd²⁺转化为PdCl₄²⁻，则乙烯在PdCl₂催化剂作用下氧化成乙醛的反应机理，目前比较公认的说法是按下列步骤进行的

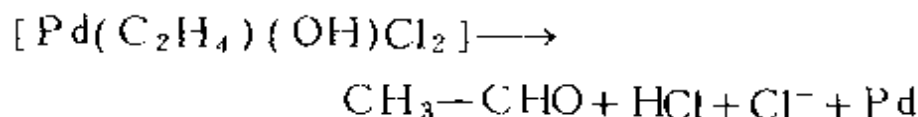




下一步反应是 π 络合物 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$ 转化为 σ 配合物的重排，即假定已配位的乙烯插入到Pd—OH键中去，形成 σ 型有机金属中间络合物



乙烯与Pd配位形成 $\sigma-\pi$ 配键。对乙烯而言，其 π 电子参与 σ 配键时，其给电子能力大于 π^* 接受电子的能力。 $\text{C}_2\text{H}_4-\text{Pd}(\text{II})$ 配键中 σ 键是主要的，而 π^* 的反馈键是次要的，故在 C_2H_4 的C上总的来讲带有一些正电荷，这对 OH^- 的亲核进攻有利，故由 π 络合物转化为 σ 型络合物。但该 σ 中间络合物很不稳定，迅速发生重排和分解，最后得到产物乙醛



以前讨论的在 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 中Pt与 C_2H_4 间的 $\sigma-\pi$ 成键模型，对于所有的金属-烯络合物都是适用的。比如己二烯-1,5形成 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PtCl}_2$ 络合物（如图3-4.5所示），己二烯中的两个双键是作为二合配位体，所以每个双键都可与铂以 $\sigma-\pi$ 配键的形式相联结。

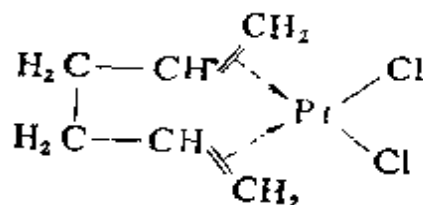
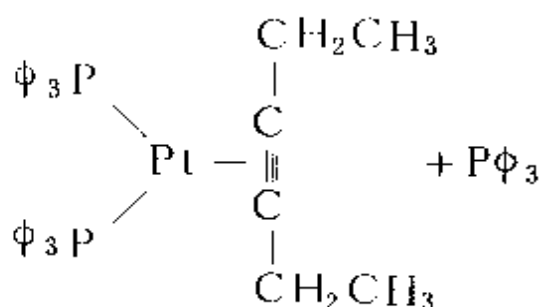
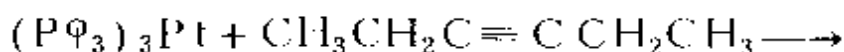
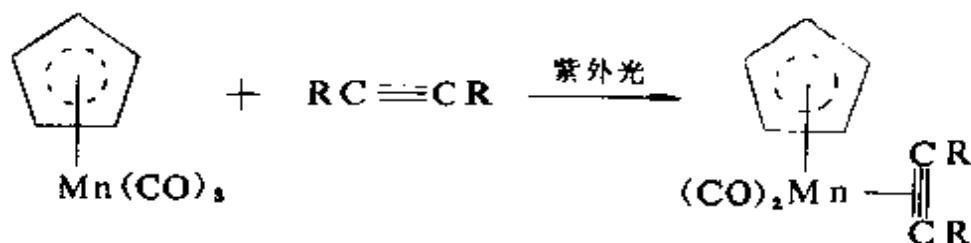


图 3-4.5 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{PtCl}_2$ 的结构

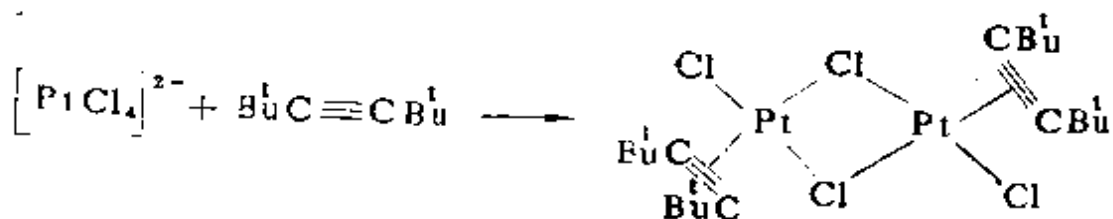
(2) 金属-乙炔络合物 过渡金属的 π 炔络合物为数不多, 双(三有机磷) π 炔铂络合物, 是这些化合物中最稳定和最为人们所熟知的。它可以通过用炔简单地置换三有机磷铂(0价)络合物中的磷配位体来制备, 即



一个炔只配位到一个金属原子上, 相当于一个烯烃配位体的作用。由于炔的三键中只有两个电子参与成键, 因而生成的产物是配位不饱和的。类似的还有

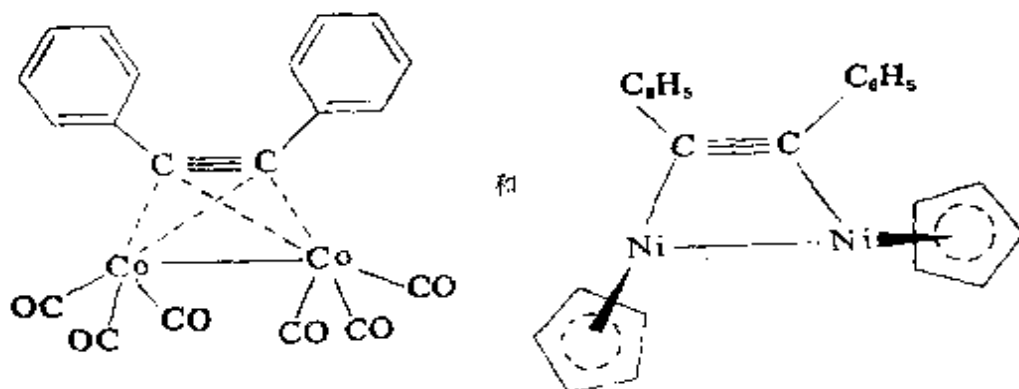


其中R为 CF_3 或苯基。



其中 Bt 为叔丁基。

根据金属-烯络合物中键合的类似性,可以预料到乙炔中两个互相垂直的 π 键中的四个 π 电子,都可以用来与两个互相键连的金属原子成键,例如



有机炔络合物中,金属与炔配体之间的键合情况与有机烯络合物中类似。链炔的成键 π 轨道到金属空的 σ 轨道的授予作用,以及充满电子的金属 d 轨道到链炔空的反键 π^* 轨道的反馈授予作用。总的结果,还是形成了 $\sigma-\pi$ 键,具体如图3-4.6所示。但应当注意,乙炔既可作二电子配体,又可作四电子配体,比乙烯要复杂些。

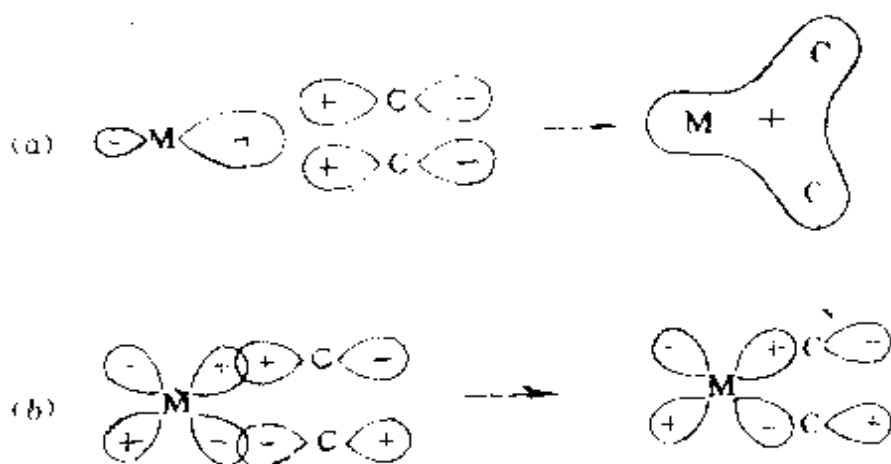


图 3-4.6 金属-乙炔络合物的成键情况

(a) σ 配键, (b) 反馈 π 键

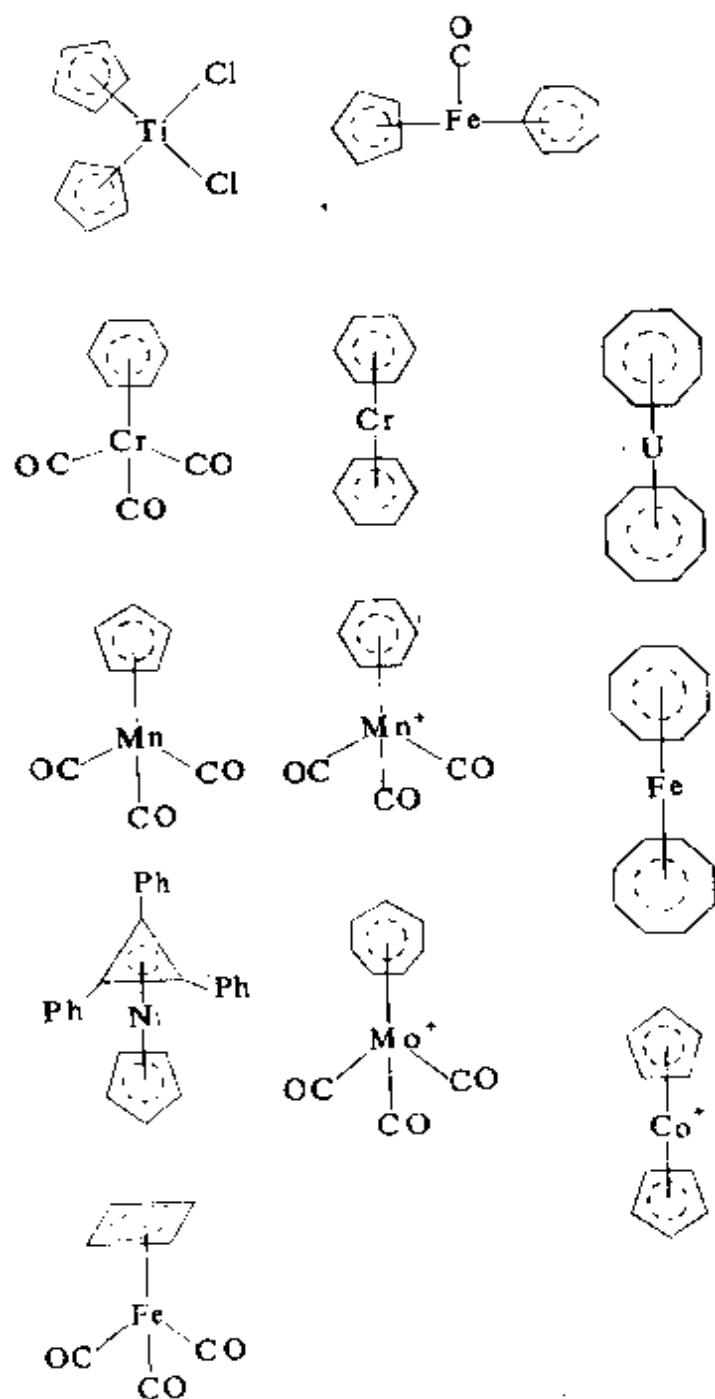


图 3-4.7 若干环多烯与过渡金属络合物的结构

在这类络合物中, 红外光谱的实验表明, 炔配体中碳-碳键的强度减弱了, 因为其伸缩振动频率比正常情况低了约 200 cm^{-1} 。

2. 环多烯和过渡金属的络合物

许多环多烯具有离域 π 键的结构, 离域 π 键可以作为一个整体和中心金属原子通过多中心 π 键形成络合物。

平面构型的对称环多烯 $[\text{C}_3\text{Ph}_3]^+$ (Ph为苯基), $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2-}$, $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$, C_6H_6 , $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ 等的结构和 π 电子数表示如下:

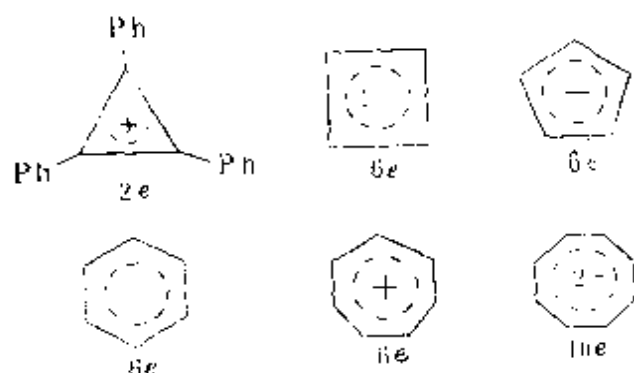


图3-4.7 给出了若干环多烯与过渡金属形成络合物的结构。在环多烯与过渡金属组成的络合物中, 通常环多烯的平面与键轴垂直。这里的键轴不是指中心原子与环上原子的连线, 而是中心原子和整个参与成键的环的中心的连线。在由两个环与金属原子组成的络合物中, 通常两个环是互相平行的, 具有夹心面包式的结构, 例如二苯铬等。

3. 夹心化合物——二茂铁的结构

夹心化合物中最典型的代表是二茂铁。它是由两个环戊二烯游离基夹一个铁原子而形成的一种化合物。环戊二烯俗称茂, 故称它为二茂铁, 其分子式为 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 。在有过量乙二胺存在的条件下使 C_5H_5 与 FeCl_2 起反应便能制得。它是一种橙黄色晶体, 熔点 174°C , 颇耐高温, 加热到 500°C 以上才会使其

分解。二茂铁是1951年首次合成出来的。现在常用作火箭燃料添加剂，汽油抗震剂和硅树脂及橡胶的熟化剂。还可用作紫外线的吸收剂。

根据X-射线结构分析等实验结果^①可知二茂铁是夹心化合物(茂环间距离为332 pm, Fe原子夹在二环中间, 茂环中C—C键键长都相同为143.1 pm), 又有实验表明, 茂环绕着分子的 C_5 轴旋转时, 内旋障碍很小(约 $4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), 接近自由旋转。当二茂铁采取交错型结构时(见右图)属于 D_{5d} 点群。人们常用此构型研究其电子结构。

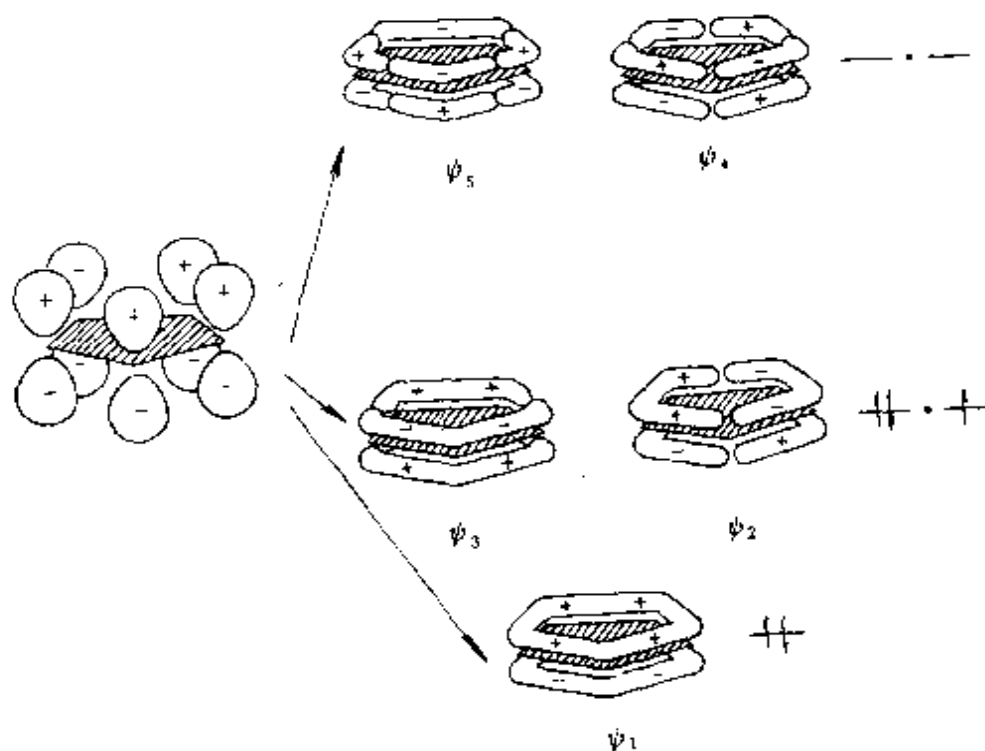
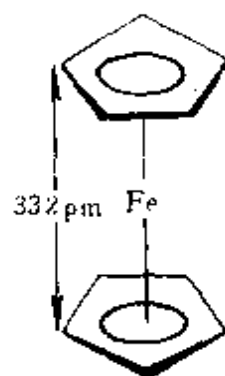


图 3-4.8 茂基的五个大 π 轨道

① G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 9 2424, 1970.

二茂铁的二羧酸(每一茂环上有一个羧基—COOH)的第一电离常数与苯甲酸相近^①,故可以认为在二茂铁中Fe与茂基间化学键不可能是以离子键 $\text{Fe}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_5^-)_2$,而必定是以共价键为主,故用分子轨道理论加以研究。

根据第二章§2-5.3所介绍的弗劳斯特图示法(图2-5.8)可知茂基的五个碳的 p_z 轨道可组合成三个成键轨道即 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 和两个反键轨道 ψ_4 、 ψ_5 。其中 ψ_2 、 ψ_3 互相简并, ψ_4 、 ψ_5 也互相简并(参看图3-4.8)。用 C_{5v} 点群的不可约表示的符号, ψ_1 为 a_1 型, ψ_2 、 ψ_3 为 e_1 型, ψ_4 和 ψ_5 则为 e_2 型。由于茂基只有五个 p_z 电子,故其中只有 ψ_1 是填有一对电子, ψ_2 和 ψ_3 中有一个填一对电子,其他一个则只填有一个电子。在形成二茂铁时,作为近似可只考虑 ψ_1 、 ψ_2 及 ψ_3 这三个成键轨道与Fe的价原子轨道相互作用的情况。在图3-4.9中 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 以及 ψ'_1 、 ψ'_2 、 ψ'_3 分别表示上下二个茂环的成键分子轨道。由此图可以看出,只有 ψ_2 、 ψ'_2 与金属 d_{xz} 以及 ψ_3 、 ψ'_3 与金属 d_{yz} 可以显著交盖形成两个互相简并的强成键分子轨道,属于 D_{5d} 点群的 e_{1g} 不可约表示。 ψ_1 、 ψ'_1 与金属 d_{z^2} 有微弱的交盖,这是因为后者指向前二者的“空腔”,形成弱成键的分子轨道,属于 D_{5d} 的 a_{1g} 。除此而外 ψ_1 、 ψ'_1 还可组合成 a_{1u} , ψ_2 、 ψ'_2 以及 ψ_3 、 ψ'_3 还可组合成 e_{1u} ,金属的 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 属于 e_{2g} ,金属的 $4s$ 也属于 a_{1g} ,共六个基本上不参加成键的分子轨道,但轨道能较低。故二茂铁总共有二个强成键分子轨道 e_{1g} ,一个弱成键分子轨道 a_{1g} 和六个非键轨道 e_{1u} 、 e_{2g} 、 a_{1u} ,都是轨道能较低的。铁有8个价电子 $3d^64s^2$,两个茂基共有10个价电子,总共有18个价电子刚好填满这九个能量较低的分子轨道。故二茂铁是非常稳定的。二茂镍 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 则有20个价电子,故较易被氧化成 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}^{2+}$ 。

① R. B. Woodward, M. Roschlun and M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3458, 1952.

图3-4.10为 $(C_5H_5)_2Fe$ 的能级相关图,为便于观看只把 e_{1g} 各相关轨道全部用实线关联。

§ 3-5 原子簇化合物的结构简介

簇状化合物(简称簇合物)是指含有一个以上金属-金属键(记为M—M)的多核化合物。

1960年前,仅合成出几个簇合物,如 $K_3W_2Cl_9$, $Fe_2(CO)_9$, $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$ 等。1946年用X射线衍射法首次测定了 $K_3W_2Cl_9$ 的结构。这些成果,在当时都未受到应有的重视。

最近十几年中,簇合物化学有了很大发展,已合成出一千多种簇合物。

在原子簇化合物中,有的是两个金属原子直接连接,如 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 、 $[W_2Cl_9]^{3-}$ 等。有的是多个金属原子互相成键,形成 M_3 、 M_4 、 M_5 、 M_6 、 M_8 等原子集团,组成平面三角形,四面体形,八面体形和立方体形的原子簇。如图3-5.1所示。在原子簇化合物中,金属原子簇形成核心,周围通过多种形式的化学键和配位体结合在一起。



图 3-5.1 多个金属原子组成的原子簇

不少簇合物具有特殊的催化活性,例如铑的多种羰基簇可使CO加氢生成醇等。有的还具有特殊的生物活性和超导性能。由于多核簇和异核簇中结构和键合方式复杂多样,有不少不符合经典的成键和结构规律,为新的化学理论提供了许多宝贵资料。所以对簇合物的研究,已经引起了合成化学、材料科学和理论化学界的极大兴趣。

1. 原子簇化合物的分类及金属-金属成键的判据

簇合物的分类法主要有三种。第一种是根据配体类型，一般可粗分为羰基簇和非羰基簇两大类。第二种是根据金属原子数或核数，可粗分为低核簇和高核簇（四原子以上）两大类。第三种是根据成簇金属的异同，而分同核簇和异核簇两大类。

最简单的双核簇化合物的典型代表为 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 等，这在§3-2.2(3)中已经提及。它们的结构为如图3-5.2所示。

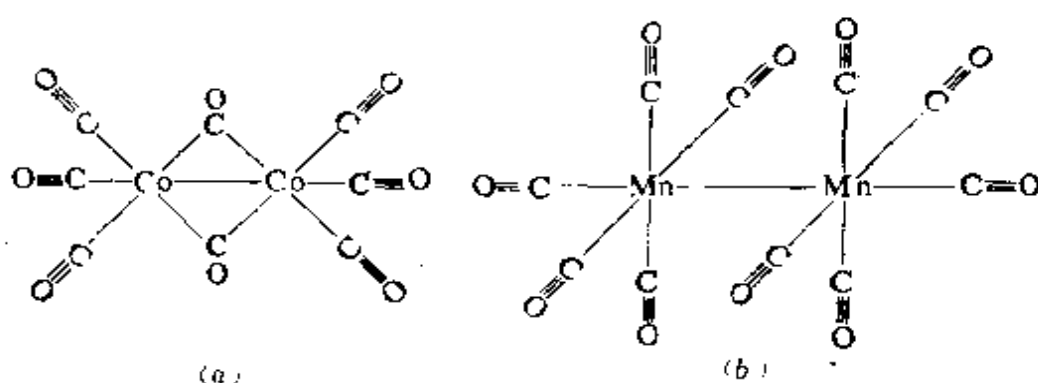


图 3-5.2 (a) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 及 (b) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的结构

要确定某化合物是否属于簇化合物其关键在于要确定其中有无金属-金属键的生成。

形成 $\text{M}-\text{M}$ 键的主要条件是：(1) 低的金属氧化态 ($\leq \text{II}$)，这可使价壳轨道有足够的大小，在不过多增加“原子实”排斥力的前提下，使价轨道间有足够的重叠；(2) 价电子不能过多，多了会占据反键轨道；(3) 有适当的价组态和金属-配体成键体系。

除了上述必要的理论分析外，要判断是否形成了 $\text{M}-\text{M}$ 键主要依据下列实验方法的综合分析。

(1) 键长 一般认为当金属原子间键距和金属晶格中的差不多或显著减小时，就要考虑形成了 $\text{M}-\text{M}$ 键。例如 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 单键键长为 273 pm 与金属钼中 272 pm 相差不大。目前已知的金属原

子间最短键长是存在于簇化合物 $[\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_4]^{4-}$ 中的Cr—Cr四重键184.7 pm (所谓“超键”)。又如, 经X射线结晶分析表明, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 和 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 具有类似的空间构型, 如图3-5.3所示。这两个阴离子中, 氯原子构成的两个八面体共用一个面, 如果金属处在这两个八面体的两个中心, 则M—M键距应接近280 pm。但实测结果, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 中Cr—Cr键距为312 pm, 比金属铬中260 pm左右大很多, 表明其中铬原子间不能成键。在 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 中W—W键距为214 pm比金属钨中270 pm短, 表明其中W—W是成键的。

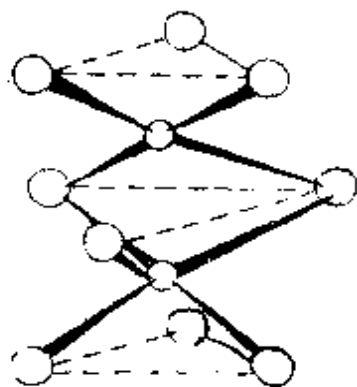


图 3-5.3 $[\text{M}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的结构(M=Cr或W) 的磁矩值表明其中存在高自旋 d^3 构型的 Cr^{3+} , 因此证实不存在Cr—Cr键。但是, $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ 的磁化率测定表明是反磁性物质, 结合其较短的W—W键距(214 pm), 说明 d 电子偶合而形成了W—W键。

有时, 金属间的未偶合电子还可通过其他方式, 而发生自旋偶合。例如, 通过桥基可以发生反铁磁性偶合, 而使化合物的磁矩为零。因此, 在用磁性来判断M—M的存在时, 需考虑到这种因素的影响。

(3) 键能 通常认为M—M键能在 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上的化合物才是簇合物。M—M键能可从热化学或光谱数据求得, 但只

应当注意, 化合物中金属间距离还受其他因素的影响。例如金属间有桥基相连时, 也可使M—M间距变小。

(2) 磁性 通过磁性测定, 可知化合物的磁矩大小。若配位后磁矩小于孤立金属的磁矩之和, 一般就表示通过直接偶合形成了M—M键。例如, $[\text{Cr}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

有在同类型簇合物及同种测定方法的情况下, 比较不同金属的M—M键能才有意义。孔诺(Connor)根据量热法测得一些晶态羰基簇的标准生成焓, 从而导出M—M键能列于表3-5.1中。从表中数据看来, 羰基簇中的M—M键能变化较有规律。一般说来, 同类簇合物中同族金属的M—M键能从上到下增大, 但也有例外。

表 3-5.1 一些羰基簇的M—M键能

| 簇合物 | M—M键能 kJ·mol ⁻¹ | 簇合物 | M—M键能 kJ·mol ⁻¹ | 簇合物 | M—M键能 kJ·mol ⁻¹ |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Mn ₂ (CO) ₁₀ | 101 | Fe ₃ (CO) ₁₂ | 82 | Co ₁ (CO) ₁₂ | 83 |
| Tc ₂ (CO) ₁₀ | 180 | Ru ₃ (CO) ₁₂ | 117 | Rh ₁ (CO) ₁₂ | 114 |
| Re ₂ (CO) ₁₀ | 187 | Os ₃ (CO) ₁₂ | 130 | Ir ₁ (CO) ₁₂ | 130 |

簇合物的键能数据至今很不完全, 不同方法测得的数据也常差别较大, 难以比较。高核簇中的键能测定更为困难。

(4) 振动光谱 研究M—M键最通常的方法是借助于振动的频率和力常数, 因为它间接地和键强度有关。实验表明, M—M单键约在150—250 cm⁻¹, 多重键的频率范围较大, 如Re≡Re约为285 cm⁻¹。

此外, 电子光谱和光电子能谱的数据, 也是判断M—M键的实验方法之一。

2. 原子簇化合物的成键理论简介

簇合物的成键理论, 主要解决簇合物中特别是金属骨架中的价电子分布情况, 即簇价电子总数, 电子结构和簇合物几何构型的关系, 以及由此而决定的簇合物的物理化学性质。

(1) 18电子规则 18电子规则也叫“有效原子序数”(EAN)法则, 是西奇维克提出来的。他认为: 低氧化态(一般为0和-1)过渡金属配合物的稳定性, 是由于中心原子的价壳层轨道(5个nd, 1个(n+1)s和3个(n+1)p, 共9个)全被填满(18电子),

使之具有惰性气体的电子构型。也就是络合物中每个金属原子有 n_e 个价电子, 如无金属-金属键生成, 应有 $N_{\text{配}}$ 个配位体供给 $2 \times N_{\text{配}}$ 个价电子, 使 $2 \times N_{\text{配}} + N_{\text{金}} \times n_e = 18 \times N_{\text{金}}$ 的关系得以满足, 但每生成一个金属-金属单键就已为每个有关金属原子提供两个为达惰气结构所需电子 (可认为“互相提供”), 因此设用 $N_{\text{金}}$ 表示价电子总数应有

$$N_{\text{金}} = 18 \times N_{\text{金}} - 2 \times N_{\text{M-M}}$$

的关系, 其中 $N_{\text{M-M}}$ 表示金属原子间单键总数。

对一个确定的簇合物, 其簇价电子总数 $N_{\text{金}}$ 是知道的, 故可利用该式求出簇中 M—M 单键的数目 $N_{\text{M-M}}$, 进而判断出簇合物的骨架结构。

例如, 对于簇合物 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, 可以算出 $N_{\text{金}} = 4 \times 9 + 12 \times 2 = 60$, $18 N_{\text{金}} = 18 \times 4 = 72$, 进而求出 $N_{\text{M-M}} = (72 - 60) / 2 = 6$ 。表明簇合物 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 的金属骨架应有六条边, 即形成六个 M—M 单键, 应为四面体形。四核簇大多数都具有四面体形, 但也有少数例外。如簇合物 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$, 其 $N_{\text{金}} = 4 \times 7 + 16 \times 2 + 2 = 62$, $18 N_{\text{金}} = 18 \times 4 = 72$, 故 $N = 5$ 。所以 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 的骨架结构是有五键的菱形, 如图 3-5.4 所示。

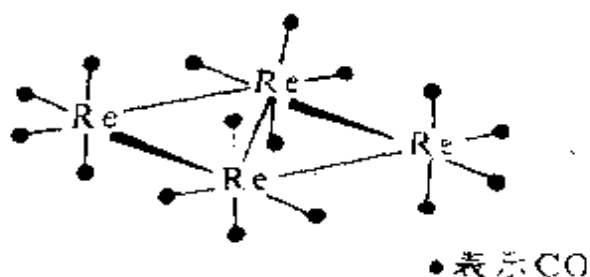


图 3-5.4 $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ 的结构

又如, 对于簇合物 $\text{CoNi}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2$, 可以算出 $N_{\text{金}} = 9 + 2 \times 10 + 3 \times 5 + 2 \times 2 = 48$, $18 N_{\text{金}} = 18 \times 3 = 54$,

可得 $N_{M-M} = 3$ ，说明金属原子间有三个 M—M 键，故簇骨架为三角形构型。

18 电子规则对低核簇（2~4 原子）比较有效，四核以上的高核簇的键合和结构情况比较复杂，不符合 18 电子规则，这可见表 3-5.2。

表 3-5.2 羰基簇中 18 电子规则的应用

| 金属原子数 $N_{\text{金}}$ | 化合物 | 结构 | 簇价电子总数 $N_{\text{总}}$ | $18 \times N_{\text{金}}$ | N_{M-M} |
|----------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|--------------------------|-------------|
| 1 | $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | 八面体 | $12 + 6 = 18$ | 18 | 0 |
| 2 | $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ | 两个八面体借 M—M 键连接 | $20 + 14 = 34$ | 36 | 1 |
| 3 | $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ | 金属原子构成三角形骨架 | $24 + 24 = 48$ | 54 | 3 |
| 4 | $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ | 金属原子构成四面体骨架 | $24 + 36 = 60$ | 72 | 6 |
| 5 | $\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}$ | 金属原子构成三角锥体骨架 | $24 + 50 + 2 = 76$ | 90 | 不符合 18 电子规则 |
| 6 | $\text{Co}_6(\text{CO})_{12}$ | 金属原子构成八面体骨架 | $28 + 51 + 2 = 81$ | 108 | 不符合 18 电子规则 |

(2) $9n - L$ 规则 我国著名量子化学家唐敖庆等人^①，从讨论过渡金属原子簇化合物中成键轨道和反键轨道总数的角度，探讨了金属原子簇化合物的结构规律。

基于过渡金属原子电子结构的特点，可以认为在过渡金属原子簇化合物中存在下列情况：

(i) 金属原子簇化合物由两部分构成：一部分为金属原子构

① 唐敖庆等，科学通报，1 (1963)，23。

成的骨架，另一部分为配位体。骨架通常是以金属原子为顶点的多面体，其顶点数 n 等于原子簇化合物中的金属原子总数。

(ii) 每个金属原子都可以提供 9 个价轨道与其他原子相作用，其中包括 5 个 d 轨道，1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道。金属原子所贡献的总的轨道数为 $9n$ 。

(iii) 骨架中邻近的两个金属原子间存在着相互作用使其相结合，在这种结合中，每个金属原子都提供一个轨道相作用，同时产生一个成键轨道和一个反键轨道。每一对金属原子间的这种结合，恰恰又对应着骨架多面体中连接这两相邻金属原子顶点的一条边，因此骨架的形成总共产生的反键轨道数等于该多面体的边数 L 。

(iv) 骨架与配位体的结合有两种方式，一种是纯由配位体提供两个电子所形成的配位键，一种为由配位体和骨架各提供一个电子形成的共价键。但是，无论何种形式的结合，配位体和骨架都需要各提供一个轨道，相互作用的结果只能是产生一个成键轨道和一个反键轨道，并且用该成键轨道来容纳这两个电子。

由此立即可得，在过渡金属原子簇化合物中，成键和非键轨道的总数为 $9n - L$ 。若它们都填满电子，则原子簇化合物的电子数为 $2(9n - L)$ ，此时会有稳定的结构。这里所谓的电子数是指金属原子的价电子和配位体中参与同骨架成键的电子数目的总和。

由于非键轨道上电子的填充与否不会影响分子的稳定性，因此可能存在着电子数略低于 $2(9n - L)$ 的稳定的金属原子簇化合物，而在骨架与配位体相结合时，若所形成的反键轨道中有一个或两个的能级接近或低于非键轨道，则电子也可能填充到这样的轨道，使原子簇化合物的电子数可以略高于 $2(9n - L)$ 。但是，大多数金属原子簇化合物的电子数是应该等于 $2(9n - L)$ 。

表 3-5.3 中给出了一些金属原子簇化合物的 $(9n - L)$ 值。

表 3-5.3 金属原子簇化合物的(9n-L)规则

| 骨架型 | 顶点数 n | 边数 L | 9n-L | 实 例 | 价电子总数 | |
|--------|----------|---------|------|--|-----------|---------|
| | | | | | N=2(9n-L) | 实际 N |
| 单核 | 1 | 0 | 9 | Ni(CO) ₅ | 18 | 18 |
| 双核 | 2 | 1 | 17 | [(C ₅ H ₅ -Ni) ₂ C ₅ H ₅] ⁺ | 34 | 34 |
| 三角形 | 3 | 3 | 24 | M ₃ (CO) ₁₂ , M=Fe, Ru, Os | 48 | 48 |
| 四面体 | 4 | 6 | 30 | M ₄ (CO) ₁₂ , M=Co, Rh, Ir | 60 | 60 |
| 蝴蝶形 | 4 | 5 | 31 | Re ₄ (CO) ₁₆ ² | 62 | 62 |
| 四边形 | 4 | 4 | 32 | Pt ₄ (CH ₃ COO) ₃ | 64 | 64 |
| 三角双锥 | 5 | 9 | 36 | Os ₅ (CO) ₁₆ | 72 | 72 |
| 四角锥 | 5 | 8 | 37 | Fe ₅ (CO) ₁₅ C | 74 | 74 |
| 双帽四面体 | 6 | 12 | 42 | Os ₆ (CO) ₁₈ | 84 | 84 |
| | | | | Ru ₆ (CO) ₁₇ C | 84 | 86 |
| 八面体 | 6 | 12 | 42 | Cu ₆ H ₈ (PPh ₂) ₆ | 84 | 84 |
| | | | | Rh ₆ (CO) ₁₆ | 84 | 86 |
| | | | | Co ₈ (CO) ₁₇ ² | 84 | 86 |
| 三棱柱体 | 6 | 9 | 45 | [Rh ₆ (CO) ₁₃ C] ²⁺ | 90 | 90 |
| 单帽四面体 | 7 | 15 | 48 | Rh ₇ (CO) ₁₆ ²⁺ | 98 | 98 |
| 四方反棱柱体 | 8 | 16 | 56 | [Co ₈ (CO) ₁₈ C] ² | 112 | 114 |
| 六面体 | 8 | 12 | 60 | Ni ₈ (PPh ₃) ₈ (CO) ₁₈ | 120 | 120 |

有关原子簇化合物的结构规则，有韦德 (Wade) 规则^①，我国徐光宪提出的 (nxcπ) 格式^②、卢嘉锡^③、张乾二^④等人也都做出了很好的工作。

综上所述，与经典的单核络合物相比，簇状络合物的结构具有如下的特点：(i) 簇状络合物的结构是以金属原子所构成的金属簇骨架为特征，骨架中的金属原子以一种多角形或多面体排列着。绝大多数是三角形或以三角形面为基本结构单元构成的多面体。(ii) 簇的结构中心多数是“空”的，无中心金属原子存在，但有少数如铑、金等的某些金属簇具有中心原子。例如 Au_n(SCN)₃(PPh₃)₇。(iii) 簇的金属骨架结构中的“边”并不代

① K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, 1971。

② 徐光宪，高等学校化学学报，3(1982)，114。

③ 卢嘉锡，中国化学会1978年年会学术报告集，科学出版社，(1981)，35。

④ 张乾二，厦门大学学报，2(1981)，226。

表经典价键理论的双中心电子对，骨架中的成键作用以离域多中心键为主要特征。随着簇中电子数目的增加，成键电子的非定域化程度增加。(iv)占据骨架结构中的顶点不仅可以是同种或异种过渡金属原子，也可以有杂原子，如主族金属原子，甚至非金属原子C、B、P等。

思考题及习题

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 是高自旋配合物，但在空气中仍氧化成三价钴配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，变成低自旋，试用价键理论(参看无机化学有关内容)和配位场理论来解释，看哪种比较合理。

2. Ni^{2+} 的低自旋络合物常常是平面正方形四配位结构，高自旋络合物则都是四面体场结构式。试用配位场理论解释。

3. 将 C_2H_6 和 C_2H_4 通过 AgNO_3 溶液能否将它们分开?若能，则说明微观作用机理。

4. 对于电子组态为 d^x 的八面体过渡金属离子络合物，计算其：(1)分别处在高、低自旋基态时的能量；(2)当高、低自旋具有相同能量时，成对能 P 和晶体场分裂能 $10Dq$ 的关系。

5. 试用价键理论和配位场理论解释下面络合物的磁性，并指出其未成对电子数。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ 是低自旋配合物， $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 是高自旋配合物。

6. 络离子 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 是无色的，估计它有几个未成对电子。

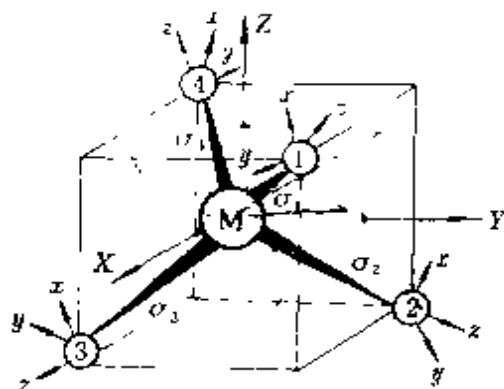
7. 络合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ 只有两种异构体，若此络合物为正六角形构型，应当有几种异构体?若为三角柱型，又有几种异构体?那么到底应是什么构型?

8. $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 是比较稳定的络离子，它是用什么轨道成键的?它的磁性怎样?

9. 已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 $\Delta < P$ ，而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的 $\Delta > P$ ，试解释此区别的原因，并用稳定化能推算出二者的 d 电子构型和磁性。

10. N_2 与CO和过渡金属络合能力的相对大小如何?CO与金属络合反应发生在哪一端?

11. 我们选择四面体络合物整个分子的坐标系及各个配位体的局部坐标系如下图所示:



试求出配位体 σ 群轨道的表示形式。

12. 为什么羰基络合物中过渡金属可以是零价 (例如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$), 甚至是负价 (例如 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$)?

13. 簇状络合物的结构具有哪些特点?

14. 根据磁化率的测定, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为反磁性, 而 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 有 2 个未成对的电子; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 只有一个未成对的电子, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 有 5 个未成对的电子。分别用价键理论和晶体场理论予以说明。

15. 已知: (a) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的分裂能为 10400 cm^{-1} , 而 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的分裂能为 13700 cm^{-1} ; (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的分裂能为 32800 cm^{-1} , 而 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的分裂能为 35000 cm^{-1} , 试说明 (b) 中二者间的差值为什么没有 (a) 中二者间的差值大。

16. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 是正四面体构型, 而 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 是压平四面体。试说明原因。

本章主要参考书目

- [1] 徐光宪, 王祥云, 《物质结构》, 第二版, 高等教育出版社, (1987)。
- [2] 谢有畅等, 《结构化学》(上), 人民教育出版社, (1979)。
- [3] 吉林大学等, 《物理化学基本原理》(下), 人民教育出版社, (1977)。
- [4] 何福成, 《结构化学》, 人民教育出版社, (1979)。
- [5] F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry*, (1980)。

- [6] J . E . Huheey, *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 3rd ed(1983).
- [7] L . E . Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*, (1961).
- [8] J . N . Murrell etc, *Valence Theory*, (1970).
- [9] C . J . Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, (1962).
- [10] М . Е . Дяткина, Основы Теории Молекулярных Орбиталей, (1975).
- [11] M . Orchin etc, *Symmetry, Orbitals and Spectra*, (1971).
- [12] R . F . 黑克著, 南开大学化学系有机组译,《有机过渡金属化学》, 科学出版社, (1984)。
- [13] 沈斐凤等编著,《现代无机化学》, 上海科学技术出版社, (1985)。

第四章 分子结构测定方法的原理及应用

前面几章从量子力学的基本原理出发，侧重于从理论上讨论了有关原子、分子和络合物的电子结构。要注意，所有这些理论分析都是在大量实验的基础上进行的，而且它的正确性及其发展都将有待于进一步的实验验证。当然，实验离不开理论的指导。当我们运用现代实验方法——色谱、质谱、热谱、光谱、波谱、能谱、衍射、激光技术、电子显微技术等研究某一物质后，可以从各个不同的角度获得我们所需要的信息，然后在理论的指导下进行分析、综合、推理、判断，得出关于结构的合乎逻辑的结论。因此，学习测定分子结构的实验方法的原理及其能够提供的结构信息将是十分必要的。另外，前三章仅讨论了无外场情况下原子和分子的电子运动。本章将涉及到分子的振动、转动以及在外磁场中的电子自旋和核自旋运动。因此，通过本章学习还能使我们对于分子的各种运动方式有一个较为全面的认识。本章重点介绍分子光谱、波谱（核磁共振和电子自旋共振）以及光电子能谱。衍射法将在第五章晶体结构中介绍。

§ 4-1 分 子 光 谱

1. 分子光谱的分类及其所在的波段

分子光谱乃是对分子所发出的光或被分子所吸收的光进行分光所得到的光谱。这里光的含义是广义的，包括各种波段的电磁辐射。在原子结构理论中我们已经阐明，原子光谱中的每根谱线是原子中电子在两个能级间跃迁的结果，而原子结构理论的发展就是以能精益求精地说明各种原子光谱产生的原因作为主线的。相

仿, 分子光谱中每根谱线是分子在两个能级间跃迁的结果。目前分子结构理论中最主要的一种理论, 分子轨道理论, 就是在分子光谱的实验数据基础上建立和发展起来的。最近廿多年来, 光电子能谱实验技术的发展则为分子轨道理论的发展提供了更直接更丰富的实验基础。但各种类型的分子光谱仍不失其重要意义, 特别是红外光谱在测定有机分子结构方面获得了广泛的应用。紫外光谱在化学分析方面以及物质的发色理论方面都有重大的意义。分子光谱的实验数据经理论处理后还可用来计算理想气体的热力学函数, 对化学热力学的发展及其在生产实验中的应用都有重要的作用。

分子光谱要比原子光谱复杂得多。用摄谱仪拍摄的分子的紫外可见光谱是由数目极多的、彼此相距很近的谱线构成的。当摄谱仪的分辨能力不足以把这些谱线分开时, 诸光谱线就连成一片表现为带状。例如图4-1.1(a)就是用摄谱仪拍摄的 I_2 (气态)的可见吸收光谱, 这是带状光谱。如用记录议记录分子的紫外可见吸收光谱, 则为多个具有一定宽度的吸收峰。例如图4-1.1(b)就是用记录议记录的 I_2 (气态)的可见吸收光谱。

分子光谱的复杂性是分子内部运动复杂性的反映。例如双原子分子有两个核, 这两个核除作平移运动外, 还可绕着它们的质心作转动运动, 也可相对地作振动运动。下面将要详细说明, 分子的转动和振动运动的能量也和电子的运动一样, 都是量子化的。(实际上平移运动的能量也是量子化的, 只不过两个能级差过小, 一般情况下只及 10^{-18} eV左右, 在光谱上反映不出来而

当分子的价电子能级发生跃迁时常伴随着振动能级和转动能级的跃迁，故价电子在每两个能级间的跃迁所对应的能量差往往不是象原子那样表现为一个确定的数值，而是表现为多个彼此相差很小的数值。



图 4-1.1(a) 用摄谱仪拍摄的 I_2 (蒸气) 的可见吸收光谱 (见参考书 [6] p. 38)

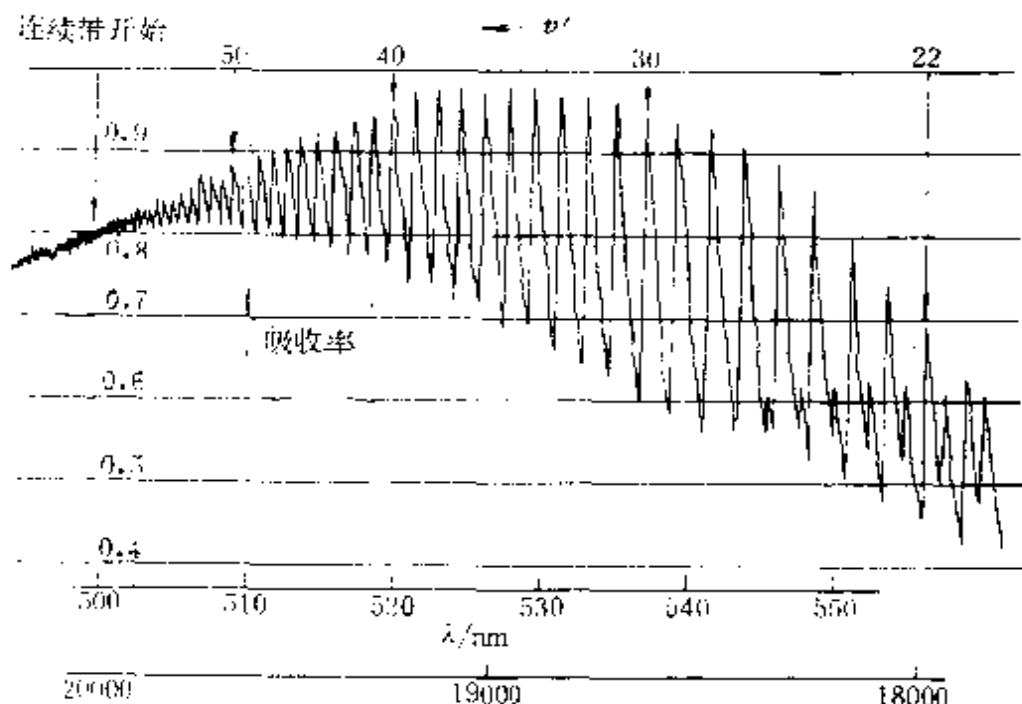


图 4-1.1(b) 用记录仪记录的 I_2 (蒸气) 的可见吸收光谱
(见参考书 [7] p. 104)

为要能方便地由能级差确定各种类型光谱所在的波段以及带状光谱的详细结构，在表 4-1.1 中列出根据爱因斯坦光的量子论

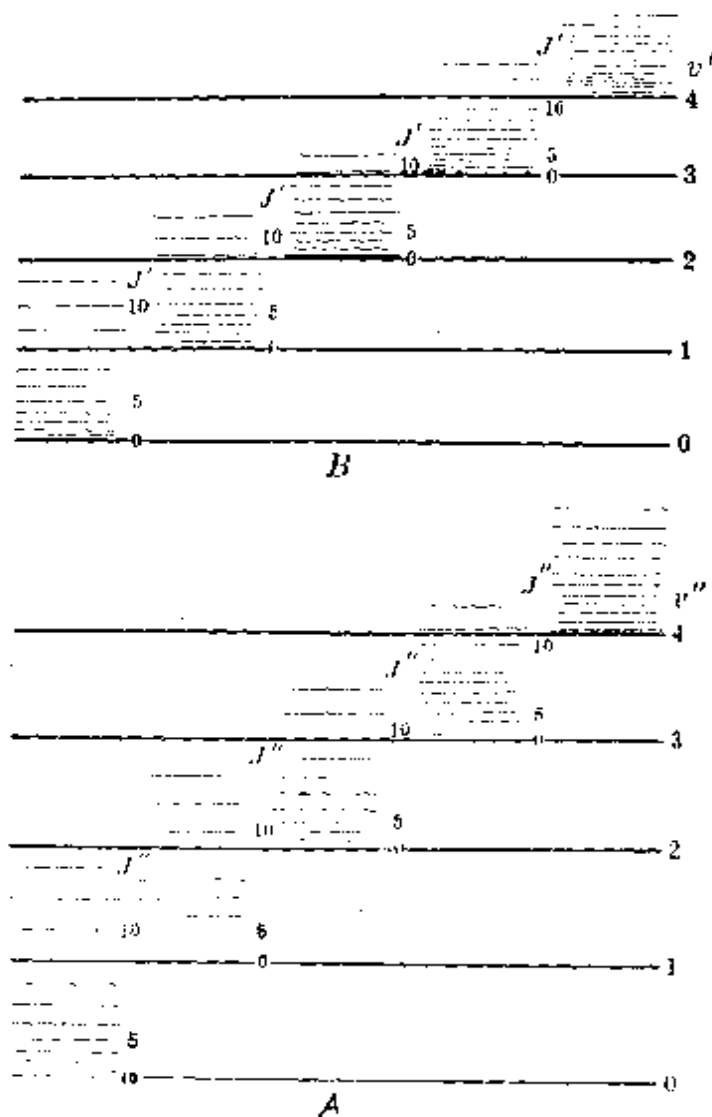


图 4-1.2 双原子分子的电子(A, B)、振动(v'' , v')及转动(J'' , J')能级示意图

以及其他关系推导所得常用的各种能量单位之间的关系，此表简称为研究光谱用转换因子表。

当只有转动能级发生跃迁时，所对应的分子光谱称为转动光谱。由转动能级差的数量级和表 4-1.1 可求得分子转动光谱的波数范围约介乎 $0.8 \sim 81 \text{ cm}^{-1}$ 之间，所对应的波长大约介乎 $1.25 \sim 0.012 \text{ cm}$ 之间。这相当于微波和远红外波段。分子的转动光谱最为简单。近年来，由于微波技术的发展，分子的转动光谱的研究

表 4-1.1 研究光谱用转换因子表

(表中 \odot 表示两个量相当)

$$\tilde{\nu}(\text{波数}) = 1/\lambda(\text{波长}) = \nu(\text{频率})/c(\text{光速})$$

$$\varepsilon(\text{光子能量}) = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

$$1\text{ eV}(\text{电子伏特}) = 1.60219 \times 10^{-19}\text{ J}$$

$$1\text{ eV} \odot 2.4179659 \times 10^{14}\text{ s}^{-1}$$

$$1\text{ eV} \odot 8065.465\text{ cm}^{-1}$$

$$1\text{ J} = 6.24146 \times 10^{18}\text{ eV}$$

$$1\text{ s}^{-1} = 4.135707 \times 10^{-15}\text{ eV}$$

$$1\text{ cm}^{-1} = 1.23985 \times 10^{-4}\text{ eV}$$

有了很大的发展。

在振动能级发生跃迁时总是伴有转动能级的跃迁，所对应的分子光谱称为振动-转动光谱。其波数范围约介乎 $400 \sim 8000\text{ cm}^{-1}$ 之间，相应的波长约为 2.5×10^{-3} 到 $1.25 \times 10^{-4}\text{ cm}$ 之间，这相当于红外光谱波段，故分子的振动-转动光谱往往称之为红外光谱。红外光谱已在化学结构分析中获得非常广泛的应用，几乎成为化学实验室中的常规仪器之一。

分子的电子光谱结构较为复杂，其波数约介乎于 $8000 \sim 160000\text{ cm}^{-1}$ 之间，波长约介乎 1.25×10^{-4} 到 $6.25 \times 10^{-6}\text{ cm}$ 或 1250 nm 到 62.5 nm 之间，在近红外到远紫外波段（包括可见光波段）之内。大多数分子的电子光谱在紫外波段。

2. 分子的转动光谱

在讨论双原子分子的转动光谱时，假定双原子分子为一刚性转子（图4-1.4），即（1）把两个原子看作体积可以忽略不计的质点，其质量分别为 m_A 和 m_B ；（2）认为原子间的平衡核间距 $R_{e,q}$ 在转动过程中保持不变。试设想分子绕质心 C 以角速度 ω 作转动运动的情况：

原子 A 与 B 的线速度为

$$v_A = R_{C_A} \omega$$

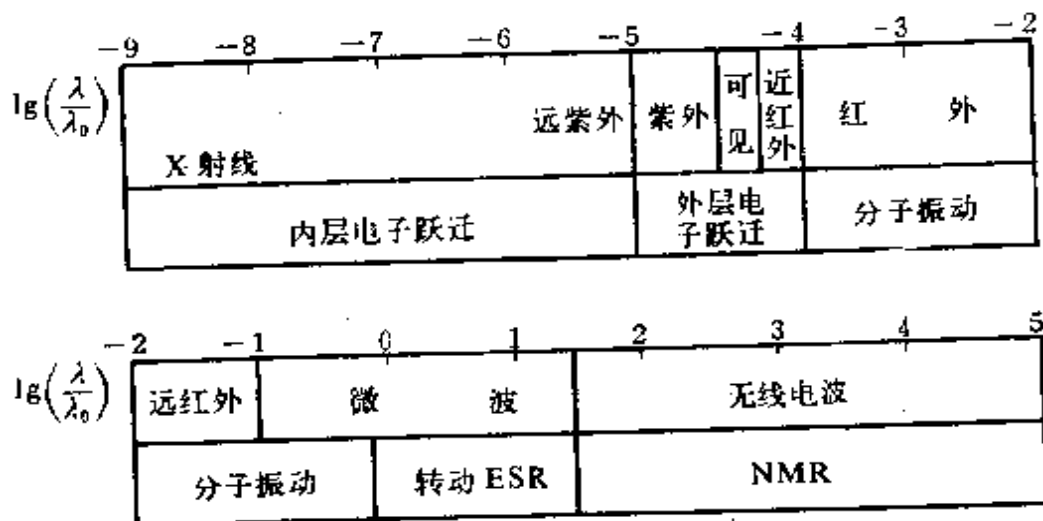


图 4-1.3 各种分子光谱所分布的波段示意图

$$v_B = R_{CB} \omega$$

动能为

$$\epsilon_A = \frac{1}{2} m_A v_A^2$$

$$\epsilon_B = \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

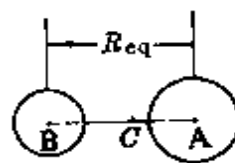


图 4-1.4 双原子分子 A B 的刚性转子模型

故分子的总转动能为

$$\epsilon_{\text{转}} = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

由质心的定义可得

$$R_{CA} = \frac{m_B}{m_A + m_B} R_{eq}$$

$$R_{CB} = \frac{m_A}{m_A + m_B} R_{eq}$$

代入上式即得

$$\epsilon_{\text{转}} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (4-1.1)$$

式中
$$I = \mu R_{eq}^2 \quad (4-1.1a)$$

称之为分子的转动惯量；

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (4-1.1b)$$

为折合质量 (Reduced Mass) (参看 §1-6 图1-6.1)。

(4-1.1)式表明，分子的转动运动可用一个质量为 μ ，以 R_{eq} 为半径绕着一个圆心以角速度 ω 作旋转运动的质点来模拟。

若与平移运动的动能公式 $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$ 相比较，可知转动惯量 I 相

当于惯性质量 m ，角速度 ω 则相当于速度 v 。

人们又常仿照平移运动中动量 $p = m \times v$ 定义角动量

$$M = I \times \omega$$

则

$$\varepsilon_{\#} = \frac{1}{2I} M^2 \quad (4-1.2)$$

在原子结构理论中，我们已知，当电子绕核运动时，由求解其薛定谔方程可知，其角动量的绝对值的平方 $|M_e|^2$ (右下标 e 表示电子) 是量子化的 (参看1-8.6式)

$$|M_e|^2 = l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

l 称之为角量子数。仿此，可得结论，刚性转子的角动量绝对值平方 $|M|^2$ 也是量子化的，所以

$$|M|^2 = J(J+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4-1.3)$$

J 称之为转动量子数。若把 (4-1.3) 式代入 (4-1.2) 式可得量子化的刚性转子的转动运动能量 $\varepsilon_{\#}$ ，即

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{转}} &= \frac{1}{2I} J(J+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad J=0, 1, 2, \dots \quad (4-1.4) \end{aligned}$$

由 (4-1.4) 式可得分子的转动运动相邻二能级的间隔为

$$\begin{aligned} \Delta E(J, J+1) &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(J+1) \end{aligned}$$

或
$$\begin{aligned} \Delta E(J, J+1) &= 2B_e h(J+1) \\ &= \underline{2Bhc(J+1)} \quad (4-1.5) \end{aligned}$$

在(4-1.5)式中

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ s}^{-1} \quad (4-1.6a)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \text{ cm}^{-1} \quad (4-1.6b)$$

分别称之为以 s^{-1} 和以 cm^{-1} 做单位的转动常数。

由(4-1.5)式可知, 随着转动量子数 J 的增大, 转动能级差越来越大。

由量子力学含有时间的微扰理论可知, 只有偶极矩不为零的分子才有可能在外界电磁辐射的可变电磁场作用下, 发生转动运动能级的跃迁表现出转动光谱; 并且也只有 $\Delta J = \pm 1$ 的每二能级之间的跃迁其机率才是显著的, 这称做转动光谱的选律。因此, 当 $\Delta J = +1$ 时, 转动光谱各谱线的波数应满足

$$\tilde{\nu}(J) = \frac{E(J+1) - E(J)}{hc} = 2B(J+1) \quad (4-1.7)$$

式中 J 为跃迁前的量子数。当

$$J = 0 \text{ 时 } \tilde{\nu}(0) = 2B$$

$$J = 1 \quad \tilde{\nu}(1) = 4B$$

$$J = 2 \quad \tilde{\nu}(2) = 6B$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

可见用刚性转子模型研究双原子分子的转动光谱，其谱线是等间距排布的，每两条谱线间的距离均为 $2B$ ，如图4-1.5所示。

由于分子的折合质量的数量级一般为 $(1-100) \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ， R_{eq} 的数量级一般为 10^{-10} m ，故分子的转动惯量 I 的数量级为 $(1-100) \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。

如 $I \approx 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

$$\begin{aligned} \text{则 } \tilde{\nu}(0) &\approx \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{4 \times 3.1416^2 \times 10^{-47} \times 2.9979 \times 10^8} \\ &= 5596 \text{ m}^{-1} = 56 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lambda(0) = \frac{1}{\tilde{\nu}(0)} \approx 0.18 \text{ mm} \quad (\text{属远红外波段})$$

如 $I \approx 100 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

则 $\tilde{\nu}(0) \approx 0.56 \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda(0) \approx 18 \text{ mm} \quad (\text{属微波波段})$$

因此分子的纯转动光谱在远红外和微波波段。

图4-1.6为HCl气体的远红外光谱。表4-1.2中计算值(1)为由刚性转子模型算得的各谱线的理论值，与实测值相比可知由刚性转子模型所推得的结果与实际是大体相符的，说明用刚性转子模型研究双原子分子的转动光谱基本上是合理的；实际谱线间距随着 J 值的增大稍稍缩短，这样一个事实又说明刚性转子模型尚需进一步改进。

作为刚性转子模型的第一个假定是合理的，因为原子的质量

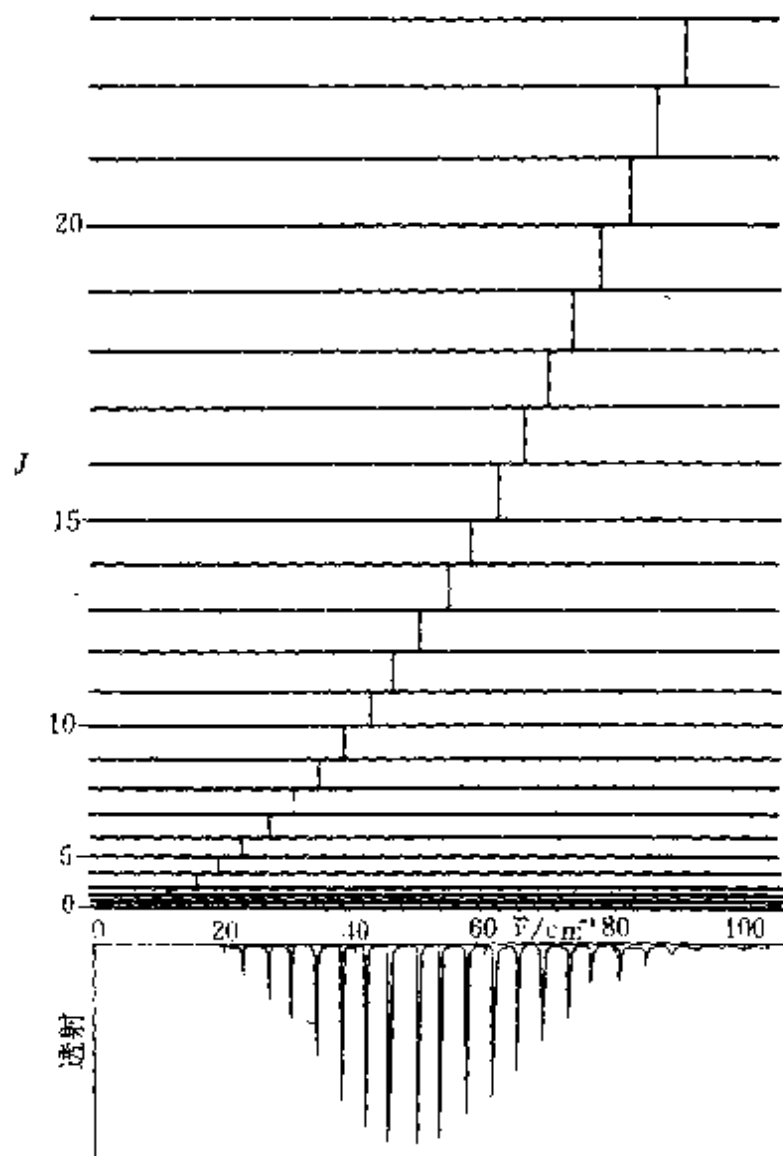


图 1-1.5 双原子分子的转动能级与转动光谱

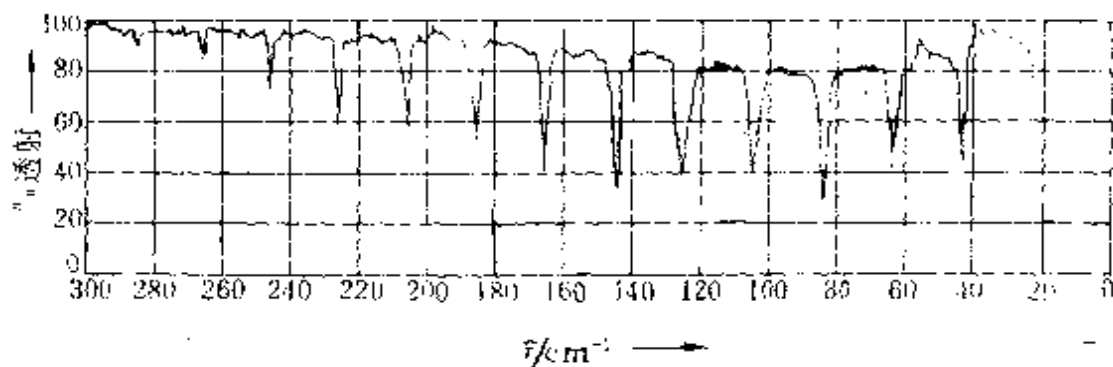


图 1-1.6 HCl 气体的远红外光谱
(见参考书 [5] p. 314)

表 4-1.2 实验测得的HCl气体的远红外吸收光谱中各主要谱线的位置及其间隔以及计算值 (见参考书[6]P.58)

| 线序 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | | | | 83.03 | 104.15 | 124.30 | 145.03 | 165.51 | 185.86 | 206.38 | 226.50 |
| $\Delta\bar{\nu}$ | | | | | 21.12 | 20.15 | 20.73 | 20.48 | 20.35 | 20.52 | 20.12 |
| 计算值(1) | 20.79 | 41.59 | 62.38 | 83.18 | 103.97 | 124.76 | 145.56 | 166.35 | 187.15 | 207.94 | 228.73 |
| 计算值(2) | 20.79 | 41.57 | 62.33 | 83.06 | 103.75 | 124.39 | 144.98 | 166.50 | 185.94 | 206.30 | 226.55 |

集中在原子核上，而核的大小仅 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ m}$ ，比核间距 10^{-10} m 小得多，因此可以把原子看作体积可忽略不计的质点。但是第二个假定认为在分子转动时， R_{e0} 保持不变是欠妥的，因为分子转动必然产生离心力，它使核间距拉长，而且 J 值越大，转速越快，键长也就越长。转动常数与键长的平方成反比，故转动谱线的间距 $\Delta\bar{\nu}$ 会随着 J 值的增大稍有缩短。如保留刚性转子模型的第一个假定，允许分子转动时键长比 R_{e0} 略长，但在转动过程中保持不变，则为非刚性转子模型。从理论上可推导出如考虑双原子分子的非刚性性质，则应用

$$\bar{\nu}(J) = 2B(J+1) - g(J+1)^3 \quad (4-1.8)$$

计算各谱线的波数。式中 $g(J+1)^3$ 为非刚性的校正项。如取 $B=10.395$ 、 $g=0.0016$ ，则用(4-1.8)式得计算值(2)，可较好地与实验值相吻合。

(4-1.7)式及(4-1.8)式中的 B 一方面在理论上取决于分子的转动惯量 I 的大小(4-1.6b)式，另一方面又可由实验测得的转动光谱的数据推算得来，即在(4-1.8)式选取最佳的 B 值及 g 值使该式计算结果能最好地与实验结果相拟合。这样，我

们就可由转动光谱的实验数据通过(1-1.8)式及(1-1.6b)式计算双原子分子的转动惯量,进而计算其平衡距离 $R_{e,q}$ 即键长。例如HCl的 B 的实验值为 10.395 cm^{-1} ,由(1-1.6b)可计算HCl的转动惯量 I 为

$$I = \frac{h}{8\pi^2c} \cdot \frac{1}{B} = 2.6929 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

由 ^1H 及 ^{35}Cl 的质量可求得 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的折合质量 μ

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1.00 \times 35}{1.00 + 35} \times \frac{1}{6.02205 \times 10^{23}} \\ &= 1.6144 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.6144 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

故由(1-1.6b)式可求得 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的键长 $R_{e,q}$ 为

$$\begin{aligned} R_{e,q} &= \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.6929 \times 10^{-47}}{1.6144 \times 10^{-27}}} \\ &= 1.29 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.129 \text{ nm} \end{aligned}$$

若采用振转光谱的数据加以计算可得 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 的键长的最可靠的数值为 0.1275 nm 。

总之,转动光谱的重要性在于由测得的转动谱线的波数确定 B 值,进而计算双原子分子的转动惯量 I 和分子的核间距 $R_{e,q}$ 。

如分子中某一原子为它的同位素所交换,则因折合质量的改变而影响转动惯量(核间距不会改变),从而影响转动谱线的波数。我们把这种由于同位素交换引起的转动谱线的位移,称为同位素位移 $\Delta \tilde{\nu}$ 。可以证明同位素位移是很小的,但随着 I 值的增大而增大(见习题22)。

3. 分子的振动光谱

为便于研究,人们常常先把双原子分子的振动运动简化成一个谐振子模型,然后考虑其非谐振性而加以修正。在宏观现象中,人们常把一个在平衡位置 $R_{e,q}$ 附近由于受到一个与位移 $(R - R_{e,q})$ 成比例的恢复力

$$f = -k(R - R_{e,q})$$

的作用而往复振动着的质量标之为谐振子,其中 k 为一比例常数,称为弹力常数,或简称力常数。设在 $R_{e,q}$ 处它的势能为零,则在 R 处的势能为

$$V = \int_R^R k(R - R_{e,q}) dR = \frac{1}{2}k(R - R_{e,q})^2 \quad (4-1.9)$$

设有双原子分子 A—B, 其质心为 C, A B 间平衡距离为 $R_{e,q}$ 。当 A B 间距离 R_{AB} 偏离 $R_{e,q}$ 时 A 及 B 都要受到一个力的作用, 其大小相等, 为 $(R_{AB} - R_{e,q})$ 的函数, 但方向相反。

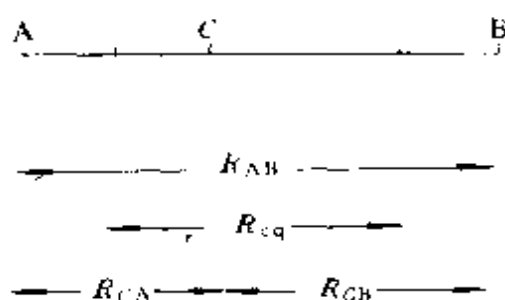


图 4-1.7 双原子分子振动运动示意图

$$f = m_A \frac{d^2 R_{CA}}{dt^2} = m_B \frac{d^2 R_{CB}}{dt^2} \quad (4-1.10)$$

由于这种力为分子内力, 故质心 C 的运动状态不受其影响。根据质心的定义

$$R_{CA} = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot R_{AB}$$

$$R_{CB} = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot R_{AB}$$

得

$$f = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2 R_{AB}}{dt^2} = \frac{m_B m_A}{m_A + m_B} \cdot \frac{d^2 R_{AB}}{dt^2} = \mu \frac{d^2 R_{AB}}{dt^2}$$

这就是说, 在只有分子内力的作用下, 双原子分子的振动运动可

用一个质量为 $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ 的假想质点在平衡距离 R_{eq} 附近的振动运动来模拟。当 R_{AB} 与 R_{eq} 相差不大时，可近似地认为

$$f = -k_e (R_{AB} - R_{eq})$$

即
$$\mu \frac{d^2 R_{AB}}{dt^2} = -k_e (R_{AB} - R_{eq}) \quad (4-1.11)$$

其中 k_e 可称之为键的力常数。这就是双原子分子振动运动的谐振子模型。

已知 (4-1.11) 式有一个特解为

$$R_{AB} - R_{eq} = A \sin(2\pi\nu t + \alpha) \quad (4-1.12)$$

其中

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \quad (4-1.13)$$

为谐振子的振动频率。(4-1.13) 式告诉我们，从经典力学看来，谐振子的振动频率是由其特性——力常数 k_e 及折合质量 μ 所决定的，故称为特征频率，可用 $\nu_{\text{特征}}$ 表示。由求解谐振子的薛定谔方程可知，(4-1.13) 式对量子力学体系也适用。此外，求解谐振子的薛定谔方程还可得到谐振子的能量 $E_{\text{振}}$ 是量子化的结论。

$$E_{\text{振}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu_{\text{特征}} \quad (4-1.14)$$

式中 ν 称为振动量子数， $\nu = 0, 1, 2, \dots$ 。

值得注意的是根据 (4-1.14) 式谐振子的振动能量不可能为零，纵或在绝对零度时，它也必定具有能量

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_{\text{特征}} \quad (4-1.14a)$$

这通常称之为零点振动能，它是不确定原理的必然结果。联系 (4-1.13) 式可知， E_0 与 $\sqrt{\mu}$ 成反比，故表现出非常明显的同位素效应。特别是对氢元素而言，其同位素效应更重要。这在理解同

位素的一些物理性质和化学性质的差异有很重要的意义。很多分离同位素的方法是以此为理论基础的。

根据含有时间的微扰理论可知，对谐振子振动能级的跃迁而言表现有下列两条规则：

① 只有偶极矩随核间距离 $R_{A,B}$ 的变化而变化的分子才有可能在外界电磁辐射场作用下发生振动能级的跃迁。由于这一原因很多同核双原子分子都不能在常压下的气态中发生振动光谱。

② 只有

$$\Delta v = \pm 1 \quad (4-1.15)$$

的跃迁才是允许的。

由于谐振子的振动能级是等间隔的，又只允许在两相邻能级间发生跃迁，因此，对于一个确定的分子，其振动能级改变的结果只产生一条光谱线，谱线的频率 ν 正好等于将它当作谐振子时的特征频率 $\nu_{\text{特征}}$ 。分子的特征频率一般介乎 $12 \times 10^{12} \sim 24 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 之间，对应的波数在 400 到 8000 cm^{-1} 之间，即在红外光谱范围之内。

由于分子在作振动运动的同时也在作转动运动，故振动能级的跃迁常伴随有转动能级的跃迁。并且由于转动运动能级间隔远小于振动运动，故分子的振动-转动光谱不是一条谱线，而是一个谱带。

在研究振动-转动光谱时应把 (4-1.4) 式与 (4-1.14) 式结合起来考虑

$$E_{\text{振动-转动}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_{\text{特征}} + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (4-1.16)$$

设用 v' 及 J' 表示跃迁后所达能级的振动及转动量子数，用 v'' 及 J'' 表示跃迁前能级的振动及转动量子数，则与此跃迁相对应的光谱线波数应为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{\Delta E_{\text{振, 转}}}{hc} = (v' - v'') \frac{h\nu_{\text{特征}}}{hc} + \\ &\quad - \frac{h^2}{8\pi^2 I hc} [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \\ &= (v' - v'') \omega_e + B[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \end{aligned}$$

B 的意义见(4-1.6b)式, $\omega_e = \nu_{\text{特征}}/c$ 可称之为特征波数。现在仅考虑吸收谱, 即 $v' - v'' = \Delta v = \pm 1$ 。对于偶数个电子的双原子分子, $J' - J'' = \Delta J = \pm 1$ 的跃迁是允许的。

当 $\Delta J = +1$ 时

$$\tilde{\nu} = \omega_e + 2B(J'' + 1) \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (4-1.17a)$$

当 $\Delta J = -1$ 时

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2BJ'' \quad J'' = 1, 2, 3, \dots \quad (4-1.17b)$$

在(4-1.17b)式中对应的 $J' = J'' - 1$ 。 J' 不可能为负, 故 $J'' = 0$ 的情况不可能出现。

满足(4-1.17a)的诸谱线称为 R 支谱, 满足(4-1.17b)式诸谱线则称之为 P 支谱。由于(4-1.17b)式中 J'' 不可能为零, 故在整个振动-转动光谱中与振动运动的特征频率相对应的波数 ω_e 的谱线不可能出现。其位置则适好在 R 支谱与 P 支谱之间。

如果双原子分子具有奇数个电子, 例如 NO 分子, 则 $\Delta J = 0, \pm 1$ 的跃迁都是允许的。

当 $\Delta J = 0$ 时

$$\tilde{\nu} = \omega_e \quad J'' = 0, 1, 2, \dots \quad (4-1.17c)$$

满足(4-1.17c)式的谱线称为 Q 支。

总之, 按谐振子模型和刚性转子模型得到的振动-转动光谱由 P 支、 R 支(有的分子还有 Q 支)组成的一个谱带(图4-1.8)。在 P 支和 R 支中谱线间距相等, 均为 $2B$ 。这些规律与很多极性

分子在气态时所表现的红外光谱现象大体相符，说明用谐振子模型和刚性转子模型可在一定程度上近似地反映双原子分子的振动及转动状态。

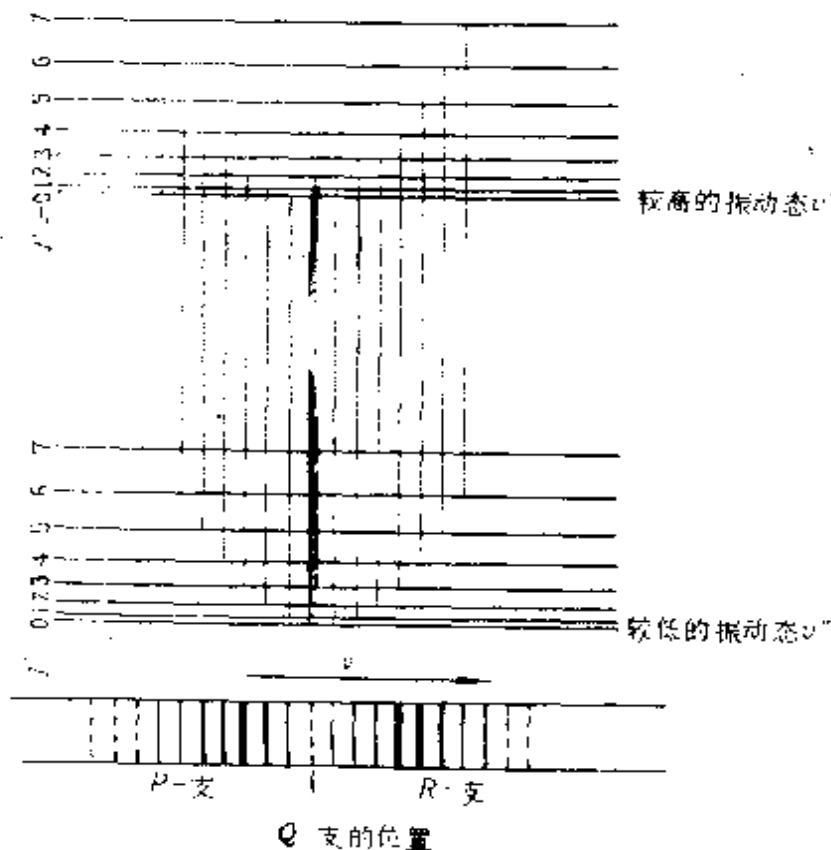


图 4-1.8 双原子分子的振动-转动能级和振动-转动光谱

图 4-1.9(a) 为 HCl 气体在近红外波段的吸收带。在 P 支和 R 支中间处 $\tilde{\nu} = 2885.90 \text{ cm}^{-1}$ ，与 HCl 的特征振动频率 $\omega_e = 2989.74 \text{ cm}^{-1}$ 并不一致。另外，按谐振子模型 HCl 气体只有一个振动谱带，实际上在近红外区可以观察到五个振动谱带，其中中心位置的波数近似地为第一个谱带的整数倍。其强度随这种倍数的加大而迅速减弱，参见图 4-1.9(b)。这表明谐振子模型虽能近似地反映分子的振动运动状态，但与实际情况有一定程度的偏差。其原因主要在于谐振子模型所要求的恢复力的大小与 $R_{\text{AH}} - R_{\text{e,0}}$ 成比例，即分子的势能 $V(R_{\text{AH}})$ 满足

$$V(R_{AB}) = - \int_0^{(R_{AB} - R_{eq})} f_{\text{恢复}} dR_{AB}$$

$$= \frac{1}{2} k_c (R_{AB} - R_{eq})^2 \quad (4-1.18)$$

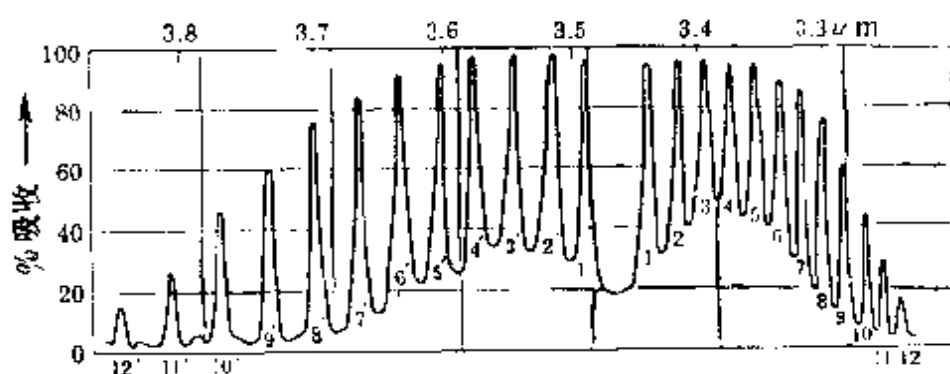


图 4-1.9(a) HCl 在近红外波段的主吸收谱带。纵坐标为被吸收的百分率。谱线下的数字表示 J' (P 支谱, 左) 或 $J'+1$ (R 支谱, 右) 的大小。左边为 P 支, 右边为 R 支 (见参考书 [6] P. 55)。

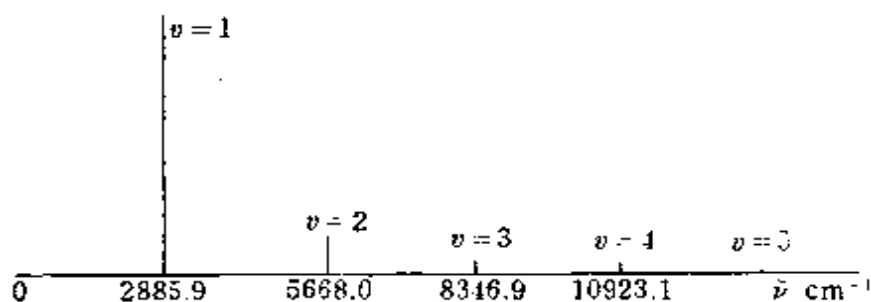


图 4-1.9(b) HCl 的红外光谱的强度分布示意图。 v 表示由振动基态 ($v'' = 0$) 跃迁所达的终态的振动量子数, 强度衰减的情况实际上为纵坐标表示的五倍 (见参考书 [6] P. 54)。

(这时令 $V(R_{eq}) = 0$, 参看 4-1.9 式) 的关系只有在 $R_{AB} - R_{eq}$ 相当小时才能近似地被满足, 当 R_{AB} 与 R_{eq} 相差较大时实际分子的 $V(R_{AB})$ 与它的偏差就很显著了。例如图 4-1.10 中实线表示 HCl 分子的实际的势能曲线, 而其中虚线 (抛物线) 则表示按 (4-1.18) 式计算所得的势能曲线, 由此图可以看出, 当 R_{AB} 与 R_{eq}

相差较大（超过2 nm）时谐振子模型对实际的偏差就很显著了。

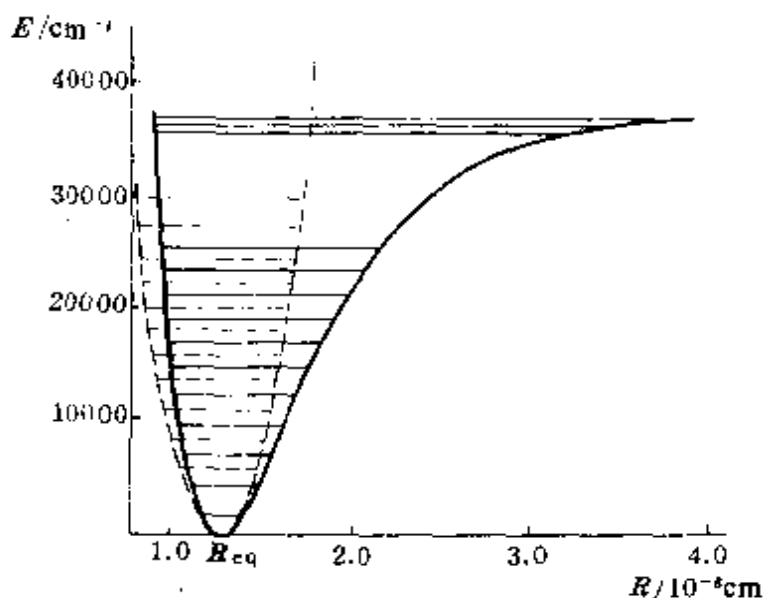


图 4-1.10 HCl的势能曲线（实线）、虚线为按谐振子模型计算的势能曲线

为要能较好地逼近真实情况，现在人们多用摩尔斯(Morse)函数或摩尔斯曲线代替(4-1.18)式表达双原子分子势能与 R_{AB} 之间的关系。若用 ρ 表示 $R_{AB} - R_{eq}$ ，则摩尔斯函数的表达式为

$$V(\rho) = D_{e,q} (1 - e^{-\beta\rho})^2 \quad (4-1.19)$$

其中 $D_{e,q}$ 表示 $\rho = \infty$ 时及 $\rho = 0$ 时势能差，可称之为平衡离解能。展开(4-1.19)式可得

$$V(\rho) = D_{e,q} \beta^2 \rho^2 - D_{e,q} \beta^3 \rho^3 + D_{e,q} \left(\frac{7}{12} \beta^4 \rho^4 \right)$$

比较(4-1.20)与(4-1.18)可得 (4-1.20)

$$D_{e,q} \beta^2 = \frac{1}{2} k_c, \text{ 或 } \beta^2 = \frac{1}{2} \frac{k_c}{D_{e,q}}$$

故只要知道 $D_{e,q}$ 及 k_c 以及 R_{eq} 就可求出摩尔斯函数。

考虑了对谐振子的偏差后可得双原子分子的振动能为

$$E_{\text{振}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu_{\text{特征}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 h \nu_{\text{特征}} x_e \quad (4-1.21)$$

式中第二项是对谐振子模型的校正项， x_e 称为第一非谐振子校正系数。若以 cm^{-1} 为单位表示振动能，则 (4-1.21) 可写成为

$$E_{\text{振}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad (4-1.21a)$$

例如对 HCl 而言 $\omega_e = 2989.74 \text{ cm}^{-1}$ ， $\omega_e x_e = 52.05 \text{ cm}^{-1}$

表 4-1.3 按谐振子模型 (4-1.14) 式计算所得 HCl 的振动能级及考虑非谐性对其加以校正 (4-1.21a 式) 后计算所得 HCl 的振动能级与实验值的比较。单位 cm^{-1} ， ν 表示振动量子数

| ν | 实验值 | 按 (4-1.14) 式计算 | 按 (4-1.21a) 式计算 |
|-------|----------|----------------|-----------------|
| 0 | 1481.86 | 1481.86 | 1481.86 |
| 1 | 4367.76 | 4445.58 | 4367.59 |
| 2 | 7149.86 | 7409.30 | 7149.01 |
| 3 | 9828.76 | 10373.02 | 9826.48 |
| 4 | 12404.96 | 13336.74 | 12399.82 |
| 5 | 14878.36 | 16300.46 | 14869.06 |

对于非谐振子模型，振动光谱的选择为

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

如不考虑转动精细结构，则

$$\tilde{\nu} = \left[\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \right] - \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \right]$$

$$= (v' - v'') \omega_e - \left[\left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \omega_e x_e$$

考虑到常温下大多数分子处于振动基态 $v'' = 0$ ，故上式为

$$\tilde{\nu} = [1 - (v' + 1) x_e] v' \omega_e \quad (4-1.22)$$

$$v' = 1, 2, 3, \dots$$

$$\begin{aligned} \text{当 } v' = 1 \text{ 时 } \quad \tilde{\nu}_1 &= (1 - 2x_e) \cdot \omega_e \\ v' = 2 \quad \tilde{\nu}_2 &= (1 - 3x_e) \cdot 2\omega_e \\ v' = 3 \quad \tilde{\nu}_3 &= (1 - 4x_e) \cdot 3\omega_e \\ &\vdots \end{aligned}$$

实际上，在振动能级发生变化的同时必然伴随着转动能级的变化，因此 $\tilde{\nu}_1$ 、 $\tilde{\nu}_2$ 、 $\tilde{\nu}_3$ 、… 分别是振动-转动光谱的基谱带、第一泛音谱带、第二泛音谱带、… 的中心频率，相当于纯振动光谱的波数。

现以基谱带为例说明非谐振子的转动精细结构。考虑 $\Delta v = +1$ ($v'' = 0$ $v' = 1$)，设

$v'' = 0$ 时的转动常数为 B_0

$v' = 1$ 时的转动常数为 B_1

在 $\Delta J = +1$ 时

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \frac{E_{\text{振}}(1) - E_{\text{振}}(0)}{hc} + \frac{E_{\text{转}}(J+1) - E_{\text{转}}(J)}{hc} \\ &= (1 - 2x_e) \omega_e + B_1(J+1)(J+2) - B_0J(J+1) \\ &= (1 - 2x_e) \omega_e + (B_0 + B_1)(J+1) - (B_0 - B_1)(J+1)^2 \\ & \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4-1.23) \end{aligned}$$

在 $\Delta J = -1$ 时

$$\tilde{\nu}_P = \frac{E_{\text{振}}(1) - E_{\text{振}}(0)}{hc} - \frac{E_{\text{转}}(J-1) - E_{\text{转}}(J)}{hc}$$

$$\begin{aligned}
&= (1 - 2x_e) \omega_e + B_1 J(J-1) - B_0 J(J+1) \\
&= (1 - 2x_e) \omega_e - (B_0 + B_1) J - (B_0 - B_1) J^2 \\
& \qquad \qquad \qquad J = 1, 2, 3 \dots \quad (4-1.24)
\end{aligned}$$

在 $\Delta J = 0$ 时 (仅对奇数个电子的双原子分子)

$$\begin{aligned}
\tilde{\nu}_Q &= (1 - 2x_e) \omega_e + (B_1 - B_0) J(J+1) \\
& \qquad \qquad \qquad J = 0, 1, 2, \dots \quad (4-1.25)
\end{aligned}$$

由于 $B_1 - B_0$ 很小, 故 Q 支中谱线非常密集。

$$\Delta \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_P(J-1) - \tilde{\nu}_P(J) = 2B_1 + (B_0 - B_1) \cdot 2J$$

$$\Delta \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_R(J-1) = 2B_1 - (B_0 - B_1) \cdot 2J$$

故当 $B_0 > B_1$ 时, $\Delta \tilde{\nu}_P$ 随 J 值增大而增大, $\Delta \tilde{\nu}_R$ 随 J 值增大而减小, HCl 分子的振动-转动光谱正是如此。

最后简述多原子分子的振动运动情况。由 N 个原子组成的分子共有 $3N$ 个自由度, 对于非线形多原子分子而言, 有三个平移运动及三个转动运动自由度, 剩下有 $3N - 6$ 个振动自由度。例如 H_2O 分子, 其振动自由度有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 个。线形多原子分子只有两个转动自由度, 故其振动自由度有 $3 \times N - 5$ 个。例如乙炔分子有 $3 \times 4 - 5 = 7$ 个振动自由度。

对于具有 n 个振动自由度的分子的振动状况可认为是由 n 个互相独立的基本振动方式所组成, 这些基本振动方式可称之为正则振动方式。例如 C_2H_2 的七种正则方式为如图 4-1.11 所示。

在人们研究大量的多原子分子的振动光谱时发现, 如果有不同分子含有相同的特性基团, 例如 $-\text{CH}_3$, >C=O 等, 或相

同的化学键, 例如 >C=C< , >C-H , >C-Cl 等, 则在它

们的振动光谱中常有相同的或很为相近的振动频率 (主要的是基频) 出现。在红外光谱中能代表基团或化学键存在的最强谱峰称

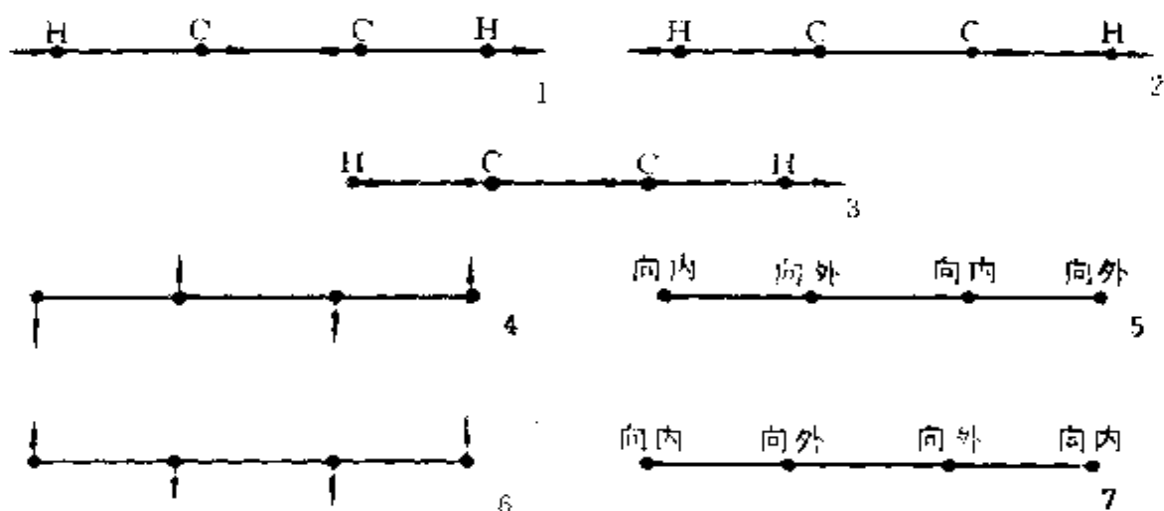


图 4-1.11 H-C≡C-H 分子的七种正则振动方式

为基团或化学键的特征峰，特征峰的中心频率称为基团或化学键的特征频率。

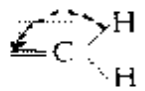
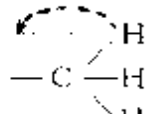
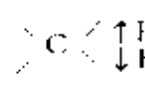
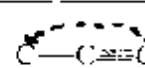
在表 4-1.4 中列出某些特征基团和化学键的特征频率，同时列出对应的弹力常数的数值。

特征频率出现的主要原因为：虽然，一般说来，在每一个正则振动方式中所有的原子都要发生位移，但在某一个确定的振动方式中，常有某一种原子其所发生的位移最为重要，而对比之下，其他原子的位移则可忽视。例如在上述乙炔分子的七种正则振动方式中，方式 1 可看成为二个 H 相对于 C≡C 部分的振动或两个 C-H 键的对称伸缩振动，方式 3 可看成为两个 C-H 键的反对称伸缩振动。方式 2 可看成为 C≡C 键的伸缩振动。方式 4 及 5 可看成为 C-H 键与 C≡C 键间的反对称弯曲振动，方式 6 及方式 7 可看成为 C-H 键与 C≡C 键间的对称弯曲振动，键的伸缩振动又常被称之为价振动。当然，这种看法是一种近似的看法，其近似的程度则视情况的不同而有异。

4. 双原子分子的电子谱项及其电子光谱

与原子光谱相仿，分子的电子光谱是分子中的电子在两个电子谱项间跃迁引起对电磁波的吸收或辐射所产生的光谱。本节

表 4-1.4 几种化学键和特性基团的特征频率(单位 cm^{-1})
及弹力常数(单位 $10^2\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

| 特性基团或化学键 | 类型 | 特征频率 | 弹力常数(平均值) |
|---|-------|------------------------|--------------------------------|
| $-\text{O}-\text{H}$ | 键伸缩振动 | 3700—3500 | 7.66 |
| $\text{>C}-\text{H}$ | 同上 | 2960 ± 15 | 4.79 |
| $\text{=C}-\text{H}$ | 同上 | 3020 ± 10 | 5.1 |
| $\text{≡C}-\text{H}$ | 同上 | 3310—3200 | 5.85 |
| $\text{C}=\text{O}$ 酐类 | 同上 | 1860—1800 1800—1750 | 12.1 |
| $\text{C}=\text{O}$ 酯类 | 同上 | 1725—1715 | |
| $\text{C}=\text{O}$ 酮类 | 同上 | 1720—1705 | |
| $\text{C}=\text{O}$ 腈基 | 同上 | 1720—1670 | |
| $\text{C}=\text{O}$ 酰胺类 | 同上 | 1690—1650 | |
| $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | 同上 | 2250—2050 | 15.59 |
| $-\text{C}=\text{C}-$ | 同上 | 1650—1600 | 9.6 |
| $\text{≡C}-\text{H}$ | 键弯曲振动 | 700左右 | $0.21 \cdot r^2_{\text{C-H}}$ |
|  | 同上 | 1100左右 | $0.30 \cdot r^2_{\text{C-H}}$ |
|  | 同上 | 1000左右 | $0.55 r^2_{\text{C-H}}$ |
|  | 同上 | 1450左右 | $0.46 \cdot r^2_{\text{C-H}}$ |
|  | 同上 | 300左右 | $0.155 \cdot r^2_{\text{C-C}}$ |

数据来源: I. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Tables 50 and 51, p.193 and p.195, (1945).

2. 徐光宪,《物质结构》下册,表10—12, p.536, p.540(1961)。

先与原子相类比介绍双原子分子的电子谱项，然后简要地介绍双原子分子的电子光谱。

众所周知，氢原子具有球对称性，它的复波函数是 \hat{M}_z 的本征函数，而其实波函数不是 \hat{M}_z 的本征函数。H₂⁺ 不再具有球对称性，但却具有轴对称性。H₂⁺ 的分子轨道也有复波函数与实波函数之分，如以 z 轴为键轴方向，则可证明 H₂⁺ 的复波函数也应是 $\hat{M}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ 的本征函数，其轨道角动量在 z 方向上的分量也有确定值，其大小也是 \hbar 的整数倍。

$$M_z = m \hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4-1.26)$$

如果其它方面的运动状态相同，仅 m 的符号不同，则其能量相同，通常用 λ 表示 m 的绝对值。

$$\lambda = |m|$$

并以 λ 的大小来表征分子轨道。

| | | | | | | |
|-----------|----------|-------|----------|-----------|----------|-----|
| λ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ... |
| MO | σ | π | δ | φ | γ | .. |

分子轨道与参与组合的原子轨道的关系为

| MO | m | λ | AO |
|----------|---------|-----------|-----------------------------------|
| σ | 0 | 0 | s, p_0, d_0, f_0 |
| π | ± 1 | 1 | $p_{\pm 1}, d_{\pm 1}, f_{\pm 1}$ |
| δ | ± 2 | 2 | $d_{\pm 2}, f_{\pm 2}$ |
| γ | ± 3 | 3 | $f_{\pm 3}$ |

注意这里列的分子轨道均是复轨道，例如 π_{+1} 由两个 p_{+1} 或两个 d_{+1} 或一个 p_{+1} 与一个 d_{+1} 组合而成，而在第二章中所讨论的实轨道，例如 π_p ，由两个 p_x 组合而成。如同原子轨道，复轨道与

实轨道之间也是线性组合的关系。处于复轨道上的电子其角动量在 z 方向上的分量是确定的，处于实轨道上的电子其角动量在 z 方向上的分量是不确定的。

当我们将H₂的结果推广到多个电子的分子时，在采取单电子近似之后，仍可用上述分子轨道的符号标记分子可能的运动状态，但只有线形分子（例如双原子分子），其个别电子的允许的运动状态才有可能用量子数 m 来标志，又因电子间相互作用（与多电子原子中情况一样），个别电子的轨道角动量在 z 方向上的分量已不再确定了（即使处在复轨道上）。只有各电子的轨道角动量在 z 方向上的分量的总和才是确定的。

$$\Sigma M_z = \Sigma m h$$

对于 Σm 的绝对值，通常用 A 表示

$$A = | \Sigma m |$$

A 不同，双原子分子的能量不同，诸状态可用大写希腊字母表示

| | | | | | |
|-----|----------|-------|----------|--------|-----|
| A | 0 | 1 | 2 | 3 | ... |
| 状态 | Σ | Π | Δ | Φ | ... |

如果自旋多重度 $2S + 1$ 不同，能量也有差别，于是我们就用 ^{2S+1}A 表示分子的电子谱项。

对于 Σ 态还要考虑总的电子波函数对包含键轴的平面例如 $\hat{\sigma}_{xz}$ 的对称性。

如 $\hat{\sigma}_{xz}\psi = +\psi$ 则为 Σ^+

如 $\hat{\sigma}_{xz}\psi = -\psi$ 则为 Σ^-

对此我们不作详细讨论。在大多数情况下为 Σ^+ 态，如两个电子分占等价的 π 轨道或 δ 轨道且自旋平行，则为 Σ^- 态。

对于同核双原子分子还要考虑 g 、 u 对称性，如两个电子所

处轨道的对称性相同（同为 g 或同为 u ），则总的波函数呈中心对称，在谱项的右下角标 g 。如对称性不同，则总波函数为中心反对称，称 u 。

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

$$u \times g = u$$

下面我们举实例说明双原子分子电子谱项的确定。

对于 σ^1 组态，则为 $^2\Sigma$ 态。

例： H_2^+ $1\sigma_g^1$ $^2\Sigma_g^+$

He_2^+ $1\sigma_g^2$ $1\sigma_u^1$ $^2\Sigma_u^+$ （与原子一样，闭壳层部份可不考虑）

对于 π^1 组态，则为 $^2\Pi$ 态

例： B_2^+ $1\sigma_g^2$ $1\sigma_u^2$ $2\sigma_g^2$ $2\sigma_u^2$ $1\pi_u^1$ $^2\Pi_u$

O_2^+ $1\sigma_g^2$ $1\sigma_u^2$ $2\sigma_g^2$ $2\sigma_u^2$ $3\sigma_g^2$ $1\pi_u^1$ $1\pi_g^1$ $^2\Pi_g$

对于 π^2 组态，则有几种情况：

例： O_2 $1\pi_g^2$

如为 $1\pi_{g+1}^1$ $1\pi_{g-1}^1$ （右下标 $+1$ ， -1 表示 m 值）：如自旋平行为 $^3\Sigma_g^-$ ，自旋反平行则为 $^1\Sigma_g^+$ 这时 $A = |\Sigma m| = |(+ 1) + (- 1)| = 0$ ，前者 $S = 1$ ，后者 $S = 0$ 。

如为 $1\pi_{g+1}^2$ 或 $1\pi_{g-1}^2$ 则为 1A_g ，因为

$$A = |\Sigma m| = |(+ 1) + (+ 1)| = 2$$

或

$$A = |(- 1) + (- 1)| = 2$$

自旋反平行 $S = 0$ 。故 O_2 可有三个谱项、 $^3\Sigma_g^-$ 、 1A_g 及 $^1\Sigma_g^+$ 其中 $^3\Sigma_g^-$ 为基态谱项（符合保理原理），后两谱项比 $^3\Sigma_g^-$ 分别高出 0.98 eV 及 1.63 eV。为了把基态与激发态区别开来，用 X 表示

基态，用 A 、 B 、 C 、 \dots 依次表示多重度与基态相同的能量递增的诸激发态， a 、 b 、 c 、 \dots 则依次表示多重度与基态不相同的诸激发态（有时也按发现的先后次序来排列）。

分子的电子光谱就是那些满足选律的谱项之间的跃迁而产生的对紫外可见光谱的吸收或辐射。其选律为

$$\Delta S = 0 \quad (\text{对重原子分子常有例外})$$

$$\Delta A = 0, \pm 1$$

对于 Σ 态 $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$

对于同核双原子分子， $u \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$, $g \leftrightarrow g$ ，符号 \leftrightarrow 表示允许的跃迁， \nleftrightarrow 表示禁阻的跃迁。

下面我们以 I_2 （蒸气）的吸收谱为例说明电子光谱的振动精细结构。

I_2 分子的基谱项是 $X^1\Sigma_g^+$ ，第一激发态为 $a^3\Pi_u$ ，其能级图如图 4-1.12 所示。

这两个谱项 $\Delta A = +1$ ， g 、 u 对称性满足选律，其自旋多重度虽不相等，但由于它是重原子分子，所以仍有跃迁。由于分子的电子能级间距比振动能级大得多，电子能级跃迁时一定伴随有分子振动能级的跃迁。在常温下，分子大多处于 $v'' = 0$ 的振动基态，但电子激发态可处于很多个不同 v' 的振动态。又因电子跃迁时对 Δv 不作任何限制，因此对应于 $X^1\Sigma_g^+$ 与 $a^3\Pi_u$ 之间的跃迁是一系列的谱线。我们把这种 v'' 固定、 v' 改变而产生的谱线称为 v' 进行式谱带系。图 4-1.1(b) 中大多数谱线是 $v'' = 0$ 的 v' 进行式谱带系，该谱带较强，称为零谱带系。 $\lambda > 540 \text{ nm}$ 处出现 $v'' = 1$ 的 v' 进行式谱系，该谱带较弱，称为热谱带系。同理，如 v' 固定， v'' 改变而产生的谱线称为 v'' 进行式谱带系。进行式谱带系的能级图如图 4-1.13 所示。

研究电子光谱的振动结构可得到有关化学键强弱的信息。因为分子的电子-振动能量为

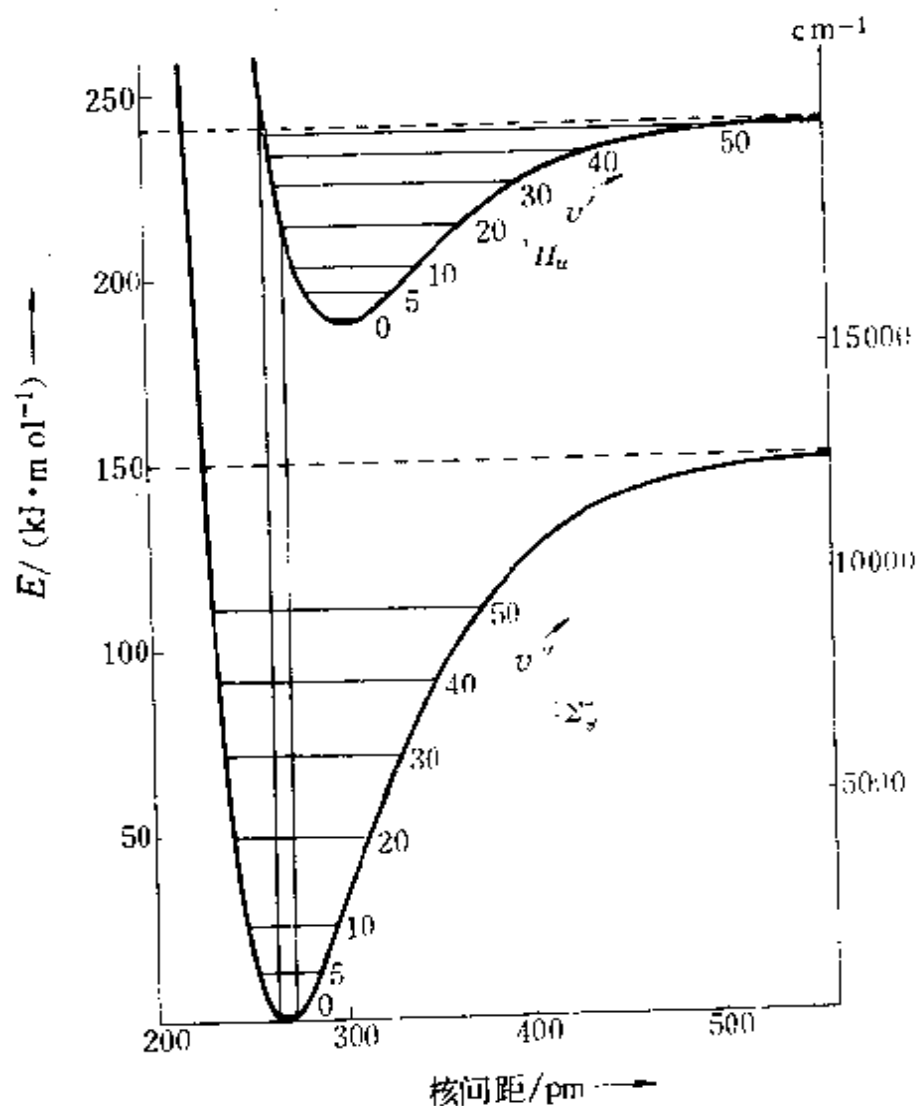


图 4-1.12 I₂ 分子的电子能级
(见参考书[7] p.98)

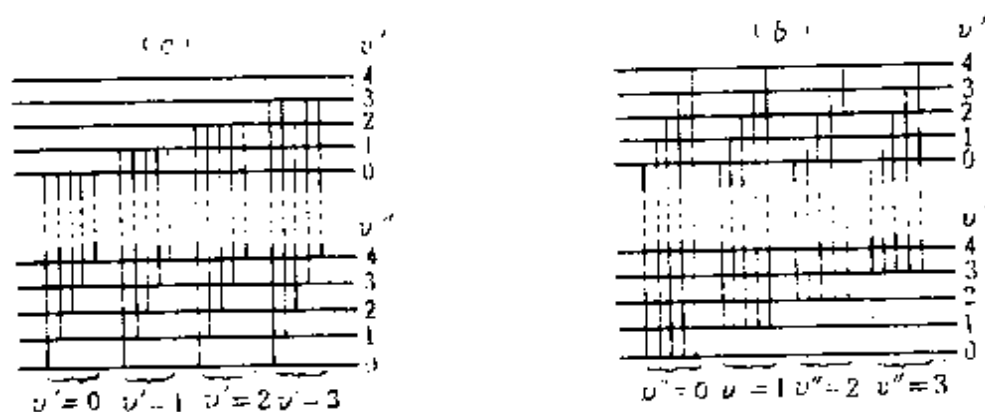


图 4-1.13 (a) ν' 进行式 (b) ν'' 进行式
(见参考书[6] p. 153)

$$E_{\text{电子-振动}} = E_{\text{电子}} + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc \omega_e -$$

$$\left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 hc \omega_e x_e$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E'_{\text{电子}} - E''_{\text{电子}}}{hc} + \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \omega'_e - \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega'_e x'_e \right] - \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \omega''_e - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \omega''_e x''_e \right]$$

式中 ω''_e 、 ω'_e 分别表示基态和激发态时的特征振动频率（波数）。经整理后为

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + (a' \nu' - b' \nu'^2) - (a'' \nu'' - b'' \nu''^2) \quad (4-1.27)$$

式中

$$\tilde{\nu}_{00} = \tilde{\nu}_{\text{电子}} + \left(\frac{1}{2} \omega'_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right) -$$

$$\left(\frac{1}{2} \omega''_e - \frac{1}{4} \omega''_e x''_e \right)$$

$$a' = \omega'_e - \omega'_e x'_e \quad b' = \omega'_e x'_e$$

$$a'' = \omega''_e - \omega''_e x''_e \quad b'' = \omega''_e x''_e$$

因为

$$a' + b' = \omega'_e \quad a'' + b'' = \omega''_e$$

而 a' 、 b' 、 a'' 、 b'' 可由实验拟合而得，因此可由实验求得 ω'_e 和 ω''_e 。由 ω'_e 和 ω''_e 可分别求得相应电子态的力常数 k_e 。

例：CO 的 $X^1 \Sigma^+ \rightarrow A^1 \Pi$ 电子吸收光谱如图 4-1.14 所示。

由实验拟合得 CO 的 $X^1 \Sigma^+ \rightarrow A^1 \Pi$ 电子吸收光谱的谱线

$$\tilde{\nu} = 64746.5 + (1498.36 \nu' - 17.2505 \nu'^2) - (2156.05 \nu'' - 13.278 \nu''^2)$$

显然

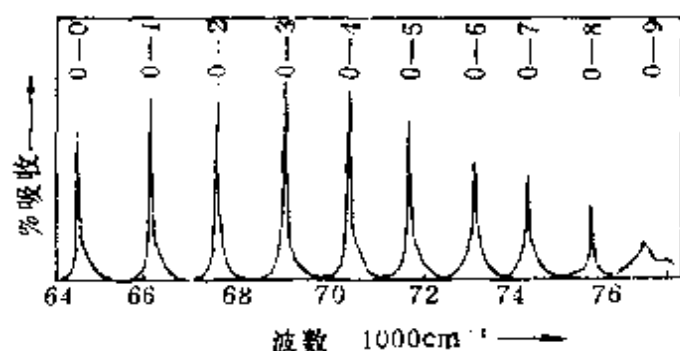


图 4-1.14 CO的 $\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ 电子吸收光谱的概要图吸收峰顶部数字表示由基态(Σ^+)的零级振动态向激发态(${}^1\Pi$)的哪一个振动态跃迁

$$a' = 1498.36 \qquad b' = 17.2505$$

$$a'' = 2156.05 \qquad b'' = 13.278$$

$$\omega_e'' = a'' - b'' = 2156.05 - 13.278 = 2169.328 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e' = a' + b' = 1498.36 + 17.2505 = 1515.6105 \text{ cm}^{-1}$$

因为
所以

$$k_e = (2\pi c \omega_e)^2 \mu$$

$$k_e'' = 1.9005 \times 10^6 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1} = 1900.5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$k_e' = 9.277 \times 10^5 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1} = 927.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

说明在激发态 ${}^1\Pi$ 中CO的化学键要比在基态中削弱很多。

§ 4-2 分子的磁性和磁共振谱

1. 分子的磁性

(1) 分子的磁性与分子的微观结构 正如电介质在电场中会被极化一样,磁介质在磁场中也会被磁化。它使磁介质内部的磁感应强度 \vec{B} 不同于外加的磁场强度 \vec{H} ,两者的关系是

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \qquad (4-2.1)$$

式中: \vec{M} 为单位体积中的磁矩,称为磁化强度矢量;

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H} \cdot \text{m}^{-1}$ (亨利每米), 为真空磁导率;

B 的单位是 T (特斯拉), (在高斯制中用 Gs (高斯) 表示, $1 \text{ 特斯拉} = 10^4 \text{ 高斯}$);

H 的单位是 $A \cdot \text{m}^{-1}$ (安培每米)

磁介质分顺磁性物质、反磁性物质和铁磁性物质。对于前两类物质, 其磁化强度与外磁场成正比。

$$\vec{M} = \kappa \vec{H} \quad (4-2.2)$$

式中比例常数 κ 为单位体积的磁化率 (见量纲)。因为 \vec{M} 是单位体积中的磁矩, 所以 κ 可看作单位磁场强度下单位体积中的磁矩。

顺磁性物质 κ 为正值, 典型的顺磁性物质 $\kappa \approx 10^{-3}$; 反磁性物质 κ 为负值, 一般的反磁性物质 $\kappa \approx 10^{-5}$ 。

在化学中常用摩尔磁化率 χ_m 。

$$\chi_m = \kappa \cdot V_m = \kappa \cdot \frac{M_r}{d} = \frac{\kappa}{d} M_r = \chi \cdot M_r \quad (4-2.3)$$

式中 V_m 为磁介质的摩尔体积, M_r 为物质的相对分子质量, d 为密度, χ 为单位质量磁化率。

物质的磁性与其分子的微观结构有着密切的关系。原子或分子中任何一个电子都同时进行着两种运动, 即绕原子核的轨道运动和电子本身的自旋运动。两种运动均会产生磁效应, 即轨道运动产生轨道磁矩, 自旋运动产生自旋磁矩。

如分子磁矩 μ 单纯是由电子自旋运动引起的, 则

$$\mu = -\gamma \sqrt{S(S+1)} \hbar \quad (4-2.4)$$

式中 γ 为磁旋比, S 为电子的总自旋量子数。负号表示电子的磁矩与自旋角动量方向相反。又因 $\gamma = g \mu_B / \hbar$, 式中 g 是一个没有量纲的因子, 称为朗德因子, 对自由电子而言 $g = g_e = 2.0023$, μ_B 为玻尔磁子, 故 (4-2.4) 式可改写成

$$\mu = -g \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (4-2.5)$$

在不加磁场时, 由于分子的热运动, 自旋磁矩在空间的取向

是随机的，故单位体积中的合磁矩——磁化强度矢量应为零。

$$\vec{M} = \sum \vec{\mu} = 0$$

加磁场 B 后，磁矩在磁场中表现一定的有序排列。对于自旋为 S 的体系，其自旋磁量子数 M_S 的可能取值为

$$S, S-1, \dots, -S+1, -S$$

共 $2S+1$ 个，磁矩在磁场方向上的分量为

$$\mu_z = -M_S \gamma \hbar = -M_S g \mu_B \quad (4-2.6)$$

现考察一个最简单的自旋体系 $S = \frac{1}{2}$ ，则

$$\begin{aligned} \alpha \text{ 态: } \quad M_S &= +\frac{1}{2} \\ \mu_z(\alpha) &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar = -\frac{1}{2} g \mu_B \end{aligned}$$

$$\text{与磁场 } B \text{ 的作用能 } E_\alpha = -\mu_z(\alpha) \cdot B = \frac{1}{2} g \mu_B B$$

$$\begin{aligned} \beta \text{ 态: } \quad M_S &= -\frac{1}{2} \\ \mu_z(\beta) &= \frac{1}{2} \gamma \hbar = \frac{1}{2} g \mu_B \end{aligned}$$

$$\text{与磁场 } B \text{ 的作用能 } E_\beta = -\mu_z(\beta) \cdot B = -\frac{1}{2} g \mu_B \cdot B$$

显然， E_α 与 E_β 的能量不同，这种由于自旋磁矩在磁场中取向不同而引起的能级分裂为塞曼 (Zeeman) 分裂 (见图 4-2.1) 的一种 (轨道磁矩在磁场中取向不同也可引起塞曼分裂)。

自旋粒子在这两个能级上的分布服从玻尔茨曼 (Boltzmann) 分布。设 N_α 、 N_β 分别表示 α 能级和 β 能级上的粒子数， N 为总的粒子数，则 $N = N_\alpha + N_\beta$ 。根据玻尔兹曼分布应有

$$N_\alpha = A N e^{-E_\alpha / kT}$$

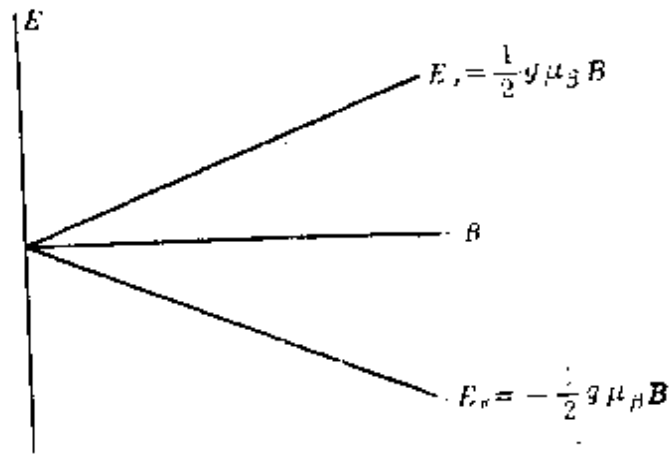


图 4-2.1 塞曼分裂

$$N_{\beta} = A N e^{-E_{\beta}/kT}$$

式中 A 为比例常数，由于 $N_{\alpha} + N_{\beta} = N$ ，所以

$$A = \frac{1}{e^{-E_{\alpha}/kT} + e^{-E_{\beta}/kT}}$$

于是

$$N_{\alpha} = \frac{N}{e^{-E_{\alpha}/kT} + e^{-E_{\beta}/kT}} e^{-E_{\alpha}/kT}$$

$$N_{\beta} = \frac{N}{e^{-E_{\alpha}/kT} + e^{-E_{\beta}/kT}} e^{-E_{\beta}/kT}$$

由于在常温下 $kT \gg |E_{\alpha}|$ ， $kT \gg |E_{\beta}|$ ，所以可用

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots$$

将 $e^{-E_{\alpha}/kT}$ 和 $e^{-E_{\beta}/kT}$ 展开，取其前两项，于是

$$e^{-E_{\alpha}/kT} \approx 1 - E_{\alpha}/kT$$

$$e^{-E_{\beta}/kT} \approx 1 - E_{\beta}/kT$$

代入 N_{α} 、 N_{β} 中，则得

$$\left. \begin{aligned} N_{\alpha} &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{g \mu_B B}{2kT} \right) \\ N_{\beta} &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{g \mu_B B}{2kT} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4-2.7)$$

上式说明，在低能级 E_β 上分布的粒子数多一些，在能级 E_α 上分布的粒子数少一些。而自旋为 β 的粒子其磁矩 $\mu_z(\beta)$ 在外磁场中是顺着磁场方向的，自旋为 α 的粒子其磁矩 $\mu_z(\alpha)$ 是逆着磁场方向的。因此，在外磁场存在时，在磁场方向有一个净的磁化强度矢量 \vec{M} 。这就是顺磁性物质在外磁场中表现顺磁性的原因。

将 (4-2.7) 式推广到自旋为 S 的体系，则自旋量子数为 M_S 的粒子数为

$$N_{M_S} = \frac{N}{2S+1} \left(1 - \frac{M_S g \mu_B B}{kT} \right) \quad (4-2.8)$$

如果除了自旋运动对磁矩有贡献外，轨道运动也有贡献，则对自由的顺磁离子来说，其磁矩应由总角动量量子数 J 来决定。即

$$\left. \begin{aligned} \mu &= -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \\ \mu_z &= -g_J M_J \mu_B \end{aligned} \right\} \quad (4-2.9)$$

式中

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4-2.10)$$

当 $S = 0$ 时， $J = L$ ， $g_J = 1$ ，则磁矩完全由电子的轨道运动所贡献。

当 $L = 0$ 时， $J = S$ ， $g_J = 2$ ，则磁矩完全由电子的自旋运动所贡献。

可以证明在温度不太低、磁场强度不太高，且不考虑粒子间相互作用时，摩尔顺磁磁化率 χ_μ 与温度有关而与外磁场无关。

$$\chi_\mu = \frac{N \mu^2}{3kT} \quad (4-2.11)$$

对于一个确定的物质, $\frac{N_A \mu^2}{3k}$ 是一常数 C , 故

$$\chi_{\mu} = \frac{C}{T} \quad (4-2.12)$$

这一关系式首先由居里 (P. Curie) 从实验中发现, 所以称为居里定律。

在外磁场中, 电子除作自旋运动和轨道运动外, 还会受到外磁场产生的力矩的作用而作拉摩进动。由进动产生感应电流 (环流), 由感应电流产生诱导磁矩。可以证明, 不管电子原来的自旋方向如何, 如果对着磁场方向看其进动方向总是逆时针的, 由电子进动而产生的诱导磁矩总是逆着外磁场方向的, 这就是反磁性产生的原因, 显然随着外磁场的消失, 诱导磁矩也随之消失。

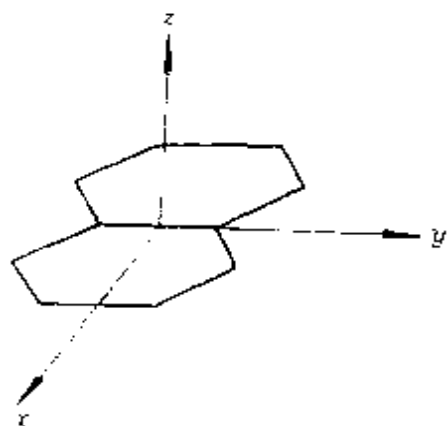


图 4-2.2 芳香化合物的取向

值得注意的是芳香化合物的反磁性是各向异性的, 如将分子平面置于 xy 平面内 (如图 4-2.2 所示), 则萘、蒽与杜烯 (即 1,2,4,5-四甲基苯) χ_z / χ_x 的比值分别为 3.02, 3.32 和 1.76, 这是因为它们在不同方向上的环电流大小是不同的。这一事实支持了量子化学的理论: 在芳香化合物中有离域环形 π 分子轨道存在 (§2-5.3)。

分子的总的摩尔磁化率 χ_M 是由分子固有磁矩产生的顺磁磁化率 χ_u 和由分子的诱导磁矩产生的反磁磁化率 χ_0 两个部份组成的。

$$\chi_M = \chi_{\mu} + \chi_0 = \frac{N_A \mu^2}{3kT} + \chi_0 \quad (4-2.13)$$

对于顺磁性物质来说, 测出摩尔磁化率 χ_M 后, 要经反磁性

校正才能得到顺磁磁化率 χ_M 。对于反磁性物质来说, 因为 $\mu = 0$, 所以 $\chi_M = \chi_0$ 。

综上所述, 物质的顺磁性是由原子或分子的固有磁矩引起的, 物质的反磁性是由原子或分子中的电子在外磁场中的拉摩进动而产生的诱导磁矩所引起的。前者仅为顺磁性物质所特有的, 而后者却为任何物质所具有的。因而, 所谓顺磁性物质, 仅是指它的顺磁性远远超过其反磁性而已。

(2) 磁化率的测定: 测定磁化率的方法很多, 这里仅介绍古埃 (Gouy) 磁天平法。其基本原理是: 当一个均匀样品放在磁场 H 中, 样品分子的磁矩不仅会顺着磁场作有序排列, 而且会受到一个使样品发生位移的力, 如果样品是顺磁性物质, 则会被磁场强的一端所吸引, 而反磁性物质则会被磁场强的一端所排斥。根据这个原理设计的古埃磁天平 (见图 4-2.3) 可用于测定物质的磁化率。

把装有样品的圆柱形玻璃管悬挂在天平的一个臂上, 使管底在磁铁两极的中心, 也就是磁场强度最强处。如样品管足够长, 可认为样品上端的磁场强度 H_0 近乎为零。设沿样品管轴心方向 z 存在一个磁场梯度 $\frac{\partial H}{\partial z}$, 则作用在样品上的力 F 为

$$F = \int_{H_0}^{H_b} \mu_0 \kappa A H \frac{\partial H}{\partial z} dz \quad (4-2.14)$$

式中 A 为样品管的截面积, κ 为样品的单位体积的磁化率 (忽略空气和玻璃管的磁化率)。因为

$$H_0 \approx 0$$

积分后得

$$F = \frac{1}{2} \mu_0 \kappa H^2 A \quad (4-2.15)$$

又

$$\chi = \frac{\kappa}{a}$$

$$d = \frac{W}{hA}$$

式中 W 为样品质量， h 为样品的高度。故

$$\chi = \frac{2Fh}{\mu_0 W H^2} \quad (4-2.16)$$

由于样品高度 h 和样品质量 W 可以测定，故如能测得作用力 F 和磁场强度 H 就能算得质量磁化率 χ 。

样品在磁场中受到的力 F 可通过测量样品在加外磁场前后的显示质量变化 ΔW 算得

$$F = \Delta W \cdot g$$

式中 g 为重力加速度。

磁场强度 H 可通过对已知磁化率 χ 的标准样品（如莫尔盐即

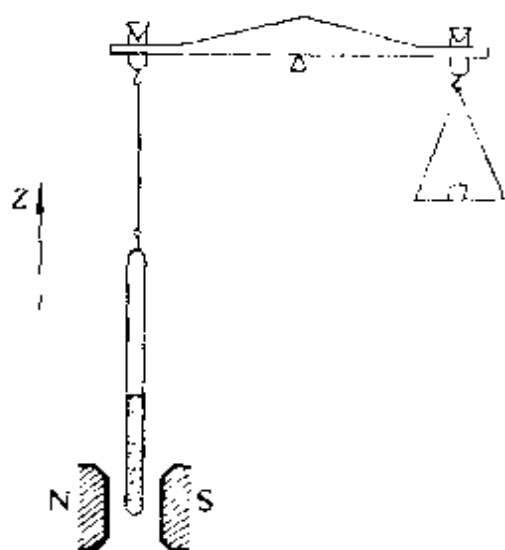


图 4-2.3 古埃磁天平示意图

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 的测量标化而求得。这样

$$\chi = \frac{2\Delta W \cdot gh}{\mu_0 W H^2} \quad (4-2.17)$$

进而算得 $\chi_M = \chi \cdot M_r$ ，由 $\chi_M = \frac{N \mu^2}{3kT}$ 可算得磁矩 μ 。

(3) 物质的磁学性质与分子结构：前已叙述，电子的自旋运动与绕核的轨道运动均会产生磁效应。对顺磁分子或离子来说，未成对电子的自旋运动对磁矩总是有贡献的，但轨道运动对磁矩是否有贡献却视具体情况而定。例如第一系列过渡元素的离子，一般具有未满的 d 电子层，在自由离子状态时，五个 d 轨道是简

并的，其波函数可用 \hat{M}^2 和 \hat{M}_z 的共同的本征函数——复函数来表示，此时轨道运动对磁矩有贡献，其磁矩可用 (4-2.9) 式来计算。当它们形成络合物后，由于受到周围配位体场的作用而使五个简并的 d 轨道分裂，如果配位体场使简并完全解除，则五个 d 轨道只能用实函数来表示。实函数是 \hat{M}^2 的本征函数，但不是 \hat{M}_z 的本征函数。这使轨道运动对磁矩的贡献几乎完全消失。如果分子磁矩完全来自于电子自旋运动的贡献，其未成对电子数为 n ，则以 $S = \frac{n}{2}$ 代入 (4-2.5) 式得

$$|\mu| = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (4-2.18)$$

表4-2.1列了第一系列过渡元素某些八面体络合物的磁矩的实验值和计算值。在大多数情况下，磁矩的计算值和实验值并不相等，但是差值较小（小于0.2）。少数情况偏差较大，这是因为这些络合物的中心离子的轨道磁矩不能忽略，而且自旋-轨道偶合对磁矩有相当大的贡献。

表 4-2.1 第一系列过渡元素某些八面体络合物磁矩为实验值和计算值 (单位 μ_B) (参考 [19] p.393)

| n | 化 合 物 | μ (实验值) | $\sqrt{n(n+2)}$ |
|-----|---|-------------|-----------------|
| 1 | $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1.8 | 1.73 |
| | $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 2.2 | 1.73 |
| | $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$ | 1.8 | 1.73 |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 1.9 | 1.73 |
| 2 | $(\text{NH}_4)_2\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 2.7 | 2.83 |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 3.2 | 2.83 |
| | $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 3.8 | 3.88 |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5.1 | 3.88 |
| 4 | $\text{CrSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 4.8 | 4.90 |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5.5 | 4.90 |
| 5 | $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 5.9 | 5.92 |

测定分子磁矩的意义是推算未成对电子数 n ，进而可以判断络合物的立体构型。例如自由 Ni^{2+} 离子有两个未成对电子，它可形成两种类型的四配位络合物。如果形成的是四面体络合物，则中心离子的电子组态为 $e^4 t_2^2$ ，有两个未成对电子，表现顺磁性；如果形成的是平面正方形络合物，则中心离子的电子组态为 $d_{x^2}^2 d_{y^2}^2 d_z^2 d_{xy}^2$ ，电子全部配对，表现反磁性。磁性测定表明 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4$ 和二乙酰丙酮络镍是四面体络合物，而 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ 、二乙脲镍和酞花青镍等是平面正方形络合物。此外，测定分子的磁性可帮助我们了解分子的电子结构。例如氧分子的顺磁性支持了分子轨道理论对于氧分子中存在一个双电子 σ 键和两个三电子 π 键的解释 (§2-3.2)。

分子的反磁磁化率测定对于研究分子结构也是很有意义的。巴斯卡(Pascal)在总结和分析大量有机化合物的摩尔磁化率后，发现它有加合性质。即分子的反磁磁化率等于组成该分子的原子与化学键的反磁磁化率之和。按照结构和成键类型从理论上计算摩尔反磁磁化率后与实验值相比较，可从几种可能结构中选择一个或者至少可以排除几种可能。由于在分子聚合时必有原来化学键的破坏和新化学键的形成，以至引起反磁磁化率的改变，因此测定反磁磁化率也可用于研究聚合反应的机制。

超导电性及其应用是当前科学技术的重大课题之一，近十多年来发展极为迅速。超导电状态有两个基本特性：一个是温度低于临界温度时电阻急剧下降至零因而具有理想的导电性（零电阻性）；另一个就是完全反磁性。在磁场中它有排斥磁力线作用，因此一块磁铁放在超导盘上，因受到超导盘的排斥而悬浮在盘的上方，这种超导悬浮在工程技术中是很有用的。例如可做超导磁悬浮轴承、超导磁悬浮列车、超导发电机等。

2. 核磁共振 (NMR)

核磁共振是1946年由美国哈佛大学普舍尔(E. M. Purcell)

小组和斯坦福大学的布洛赫(F. Bloch)小组同时独立发现的, 它的研究对象是原子核的磁矩在磁场中对电磁波的吸收和发射。根据核磁共振峰的化学位移和自旋-自旋分裂可以测定分子的静态结构、研究化学交换等。

(1) 核磁共振的条件 原子核由质子和中子组成。质子、中子与电子一样具有自旋运动, 因而核也具有自旋角动量, 其大小为

$$M = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (4-2.19)$$

式中 I 为核自旋量子数, 与电子自旋的区别是电子自旋量子数只能是 $1/2$, 而核自旋量子数 I 随核而异, 可为零、半整数或整数, 它与原子核的质量和电荷数的奇偶有关。详见下表。

| 质量数 | 电荷数 | 核自旋量子数 I | 实 例 |
|-----|-----|-----------------------|--|
| 奇 | 奇或偶 | 半整数 $1/2, 3/2, \dots$ | $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^3\text{P}, I = 1/2$ $^{11}\text{B}, ^{35}\text{Cl} \quad I = 3/2$ |
| 偶 | 偶 | 0 | $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O} \quad I = 0$ |
| 偶 | 奇 | 整数 $1, 2, 3, \dots$ | $^2\text{H}, ^{14}\text{N} \quad I = 1$ $^{10}\text{B} \quad I = 3$ |

自旋量子数不为零的原子核在作自旋运动时产生磁矩 μ 。

$$\mu = \gamma_N M = \gamma_N \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (4-2.20)$$

式中 γ_N 为核的磁旋比, 可由实验测定。

$$\gamma_N = \frac{g_N \mu_N}{\hbar} \quad (4-2.21)$$

式中 g_N 为核的朗德因子, 对于不同原子核 g_N 值也不同, 它需要实验测定。质子的 $g_N = 5.5854$ 。 μ_N 为核磁子。

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

此式与玻尔磁子很相似，区别只是 μ_N 中 m_p 是质子的质量， μ_N 比 μ_B 小，是 μ_B 的 $1/1836$ 。

把核放在外磁场 B_0 中，基于核自旋角动量在外磁场中产生空间量子化，对应于自旋量子数 I 的核磁矩在外磁场中有 $2I + 1$ 个取向，它们在磁场方向上的分量为

$$\mu_z = \gamma_N m_I \hbar \quad (4-2.22)$$

式中 m_I 为核的自旋磁量子数，取值从 $-I, -I+1, \dots, I-1, I$ 共 $2I + 1$ 个。核磁矩与外磁场的相互作用能为

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma_N m_I \hbar B_0 \quad (4-2.23)$$

如 $I = \frac{1}{2}$ ，则 $m_I = \pm \frac{1}{2}$ 。相应的核磁能级 $E = \mp \frac{1}{2} \gamma_N \hbar B_0$ ，其能级差 $\Delta E = \gamma_N \hbar B_0$ (见图4-2.4)。

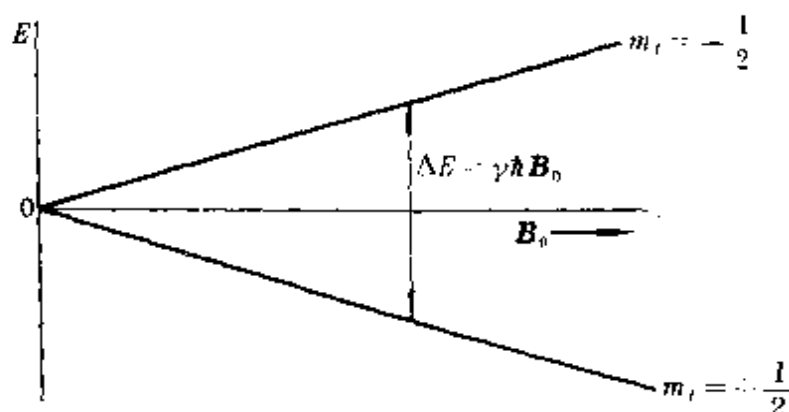


图 4-2.4 核磁能级的分裂和磁场 B 的关系

(4-2.23) 式和图4-2.4 说明在外磁场中不同取向的核磁矩处在不同的核磁能级，其能级差不仅取决于核的本性 γ_N ，而且还随着外磁场的增强而增大。

对于服从选择规则 $\Delta m_I = \pm 1$ 的那些核磁能级，如其能级

差 ΔE 与垂直于磁场方向上、频率为 ν 的电磁波光子的能量相等，则处在不同磁能级上的磁性核发生受激跃迁，由于处在低能级上的核略多于处在高能级上的核，故其净结果是低能级的核吸收了电磁波的能量 $h\nu$ 跃迁到高能级上，这就是核磁共振吸收，其共振条件为

$$\left. \begin{aligned} h\nu &= \gamma_N \hbar B_0 \\ \text{或} \quad h\nu &= g_N \mu_N B_0 \end{aligned} \right\} \quad (4-2.24)$$

如 $B_0 = 1.4092 \text{ T}$ ，则质子的共振频率为

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{g_N \mu_N B_0}{\hbar} = \frac{5.5854 \times 5.0508 \times 10^{-27} \times 1.4092}{6.626 \times 10^{-34}} \\ &= 60 \times 10^6 \text{ Hz} = 60 \text{ MHz} \end{aligned}$$

这个频率属射频范围。本节主要讨论氢谱。

(2) 化学位移 由核磁共振条件(4-2.24)式可知，如果固定电磁波的频率 ν ，则磁场 B_0 为 $\frac{h\nu}{\gamma_N \hbar}$ (或 $\frac{2\pi\nu}{\gamma_N}$) 时所有磁旋比为 γ_N 的同种核都应发生共振吸收，然而事实并非如此。1950年普罗克特(W. C. Proctor)和虞福春首次发现 NH_3 、 NH_4OH 、 KCN 和 HNO_3 中 ^{14}N 的共振峰的位置均不相同。以后又有人测定乙醇氢谱时发现即使是在同一个分子中由于 ^1H 所处的基团不同，谱线也发生分裂；如图4-2.5所示。这说明同一种原子核由于处在不同的基团中，其共振频率是不相同的。

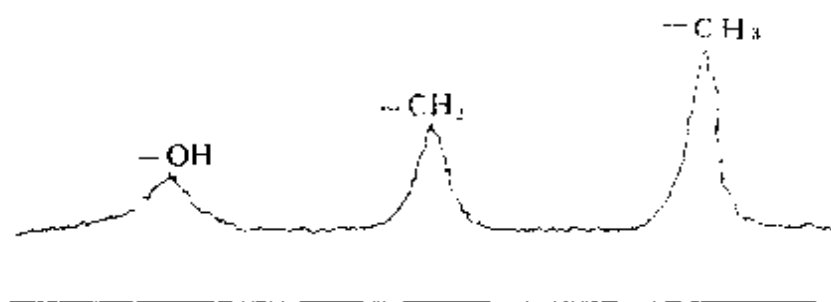


图 4-2.5 乙醇的氢谱(低分辨率)(见参考书[8])

引起谱线分裂的原因是： $h\nu = \gamma_N h B_0$ 是孤立质子在外磁场 B_0 中的共振吸收条件。在实际分子中，原子核都不是孤立的裸核。核外电子在外磁场 B_0 中由于附加的进动运动而在 B_0 的反方向上建立一个次级场 $-\sigma B_0$ ，从而使核实际感受到的磁场 B 比外磁场 B_0 略低些。

$$B = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma) B_0$$

式中 σ 为屏蔽常数，它表征分子中核外电子对核的磁屏蔽作用。

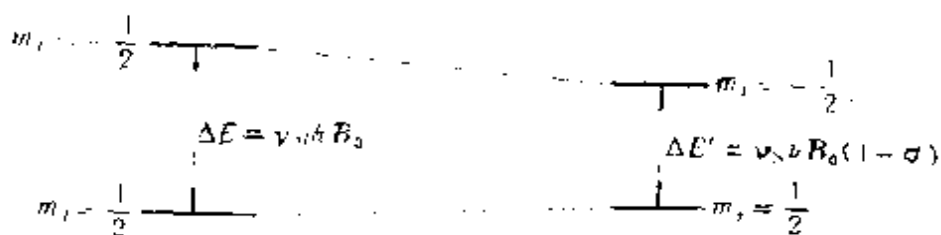


图 4-2.6 受核外电子屏蔽后核磁能级的变化

因此，核磁共振条件应修改成

$$\left. \begin{aligned} h\nu &= \gamma_N h B_0 (1 - \sigma) \\ \text{或} \quad h\nu &= g_N \mu_N B_0 (1 - \sigma) \end{aligned} \right\} \quad (4-2.25)$$

在 1.4092 T 的磁场中，对裸质子来说共振频率为 60 MHz ，但在实际分子中，由于核外电子的磁屏蔽作用， ^1H 的共振频率略低于 60 MHz 。同理，如固定共振频率，则 ^1H 在略高于 1.4092 T 的磁场中才有共振吸收。同种核由于化学环境不同， σ 不同，实际感受到的磁场也略有不同，因此在同一外磁场中，它们的共振位置也有差异，这种由于分子中核外电子的屏蔽作用而引起的核磁共振峰的位移称为化学位移。对氢谱来说，化学位移的范围仅为外磁场的百万分之十左右，但这百万分之十的差异却是核磁共振用于结构分析的基础。

实验上为了能显示化学位移，需要在小范围内变动磁场或电磁波的频率。具体来说可有两种方法，一是扫频法，即固定磁场略

微改变电磁波的频率。另一个是扫场法，即固定电磁波频率连续改变磁场强度。由于均匀地、连续地、细微地改变磁场比较容易做到，所以通常采用扫场法。其装置示意图为图4-2.7。射频发生器发生一个频率固定的射频波，赫姆霍兹(Helmholtz)线圈是扫场线圈，改变通过线圈的直流电流，就能达到连续地改变磁场的目的。

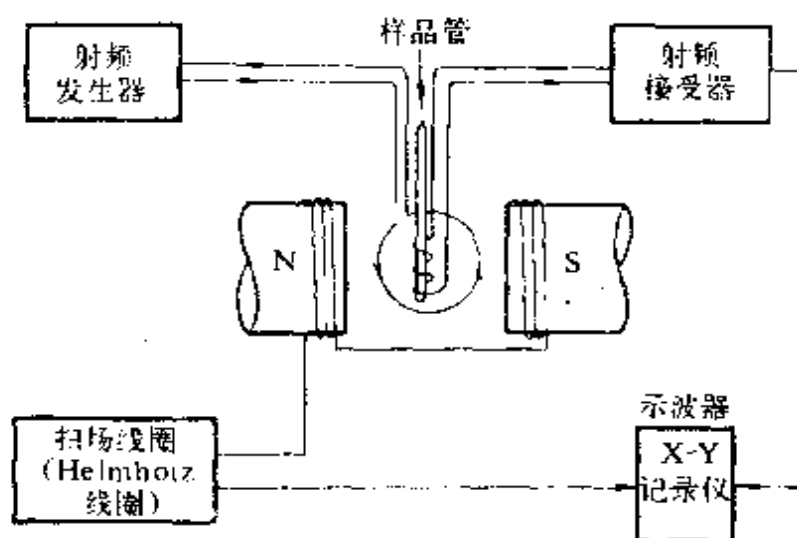


图 4-2.7 核磁共振仪示意图

在核磁共振谱中横坐标为磁场 B ，其数值折算成频率，纵坐标为峰强度。录谱时，记录笔从左到右移动，表示磁场增加，谱上左端峰处在低磁场，表示核受到的屏蔽较弱。右端峰处在高磁场，表示核受到的屏蔽较强。

既然同种核由于化学环境不同，谱峰位置不同，就有一个如何标记谱峰位置即化学位移的问题。显然，化学位移可用共振磁场或共振频率的相对值表示。如以裸核质子为标准，则化学位移

为 σB_0 或 $\frac{\nu_N \sigma B_0}{2\pi}$ 。这种表示的优点是能很好地说明化学位移既

与磁性核所处的化学环境有关，又与外磁场的大小有关。但也同时带来了麻烦，因为即使是同一个样品，在不同外磁场中测得的

谱图其谱线间距也是不相同的，因而不便于直接比较。为了突出化学环境对化学位移的贡献，通常采用无量纲的 δ 值表示。

$$\delta = \frac{B_{\text{参考}} - B_{\text{样品}}}{B_{\text{参考}}} \times 10^6 \quad (4-2.26a)$$

$B_{\text{参考}}$ 、 $B_{\text{样品}}$ 分别为参考样品和未知样品的共振磁场，

$$\frac{B_{\text{参考}} - B_{\text{样品}}}{B_{\text{参考}}}$$

的数量级为 10^{-3} ，乘以 10^6 后可使所得的数值容易读和写，此时 δ 值为 ppm 数量级。

δ 也可定义为

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{参考}}}{\nu} \times 10^6 \quad (4-2.26b)$$

式中 ν 为工作频率，以参考样品的共振频率 $\nu_{\text{参考}}$ 为零定义未知样品的共振频率 $\nu_{\text{样品}}$ 。

从理论上讲，应以 $\sigma = 0$ 的裸核作为参照标准，但是这样的参考物质很难找到，实际上我们恰好相反，在氢谱中，常选 σ 特别大的四甲基硅 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (简称为 TMS) 作参考样品，规定 TMS 的 $\delta = 0$ 。TMS 只有一个单峰，其屏蔽常数比大多数有机化合物中氢的屏蔽常数大故其谱线在高磁场端，又化学性质稳定，以它作内标并不影响其它基团中 ^1H 的共振吸收。在 ^{13}C 共振谱中也常选四甲基硅作参考样品。由于规定了屏蔽常数大的四甲基硅的化学位移为零，因此谱图的低场端 δ 值为正值，高场端 δ 值为负值。有些文献用 τ 表示化学位移，规定 TMS 的 $\tau = 10 \text{ ppm}$ ， τ 和 δ 的关系是 $\tau = 10.00 - \delta$ 。

基于分子中不同环境的氢核 δ 值不同，因而通过化学位移的测定可以推测氢核所属的基团，从而鉴别分子结构。图 4-2.8 列了各类氢核化学位移的大致范围。

影响化学位移的因素很多，主要是：

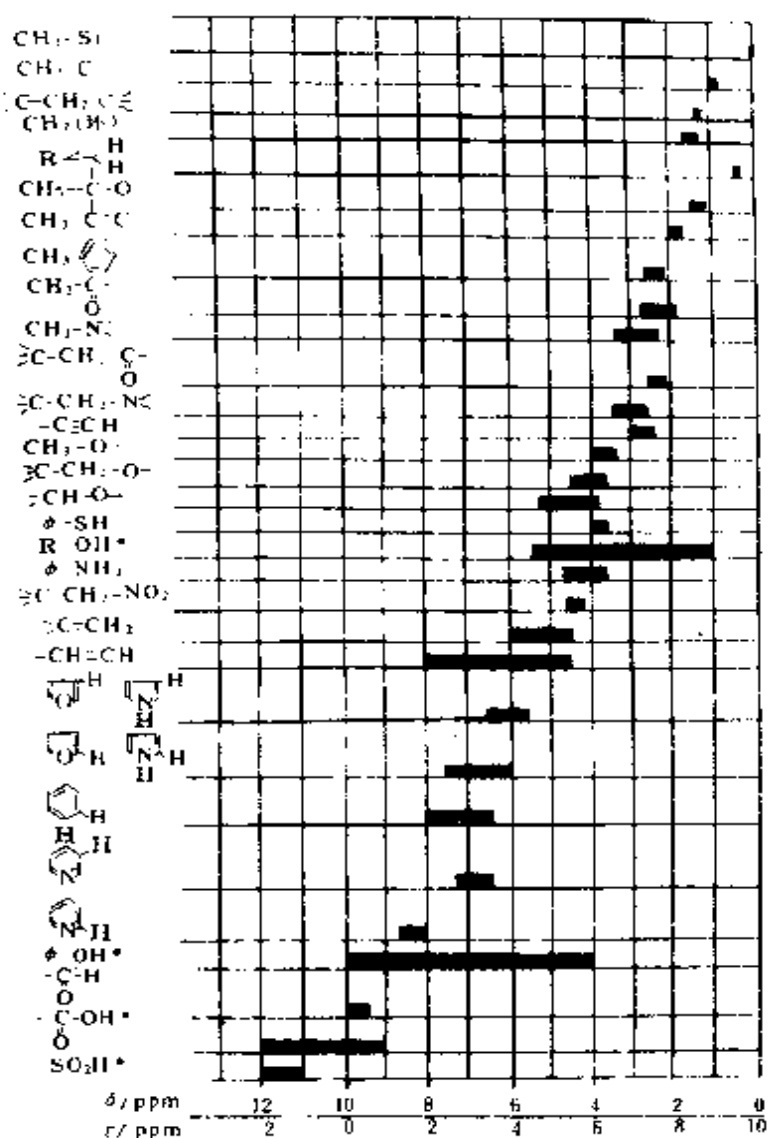


图 4-2.8 氢核在不同功能团中化学位移近似值。

*表示化学位移受氢键影响较大，交换反应也有影响（见参考书[2]p.281）

① 诱导效应：化学位移是由核外电子的屏蔽作用引起的，因此任何影响核外电子密度的因素均会影响化学位移。例如电负性大的取代基（如卤素、硝基、氨基、羰基、羟基等）的诱导效应均会降低核外电子的密度从而起了去屏蔽作用。由此可以解释 $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ 氢谱(图4-2.9)。 $(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ 中氢



核受到核外电子的屏蔽作用较大， δ 值较小 (1.23)。CH₃-C=O

中氢由于邻近羰基的吸电子作用使其核外电子密度降低， δ 值增大 (2.16)。-CH₂- 中氢不仅受到邻近羰基的吸电子影响，而且还受到邻近羟基的作用， δ 值进一步增加 (2.62)。-OH 中氢由于直接与电负性大的氧原子结合，感受到的去屏蔽作用最大，峰在最左端， δ 值为 4.12。四个共振峰表示该分子中有四个不同化学环境的氢核。各类氢核的数目与其峰面积成正比，峰面积的大小用峰的上方积分曲线各台阶的相对高度来表示。故由积分曲线可确定各类氢核的相对数目。

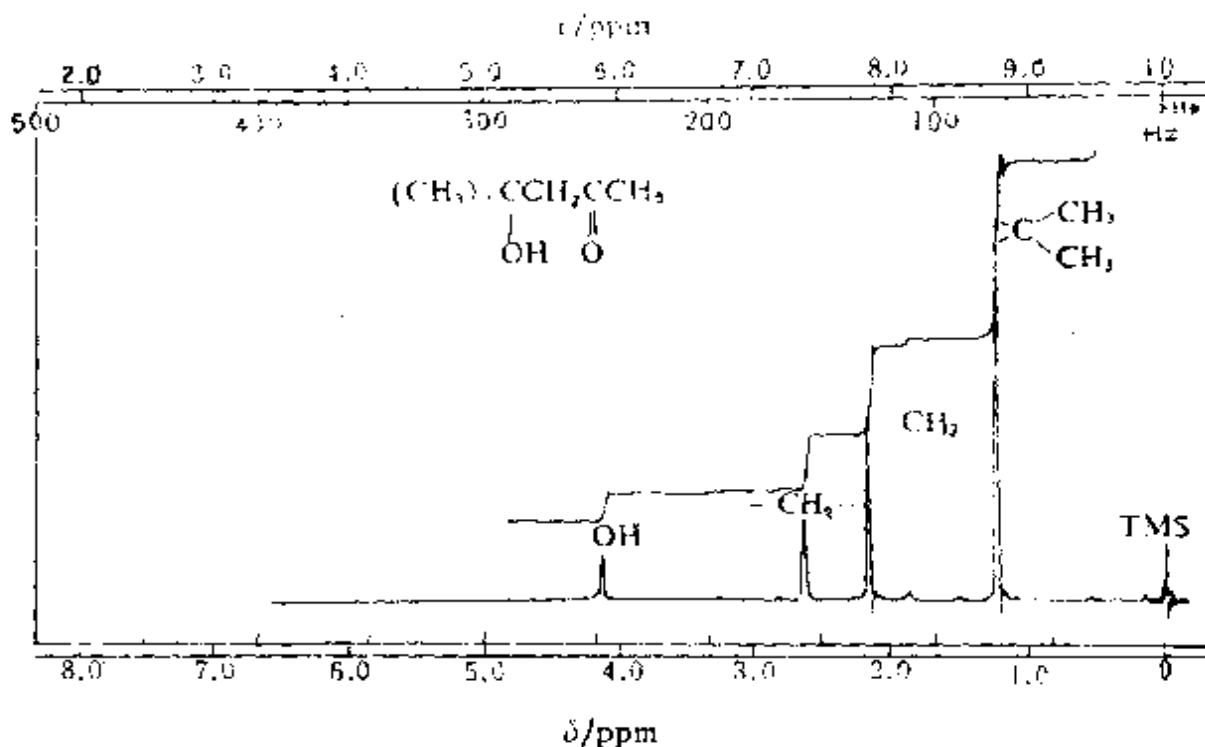


图 4-2.9 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 的 NMR (60 MHz) δ 1.23 (CH₃);

2.16 (CH₃CO); 2.62 (CH₂); 4.12 (OH); δ 0 (TMS) (见参考书 [2] p. 278)

② 反磁各向异性效应: 芳环和醛基中氢核的 δ 较大, 叁键的氢核 δ 较小, 其差别不能单由诱导效应来解释。这里起主要作用的是反磁各向异性效应。下面我们以苯分子为例加以说明。当苯环平面与外磁场垂直时, π 电子在磁场中的环流运动 (进动) 所产生的感应磁场在苯分子的不同位置情况是不同的。处于苯环内侧和上下位置的感应磁场与外磁场方向相反因而是正屏蔽区。在苯环外侧因其感应磁场与外磁场方向相同而为负屏蔽区 (去屏蔽区)。苯环上的氢正好处于环的外侧, 因而化学位移较大。当然 π 电子的环流运动在苯环平面与外磁场垂直时最大, 与外磁场平行时最小。由于液态苯分子在不停地作快速运动, 其化学位移应对所有方向取平均值, 故观察到的化学位移 (7.25 ppm) 仅为图 4-2.10 取向时的三分之一。

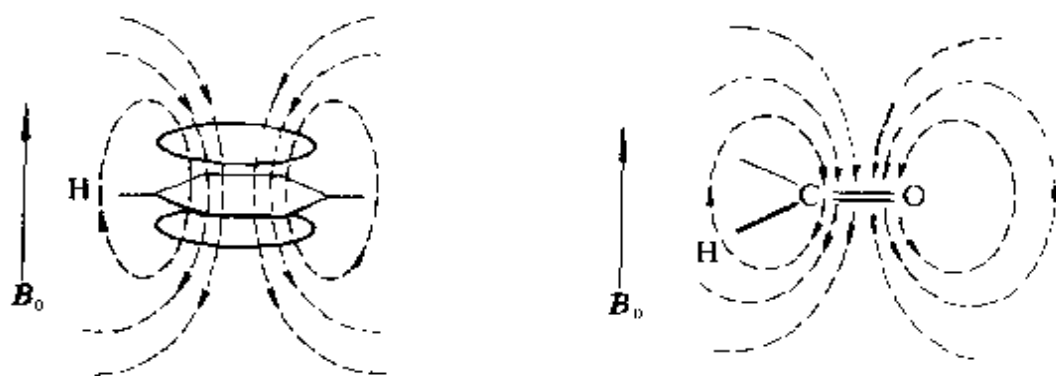


图 4-2.10 苯和醛基的反磁各向异性效应

同理可以解释醛基的屏蔽作用, 碳氧双键的环流与双键平行, 它引起的感应磁场使醛基氢处在去屏蔽区, 又因氧的电负性大, 诱导效应也使氢去屏蔽, 从而使醛基氢的 δ 值特别大 (δ 值 9.6 ~ 10)。烯烃氢的 δ 值 (4.5 ~ 8) 比烷烃氢的 δ 值大也可用碳碳双键的反磁各向异性得以解释。至于乙炔氢的 δ 值 (2.4 ~ 2.9) 比乙烯氢的 δ 值小是因为叁键电子的分布呈圆柱形。当叁键与外磁场方向平行时, 由 π 电子环流运动所引起的感应磁场对氢起正屏蔽效应, 因而使谱峰向高磁场方向移动。

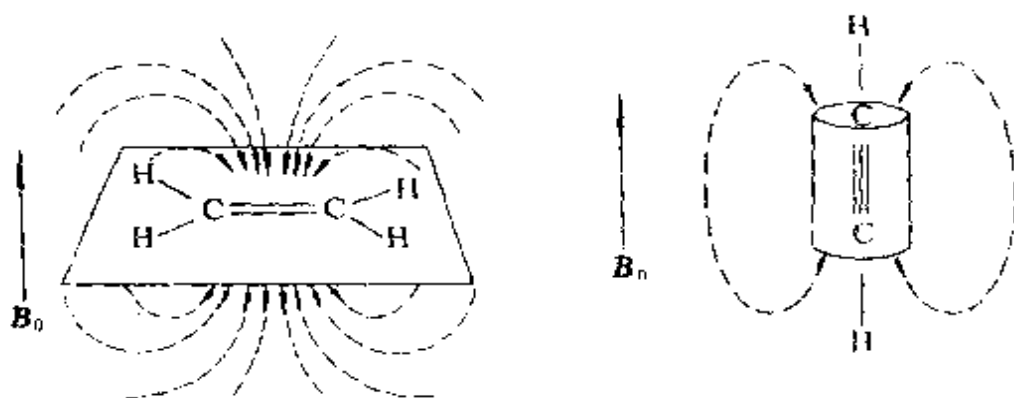


图 4-2.11 乙烯与乙炔的反磁各向异性效应

环丙烷分子中氢核的化学位移特别小仅0.22，这是因为环丙烷中存在一个强的三中心键，在外磁场中 σ 环流的反磁屏蔽使环的上下位置为正屏蔽区。杂氧三元环中也有与环丙烷类似的屏蔽作用。其 α -H恰好在三元氧环的上方， δ 值仅0.5~0.7，说明三元氧环也有较强的屏蔽作用。

此外，溶剂效应、氢键的形成也会影响化学位移。

(3) 自旋-自旋偶合作用 在高分辨氢谱中，一定化学位移的共振峰常常是一些具有精细结构的多重峰。例如高分辨乙醇氢谱(加痕量酸)见图4-2.12。 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 分别为四重峰和三重峰。其特点是两个多重峰中相邻小峰间距离相等且与外磁场的大小无关。

这种现象是由于 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的氢核之间相互作用致使核磁能级位移而引起的。值得注意的是这种相互作用是通过成键电子的传递而间接进行的。这种通过化学键传递的磁性核之间的间接相互作用称为自旋-自旋偶合。由自旋偶合引起的谱线增多现象称为自旋-自旋分裂。自旋偶合的大小用偶合常数 J 表示，单位Hz。对于一定化学位移的多重峰来说， J 就是相邻小峰间的距离，其数值一般为1~20Hz。发生自旋偶合的核组成一个自旋偶合系统，在同一个自旋偶合系统中 J 值相同。例如AX系统，X

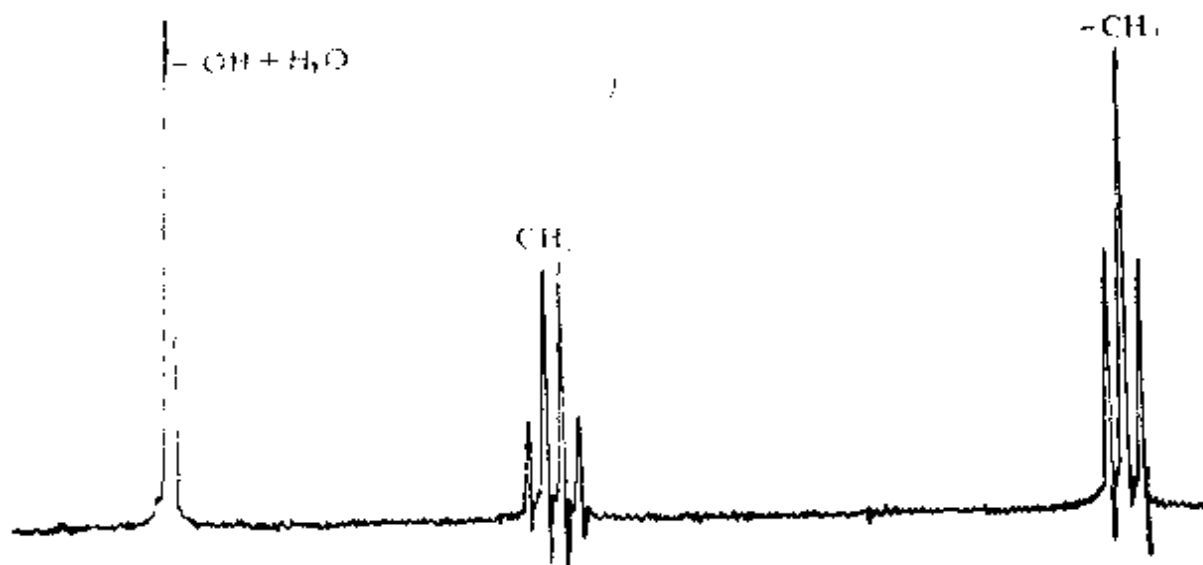


图 4-2.12 乙醇(含痕量酸)的氢谱(100 MHz)(见参考书[2]p.290)

核使 A 核谱线分裂成两条, A 核也使 X 核的谱线分裂成两条, 它们的 J 值是相等的。由于 J 值是由核磁间相互作用引起的, 故其大小与外磁场无关。正因为自旋偶合是通过成键电子传递实现的, 因此超过三个化学键, 这种作用就逐渐削弱可视为零。当然如果存在离域 π 键则自旋偶合作用就会传递得远些。

实验结果提示我们谱线分裂的数目与邻近磁性核的自旋取向数有关。例如上述的乙醇谱, 在外磁场中 $-\text{CH}_2-$ 两个氢核的自旋取向可为 $\alpha\alpha; \alpha\beta; \beta\alpha; \beta\beta$ 。 $-\text{CH}_3$ 中氢核除受外磁场 B_0 及核外电子的反磁屏蔽 $-\sigma B_0$ 的作用外, 还受到邻近 $-\text{CH}_2-$ 中三种不同自旋取向的氢核的自旋偶合作用, 结果 $-\text{CH}_3$ 的氢核就有三种不同的共振频率, 因而出现二重峰。又因三种自旋取向的可能数目为 1:2:1, 因而三重峰的面积比为 1:2:1。同理可解释 $-\text{CH}_2-$ 受邻近 $-\text{CH}_3$ 四种不同自旋取向氢核的影响而产生面积比为 1:3:3:1 的四重峰。

注意乙醇的 $-\text{CH}_3$ 中三个氢核间也有自旋偶合作用, 而且作用很强, 但是由于这三个氢核不仅是化学等同核而且是磁等同核

表 4-2.2 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 氢核的自旋取向

| 基 团 | 可能的自旋取向 | 总自旋 Σm_i | 状 态 数 |
|-----------------|---|------------------|-------|
| $-\text{CH}_2-$ | $\alpha \alpha$ | 1 | 1 |
| | $\alpha \beta, \beta \alpha$ | 0 | 2 |
| | $\beta \beta$ | -1 | 1 |
| $-\text{CH}_3$ | $\alpha \alpha \alpha$ | 3/2 | 1 |
| | $\alpha \alpha \beta, \alpha \beta \alpha, \beta \alpha \alpha$ | 1/2 | 3 |
| | $\beta \beta \alpha, \beta \alpha \beta, \alpha \beta \beta$ | -1/2 | 3 |
| | $\beta \beta \beta$ | -3/2 | 1 |

(即与其它磁性核的偶合作用相同)。它们彼此之间的作用虽然也能引起核磁能级的位移,但其位移值相同,因而并不引起谱线的分裂。同理可以解释 $-\text{CH}_2-$ 峰受邻近 $-\text{CH}_3$ 的影响而分裂成四重峰,但其本身两个氢核间的作用并不引起谱线的进一步分裂。

核磁共振谱中的自旋分裂可提供邻近磁性核的结构信息。若能完满地加以解释对于确定分子中各种氢的相对位置以及研究立体化学会有很大的帮助。当偶合常数 J 比化学位移的差值小得多的情况下,即 $J \ll \Delta \delta \cdot \nu$, 称为一级谱。对氢原子来说有 $n+1$ 规律: 有 n 个相邻氢则将显示 $n+1$ 个峰。例如次甲基显示四重峰表明它有三个相邻的氢 ($-\text{CH}_3$), 甲基三重峰表明它有两个相邻的氢 ($-\text{CH}_2-$)。当有不同化学位移的近邻时 (一种 n 个氢, 另一种 n' 个氢, ...), 则将显示 $(n+1)(n'+1)\dots$ 个峰。例高纯乙醇氢谱与含痕量酸的乙醇氢谱有些不同, 前者的一OH使 $-\text{CH}_2-$ 分裂成双峰, $-\text{CH}_3$ 使 $-\text{CH}_2-$ 分裂成四重峰, 结果 $-\text{CH}_2-$ 为八重峰, 如图4-2.13所示。

如果这些不同化学位移的近邻氢与某氢核的偶合常数相同, 则可把这些氢的总数令其为 n , 仍按 $n+1$ 规律计算分裂的峰数。

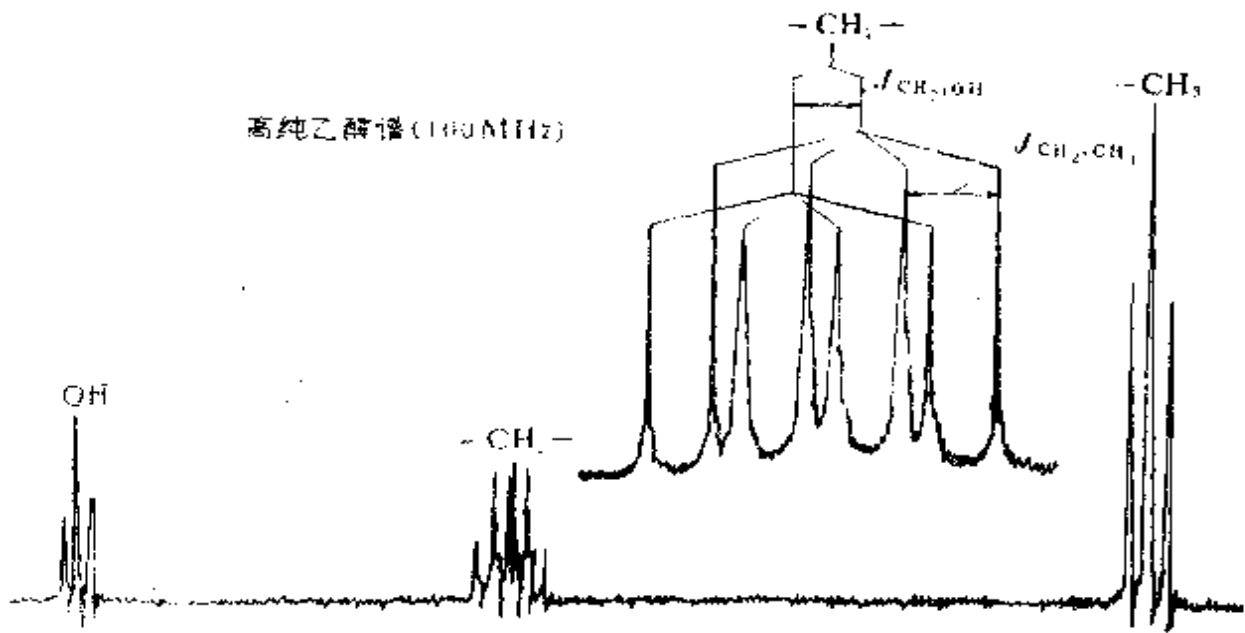


图 4-2.13 高纯乙醇谱(100 MHz)(见参考书[2]p.287)

由 $n + 1$ 规律所得的复峰，其强度比是双峰 1 : 1，三重峰 1 : 2 : 1，四重峰 1 : 3 : 3 : 1，…，即强度比为 $(a + b)^n$ 展开式的系数比。

对于其它磁性核，在一级谱时应为 $2nI + 1$ 规律。

当 $J \ll \Delta \delta \cdot \nu$ 不满足时，谱峰变得非常复杂而难于辨认。由于化学位移的绝对值 $\Delta \delta \cdot \nu$ 与外磁场有关，加大磁场可使 $J \ll \Delta \delta \cdot \nu$ 得以满足，从而使谱图简化，因而提高磁场强度，例如用超导磁场是核磁共振技术的一个发展方向。目前国际上最高的磁场已达 14 T，对应的 ^1H 的共振谱率为 600 MHz。

总之我们可从化学位移推测氢核的种类即所属基团，由峰面积比可推测这些基团中氢原子的数目比，由自旋偶合可提供各种氢的相对位置的信息。如果我们再配合化学分析、质谱、红外光谱等实验手段就能有效地确定有机化合物的结构。

核磁共振除作静态结构分析外，还能用于研究化学交换。例乙酸 CH_3COOH 的氢谱有两条谱线（见图 4-2.14），而水的谱

线只有一条，将乙酸和水混合后预计应出现三条谱线，分别对应于 $-\text{COOH}$ 、 H_2O 和 $-\text{CH}_3$ ，但是实际上只观察到两条，一条在 $-\text{CH}_3$ 位置，另一条在 $-\text{COOH}$ 与 H_2O 的谱线之间，并且这条谱线的位置随着乙酸和水的比例不同而移动，谱线的位置与两者的量成比例。这说明乙酸 COOH 中氢和 H_2O 中氢在快速地进行交换，混合物的谱线是交换的平均效应的结果。根据核磁共振谱线位置和谱线的形状的变化可以研究化学交换的动力学问题。在加痕量酸后乙醇的氢谱，羟基中氢呈单峰也是因为乙醇羟基中氢与酸中氢快速交换，使感受到的邻近次甲基中两个氢核的各种可能取向的磁效应平均为零，于是乙醇羟基峰不再发生分裂， $-\text{CH}_2-$ 的八重峰也简化成四重峰。

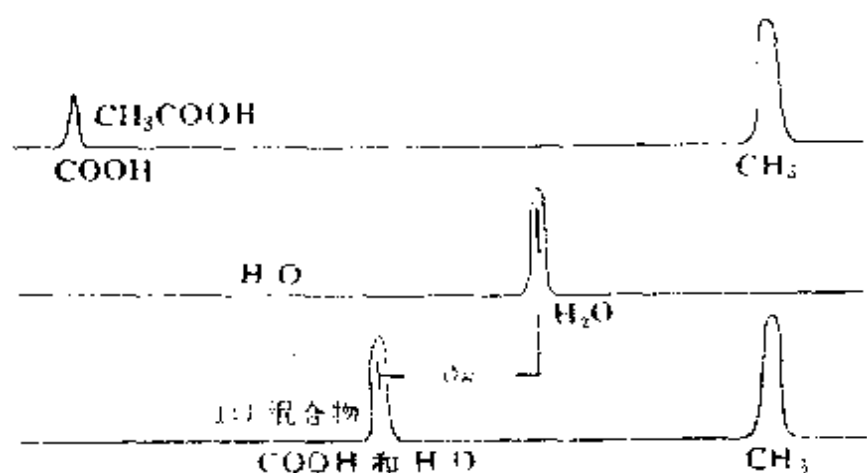


图 2.14 CH_3COOH 与 H_2O 的氢谱

在有机化合物中，磁性核除 ^1H 外还有 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{15}N 、 ^{31}P 、 ^{11}B 等。长期以来，人们期望测得 ^{13}C 的核磁共振谱以直接研究有机物的碳骨架，但是 ^{13}C 天然丰度仅1.11%，灵敏度低，天然丰度样品的 ^{13}C 讯号强度仅是 ^1H 的1/5700。实验上的困难阻碍了 ^{13}C 研究工作的进展。电子计算技术，特别是脉冲富里叶变换技术的运用，使 ^{13}C 谱在结构分析上的应用获得了迅速的发展。

另外高分辨核磁共振目前只能测定液体样品，这是因为固体试样中邻近磁性核之间的磁偶极间相互作用可使固体的核磁共振谱线比液体样品的谱线宽几个数量级，至使化学位移、自旋偶合分裂的精细结构全被淹没了。因此发展高分辨核磁共振的关键是消除偶极加宽，提高分辨率。

3. 电子自旋共振 (ESR)

电子自旋共振 (简称 ESR) 或电子顺磁共振 (简称 EPS) 是1945年发展起来的新技术，它可用来检测和研究具有未成对电子的化合物。本节采取与 NMR 类比的方法，简要介绍 ESR 的基本原理及其提供的结构信息。

(1) 电子自旋共振的条件 前已叙述分子的磁矩应为电子的轨道磁矩与自旋磁矩的矢量和。在许多情况下，由于轨道磁矩的贡献很小，分子磁矩主要由自旋磁矩贡献。为了简化问题，我们首先考察一个只有自旋角动量、没有轨道角动量的自由电子，其自旋磁矩 μ_s 为

$$\mu_s = -g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B$$

μ_s 在磁场方向上的分量为

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B$$

与外磁场 B 的作用能为

$$E = -\mu_{sz} B = m_s g_e \mu_B B$$

$$\text{当 } m_s = +\frac{1}{2} \text{ 时 } E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \mu_B B$$

$$\text{当 } m_s = -\frac{1}{2} \text{ 时 } E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B$$

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g_e \mu_B B \quad (4-2.27)$$

与 NMR 相似，当满足选律 $\Delta m_s = \pm 1$ ，在垂直于外磁场 B_0 方向有一个频率为 ν 的电磁波，且

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (4-2.28)$$

时,处于 E_α 和 E_β 上的电子发生受激跃迁, 由于处在低能级 E_β 上的电子数略多于处在高能级 E_α 上的电子数, 故其净结果是 E_β 能级上的电子吸收了能量 $h\nu$ 跃迁到 E_α 能级上, 这就是电子自旋共振。(4-2.28) 式为自由电子的 ESR 条件。

ESR 的共振频率属于微波波段, 由于 ESR 信号微弱, 因而与 NMR 一样需要复杂的无线电技术。实现共振吸收也是两种方式, 固定微波频率 ν 、改变磁场 B 的扫场法与固定磁场 B 、改变微波频率 ν 的扫频法。目前大多采用扫场法 (ESR 的扫场范围比 NMR 宽得多)。由于技术上的原因, ESR 通常不像 NMR 中记录吸收谱而是记录微商谱。图 4-2.15 画了两条吸收曲线和相应的微商曲线。

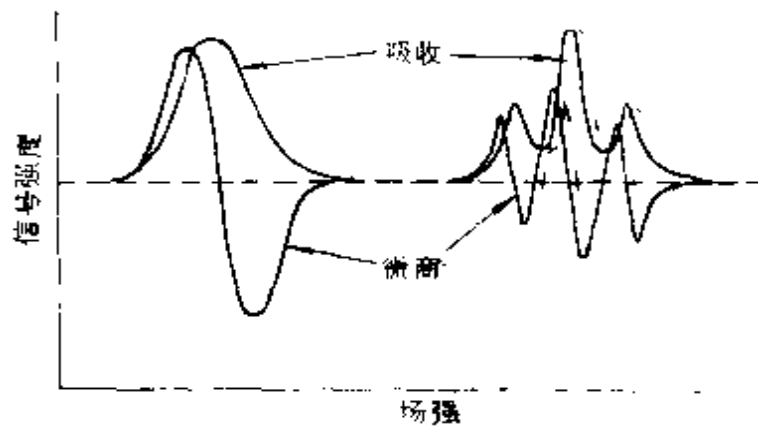


图 4-2.15 ESR 吸收曲线和微商曲线

(2) g 因子 在讨论 ESR 共振条件时, 为了简化问题, 曾把考察对象仅局限于自由电子, 对自由电子来说, $g = g_e$ 。实验表明, 自由基的 g 值十分接近于 g_e 值, 原因是自由基的磁矩 99% 以上来源于它的自旋贡献。因此这类化合物能较好地满足 (4-2.28) 式。那么, 其它顺磁分子的未成对电子是否也可看成自由电子呢? 当然不是, 如果都是自由电子, 那么不管顺磁分子的结

构如何,其ESR信号都出现在 $B_0 = \frac{h\nu}{g e \mu_B}$ 处,这样的信号对于化学工作者来说又有多大意义呢!事实是血红蛋白中的 Fe^{3+} 的共振信号出现在约 $\frac{B_0}{3}$ 处。为什么这个信号的共振磁场显著地偏离

B_0 值呢?原因是顺磁分子中的未成对电子并非自由电子,或者说除考虑自旋磁矩对分子磁矩的贡献外,还必须考虑轨道磁矩以及自旋-轨道偶合作用的贡献。为了能使这类化合物在形式上也能满足(4-2.28)式,我们将实际的共振磁场 B_r 代替 B_0 ,并且重新定义 g 因子,使

$$h\nu = g\mu_B B_r \quad (4-2.29)$$

以后我们就以 g 因子来标明信号位置,它比直接采用共振磁场 B_r 标明信号要好,因为后者必须同时标明微波频率。(4-2.29)式是更通用的电子自旋共振条件。

B_0 可看作实际共振磁场 B_r 与分子内局部磁场 B' 相加的结果,而 B' 与分子结构有关,因而由 B_r 定义的 g 因子反映了分子结构的特征。例如 Ni^{2+} 化合物中 Ni^{2+} 信号的 g 值依赖于 Ni^{2+} 周围的配位体场, NiBr_2 的 g 值为2.27, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 g 因子为2.20,而在 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$ 中 Ni^{2+} 的 g 值为2.18。ESR中 g 因子与NMR中化学位移 δ 在用于标明信号位置以及反映结构特征方面有其相似之处。

表4-2.3中列了一些有代表性的 g 值。许多物质的 g 值随晶体相对于外磁场的取向而变化。例如在 LaCl_3 基体中 Tb^{3+} 在4.2 K时,单晶与外磁场平行时 g_{\parallel} 为17.78,与外磁场垂直时 g_{\perp} 值小于0.1;又例如在 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 中 Dy^{3+} 在4.2 K时 g_{\parallel} 为4.28, g_{\perp} 为8.92。

(3) 精细结构 对于含有一个以上的未成对电子物质,例如 $S=1$ 的体系,如果电子间没有明显的磁场相互作用,那末虽然

表 4-2.3 一些有代表性的 g 值 (参考书[19]p.406)

| | |
|---|----------------|
| 自由电子 | 2.0023 |
| 多晶体的1,1-二苯基-2-苦基胍基 | 2.0036 |
| 有机自由基 | 2.0022 ~ 2.010 |
| BiCl_3 | 2.011 |
| 在ZnO中的 Fe^{2+} | 2.0060 |
| 在MgO中的 Fe^{2+} | 3.1277 |
| 在 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中的 Co^{2+} | 6.90 |

在外磁场中分裂成三个能级, 有两个允许的跃迁, 但是只能观察到一条 ESR 谱线 (见图4-2.16(a)); 如果在晶体场中电子间有明显的磁相互作用, 那末即使在无磁场情况下, 不同的 M_S 态就有不同的能量。我们把这种未加磁场, 能级就已分裂的现象称为零场分裂 (见图4-2.16(b)) 由于零场分裂使 ESR 中出现的若干条谱线称为精细结构。

对于 $S > 1$ 的体系情况相似。如果体系中含有奇数个未成对电子, 则在零场分裂时每个能级至少保持二重简并度 (称为 Kramer 简并度), 加磁场后简并才能完全解除。例如 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, Mn^{2+} 的基谱项 6S , 有六重自旋简并度, 在零场时分裂成三个能级, 每个能级二重简并 ($M_S: \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$), 加磁场后分成六个能级, 按选律可有五个不同能量的跃迁。

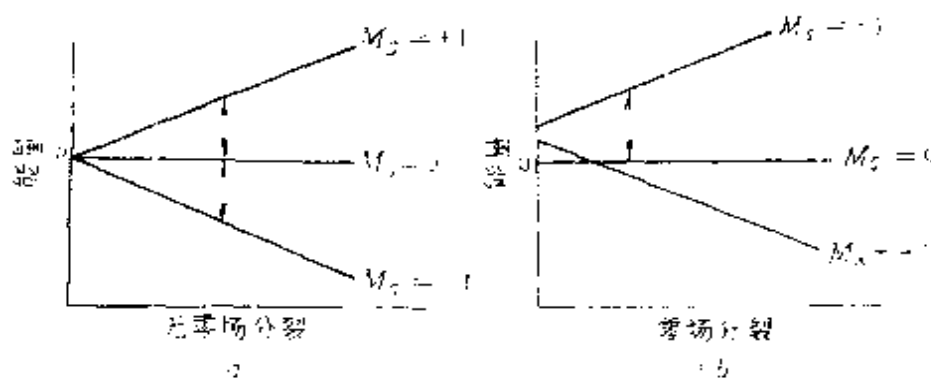


图 2.16 三重态类型的能级图

(4) 超精细结构 在顺磁分子中除有未成对电子外, 常有一些磁性核。在讨论 NMR 时我们已经考虑到核自旋与电子自旋之间的相互作用, 并且正是这种相互作用通过化学键的传递才使 NMR 谱线产生自旋-自旋分裂, 在 ESR 中电子自旋与核自旋的相互作用也会引起谱线分裂, 这种分裂称为超精细结构或超精细分裂 (简称 hfs)。例如在一个未成对电子附近有一个质子

$$\text{对电子来说} \quad s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\text{对质子来说} \quad I = \frac{1}{2} \quad m_I = \pm \frac{1}{2}$$

在外磁场中, 电子自旋能级和核磁能级均会发生分裂。

$$\text{电子自旋能级} \quad E_\alpha = +\frac{1}{2}g\mu_B B$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2}g\mu_B B$$

$$\text{核磁能级} \quad E_\alpha = -\frac{1}{2}g_N\mu_N B$$

$$E_\beta = +\frac{1}{2}g_N\mu_N B$$

由于 μ_B 比 μ_N 大 1836 倍, 所以电子自旋分裂比核磁能级分裂大得多, 这样, 核磁矩在外磁场中的不同取向对电子自旋来说, 犹如施加了两个不同方向的附加磁场, 因而它使电子自旋能级进一步分裂。当质子不存在时, 在 B_0 处有一条 ESR 谱线, 当有一个质子存在时, 由于 $m_I = +\frac{1}{2}$ 的核磁矩顺着外磁场方向, 因而增大了电子所在处的磁场, 于是在外磁场略低于 B_0 处即可发生电子自旋共振吸收。同理, 在 $m_I = -\frac{1}{2}$ 时, 核磁矩使电子所处磁场减弱,

于是要在略高于 B_0 的磁场才发生共振吸收。这样在有质子存在时出现两条谱线（见图4-2.17）。由于电子运动比核运动快得多，故在电子跃迁时 ($\Delta m_s = \pm 1$)，质子的 m_I 保持不变 ($\Delta m_I = 0$)。

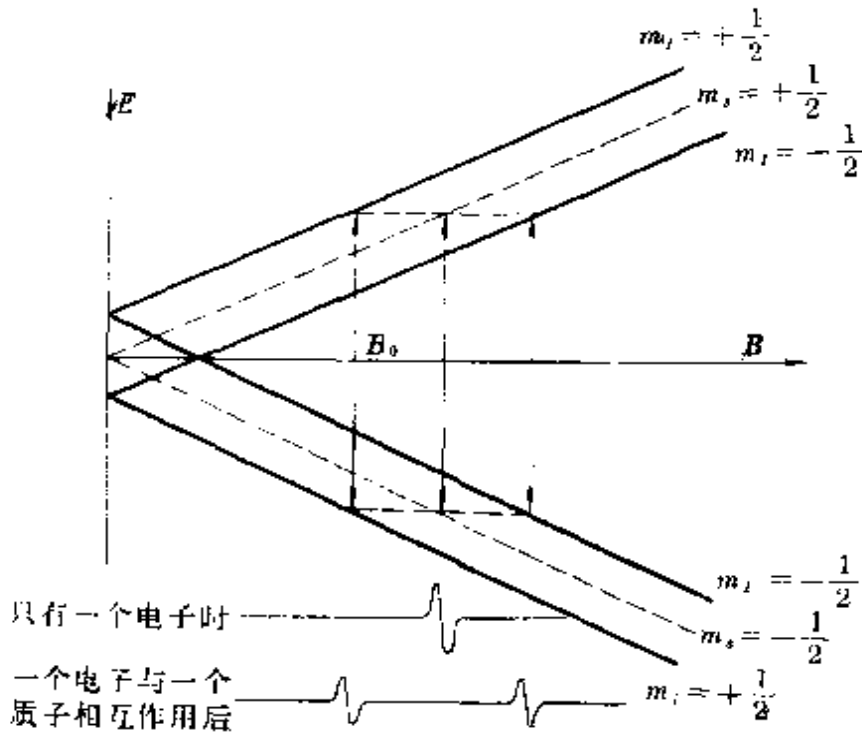


图 4-2.17 一个电子与一个质子相互作用后的超精细结构

在核磁共振中，对一级谱来说，同一自旋-自旋偶合体系中相邻两条谱线之间的距离 J 称为偶合常数，而在电子自旋共振中，相邻两条超精细谱线之间的距离 a 称为超精细常数。

如果在未成对电子附近有一个自旋为 I 的磁性核，则因它在外磁场中有 $2I + 1$ 个取向而使每一个电子自旋能级分裂成 $2I + 1$ 个次能级，结果在满足选律的情况下就有 $2I + 1$ 条等距离的谱线。

如果分子中未成对电子为 n 个原子所共有，则这些原子的核磁矩对未成对电子的作用较为复杂。以自由基为例，如未成对电子与自旋为 I_1 的核的作用大于它与另一个自旋为 I_2 的核的作用，则 I_1 使谱线分裂成 $2I_1 + 1$ 条， I_2 又使 $2I_1 + 1$ 条谱线中的每一

条谱线进一步分裂成 $2I_2 + 1$ 条，于是原先的一条谱线分裂成 $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)$ 条谱线，并有两个不同的超精细常数。当 $I_1 = I_2 = \dots = I_n$ ，即有 n 个等同核，当它们与未成对电子的作用相同时，谱线减少为 $2nI + 1$ 条。

图4-2.18为苯半醌和氯代苯半醌的超精细结构，其中苯半醌有4个氢核，未成对电子在苯环中离域，与4个氢核作用相同，故谱线分裂成 $2nI + 1 = 2 \times 4 \times \frac{1}{2} + 1 = 5$ 条；一氯代苯半醌有3个氢核， $n=3$ ，谱线为4条。其余类推。

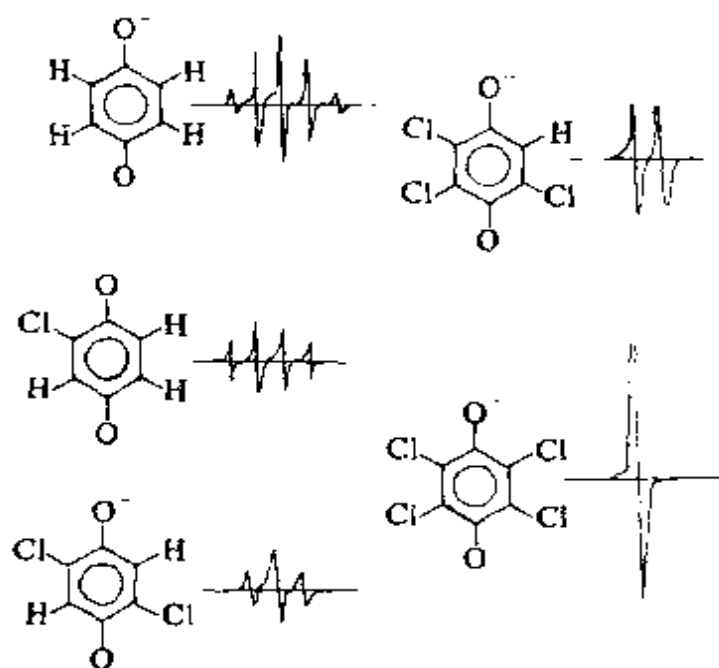


图 4-2.18 苯半醌和氯代苯半醌的超精细结构(见参考书[11]p.62)

图4-2.19为水合 $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 离子的 ESR 谱。奇数个电子与 ^{14}N 核 ($I = 1$) 的核磁矩相互作用，可计算得谱线数目 $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$ 。预言与实际谱图完全一致。

前已分析 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 离子零场分裂成三种状态，在磁场中

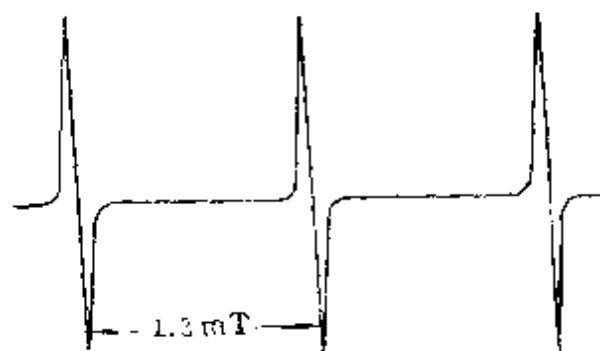


图 4-2.19 水合 $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^-$ 离子的 ESR 谱(见参考书[19]p.409)

简并解除，其 ESR 谱应有五个峰组成。因 Mn 核 $I = \frac{5}{2}$ ，它使每个峰分裂成六个分量，五个六重峰中一个表示在图 4-2.20 中， $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 的电子能级表示在图 4-2.21 中。

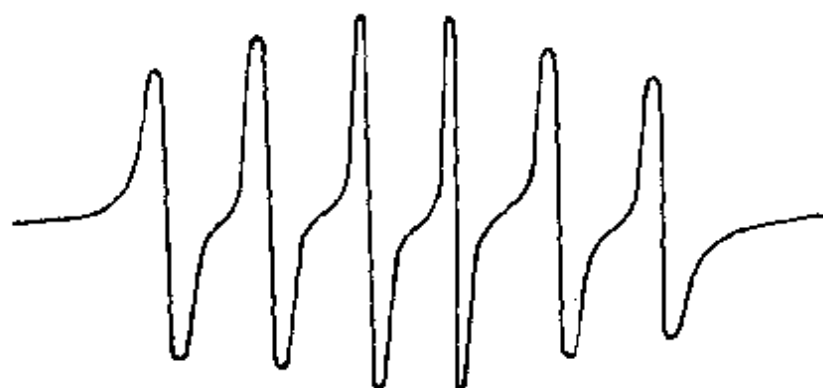


图 4-2.20 水合 Mn^{2+} 离子的 ESR 谱(见参考书[19]p.411)

又如二苯基苦基肼基(缩写成 DPPH)溶于苯的稀溶液所得的 ESR 的超精细结构(见图 4-2.22)有五个等距离的吸收峰，强度比为 1:2:3:2:1。试想如果 DPPH 分子中一个未成对电子定域在一个 N 原子上，则其超精细结构应为 $2I + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ 条谱线。这与实验事实不符。如果这个未成对电子与两个 N 核

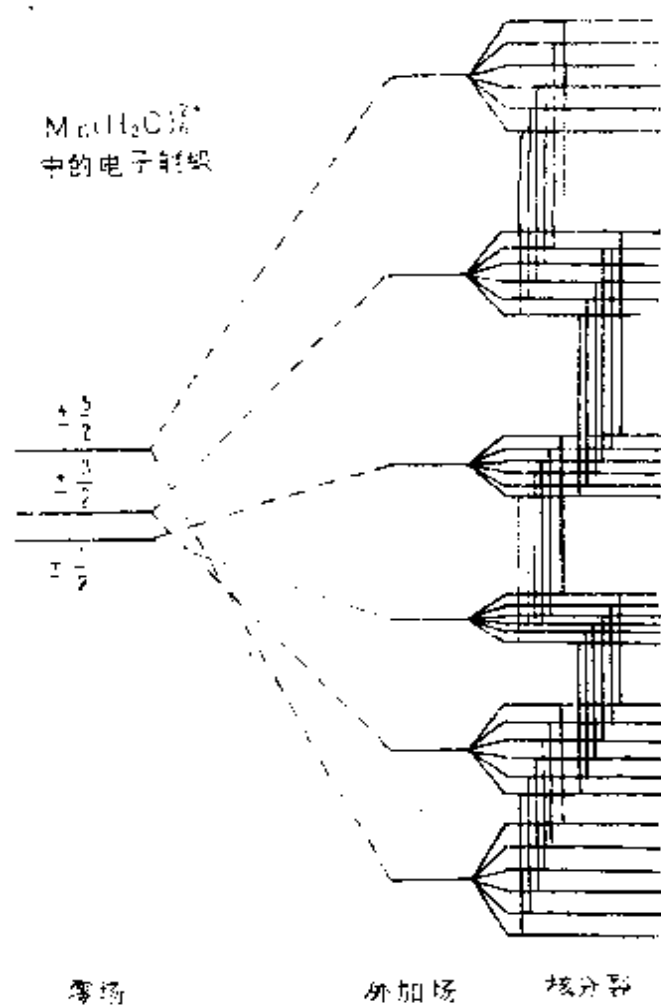


图 4-2.21 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 中的电子能级(见参考书[19]p.410)

相互作用，但作用不等，则应为 $(2I_1 + 1)(2I_2 + 1) = 3 \times 3 = 9$ 条等距离谱线，这与实验事实也不相符合。只有未成对电子与两个 N 核作用相等，9 条谱线才简化成 $2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$ 条。

图 4-2.23 表示 DPPH 对应于 $m_s = +\frac{1}{2}$ 的电子能级的分裂。

同理，对应于 $m_s = -\frac{1}{2}$ 的电子能级也分裂成五个，只是能级次序相反。对应于 $\Delta m_s = \pm 1$ 的跃迁便是强度比为 1:2:3:2:1 的五条

超精细谱线。

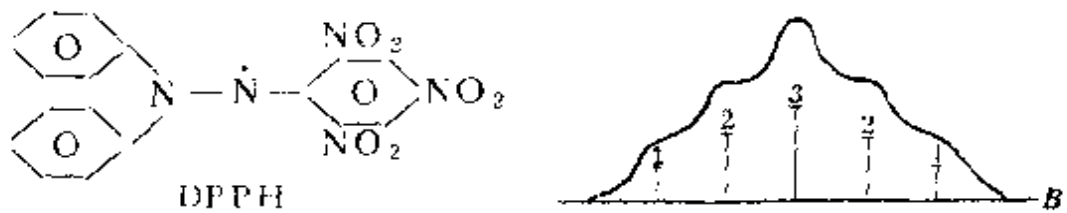


图 4-2.22 DPPH 苯溶液的 ESR 谱 (见参考书 [5] p.372)

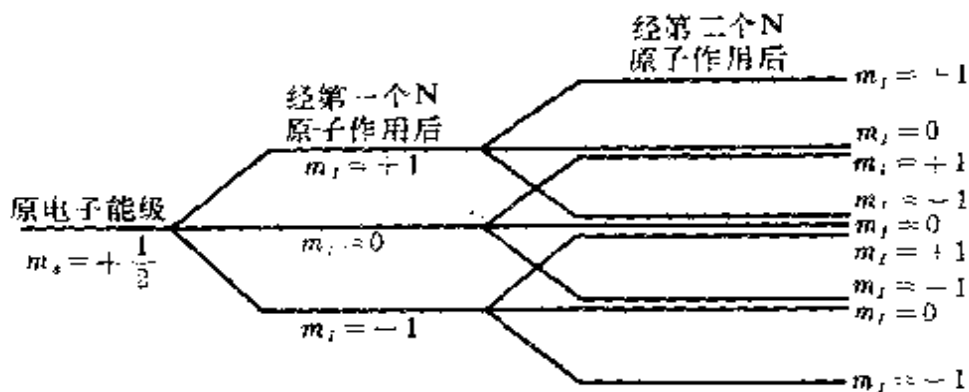


图 4-2.23 DPPH 的 $m_s = +\frac{1}{2}$ 的电子能级的分裂

以上讨论说明了由 ESR 的超精细结构可判断未成对电子与几个磁性核有关以及它们之间的相互作用情况，从而为研究分子结构提供了有用的信息。

(5) ESR 的应用 ESR 的研究对象是含有未成对电子的自由基与顺磁离子及其化合物。自由基具有化学活性高、寿命短、不稳定等特点。用通常的物理或化学性质研究它的性质较为困难，而 ESR 可在不破坏自由基的情况下方便地检测它的存在，由于自由基的 ESR 谱呈现分辨很好的超精细结构，因此 ESR 可为研究自由基结构提供了有用的信息。

过渡金属离子通常处在由配位体组成的晶体场中，不但离子的性质决定着它的 ESR 谱，而且晶体场的大小和对称性也强烈地影响其谱图的特征，因此通过 ESR 测定可确定顺磁离子的价

态以及所处晶体场的对称性等。

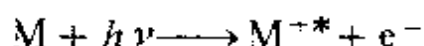
ESR 在催化研究中起有重要作用。因为 ESR 可研究催化剂的电子结构、催化剂中助催化剂的作用、反应中间体的鉴定及反应机理。如果 ESR 是由催化剂的活性中心产生的，而且讯号强度和催化活性之间有着某种平行关系，那么就能根据 ESR 的实验结果来确定活性中心和评价催化剂。

由于生物体中含有不少过渡金属离子及其化合物，很多生化反应有自由基中间体产生，因此 ESR 已用于生物学的研究之中。

ESR 的最大缺点是应用范围窄。因为大多化合物是反磁化合物。将一种稳定的自由基接枝或混合到普通化合物中——自旋标记，可扩大 ESR 的应用。

§ 4-3 光电子能谱(PES)

光电子能谱的基本物理过程是光电效应，即光子打到样品上，样品中原子或分子的某一轨道上的电子吸收了光子而被电离出来。该电子通常称为光电子。



式中M代表原子或分子， M^{+*} 代表激发态离子或激发态分子离子， e^{-} 为被电离的光电子。如以 E_M 代表始态M的能量， $E_{M^{+*}}$ 代表终态 M^{+*} 的能量， E_{kin} 为光电子的动能

则按能量守恒原理

$$E_{M^{+*}} - E_M = h\nu - E_{kin}$$

原子或分子电离前后的总能量差 $E_{M^{+*}} - E_M$ 即为某壳层电子的结合能 E_b 。上式可改写成

$$E_b = h\nu - E_{kin} \quad (4-3.1)$$

对自由原子或分子来说结合能是指把电子从所在能级激发到

无穷远处成为动能为零的真空自由电子时所需要的能量。源自于不同元素不同能级的光电子动能及其讯号强度（正比于电离出来的光电子数目）均不相同，通过能谱仪的能量分析器可将不同动能的电子区分开来，并被电子探测器接受，最后可在X-Y记录仪上得到一条以光电子动能 E_{kin} (单位eV) 或电子结合能 E_b (单位eV) 为横坐标，讯号强度（单位脉冲数/秒，即cps）为纵坐标的曲线，这便是光电子能谱。其仪器框图如图4-3.1所示。

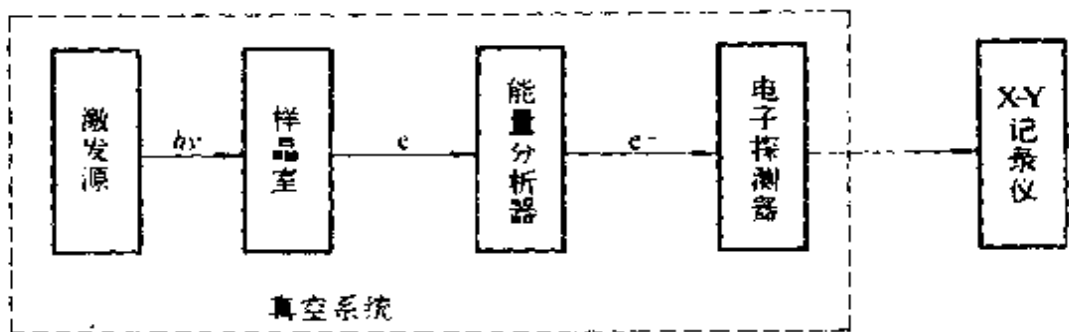


图 4-3.1 光电子能谱仪框图

光电子能谱由于使用的激发源不同，可以分成X光电子能谱简称XPS和紫外光电子能谱简称UPS。XPS的开拓者是一九八一年诺贝尔物理奖获得者、瑞典的欧帕萨拉（Uppsala）大学西格邦（Siegbahn）教授。UPS是由英国的特纳（Turner）和苏联的别列索夫（Вигесов）分别独立开拓的。下面分别介绍XPS和UPS的基本原理及其应用，并注意这两种能谱的特点及其与原子结构、分子结构理论的关系。

1. X光电子能谱(XPS)

(1) 基本原理 X光电子能谱用某些元素的特征X射线作激发光源。常用的特征X射线是Al ($K_{\alpha_1,2}$)线（能量1486.6 eV）和Mg ($K_{\alpha_1,2}$)线（能量1253.6 eV）。X光的能量较大，它不仅能使结合能小的价电子电离，而且能使结合能大的内层电子电离。因此，对于绝大多数元素都能观察到几个对应于不同轨道电子电

离的能谱峰。例如Ag片的X光电子能谱(图4-3.2)就有 $Ag(3s)$ 、 $Ag(3p_{1/2})$ 、 $Ag(3p_{3/2})$ 、 $Ag(3d_{3/2})$ 、 $Ag(3d_{5/2})$ 、 $Ag(4s)$ 、 $Ag(4p_{1/2})$ 、 $Ag(4p_{3/2})$ 、 $Ag(4d)$ 等峰。光电子能谱峰之所以用被激电子电离前所属原子轨道或分子轨道标记,是因为根据库普曼定理,某轨道的电子突然受光激发时,其它电子来不及调整而被“冻结”在各自的轨道上,于是这个轨道的电子结合能就等于该轨道能的绝对值。尽管由于弛豫效应,两者并不严格相等,但是光电子能谱峰与其相应轨道之间存在严格的对应关系。又因在无磁场时,轨道能只与其主量子数 n 、角量子数 l 、总轨道角动量量子数 j 有关,所以可用 $Ag(nlj)$ 来标记Ag原子的能谱峰。

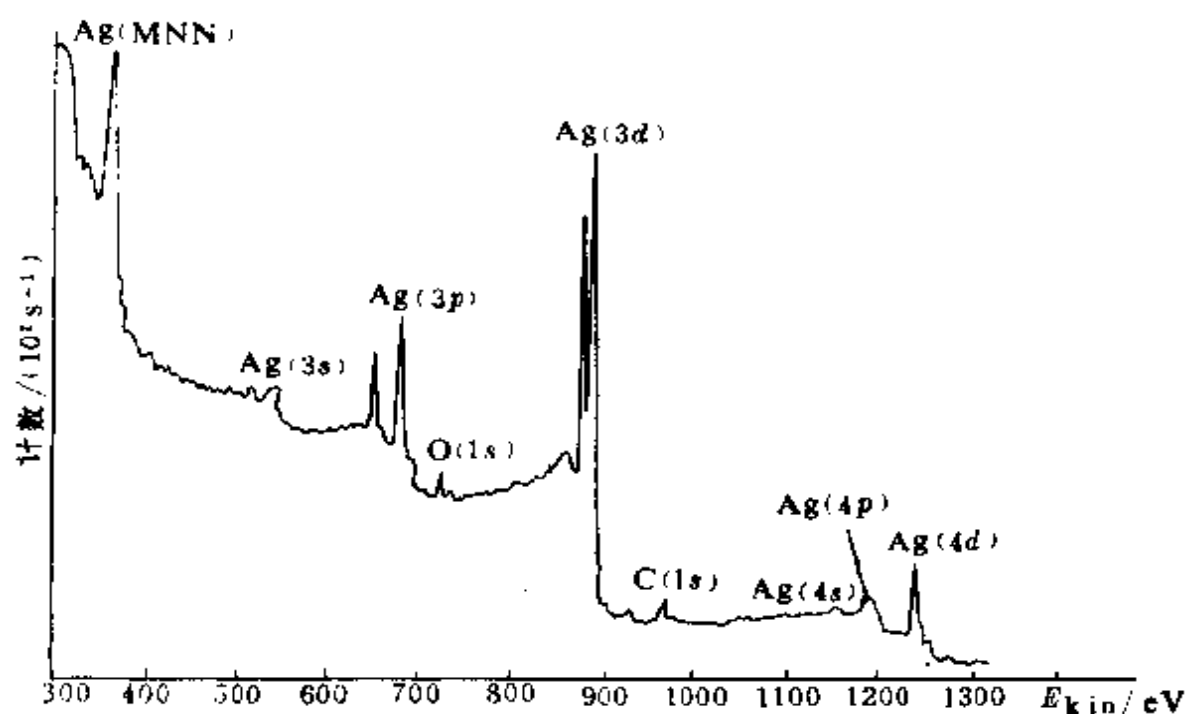


图 4-3.2 Ag片的X光电子能谱(Mg(K_{α})激发源)(见参考书[18])

Ag原子的第一、二壳层的电子结合能大于Mg($K_{\alpha_{1,2}}$)线的能量，不能被激发出来，其余壳层的电子都能被电离，但能谱峰的强度并不相同，这是因为谱峰强度与光致电离的几率以及光电子的逃逸深度即平均自由程有关。不同轨道上的电子受光激发的几率是不同的。一般说来，在能量允许的情况下主量子数越小，电子结合能与入射光的能量越接近，则光致电离的几率越大；当光电子从样品内部跑到样品表面时必然会与样品的束缚电子发生散射，频繁的非弹性散射使光电子流大大衰减，因此尽管入射光子能穿透到样品的深部，但是只有在样品表面很薄一层中产生的光电子才能不受非弹性散射而逸出表面，也只有这些光电子才符合光电子能量公式(4-3.1)式，并对谱峰有贡献(其它光电子只对谱线的背景有贡献)。不同物质不同能量的光电子的逃逸深度是不同的，因此不同元素不同轨道的谱峰强度不一，从谱图可以看出，就能够出峰的轨道而言，一般说 n 小的壳层的峰比 n 大的壳层的峰要强些；同一壳层内， l 越大峰越高；对于两个自旋轨道偶合分裂峰，自旋与轨道角动量同方向的($j = l + \frac{1}{2}$)比反方向的($j = l - \frac{1}{2}$)的峰要强些(前者的简并度 $2j + 1$ 比后者大)。每一个元素的原子都有1~2个最强特征峰(如有自旋轨道偶合则为双峰，否则为单峰)。例Ag谱中Ag($3d_{\frac{3}{2}}$)、Ag($3d_{\frac{5}{2}}$)峰是Ag的最强特征峰，彼此的间距为.6 eV，而次强峰Ag($3p_{\frac{3}{2}}$)比特征峰Ag($3d_{\frac{5}{2}}$)峰弱 $\frac{1}{6}$ 左右。

Ag谱上除了由Mg($K_{\alpha_{1,2}}$)线产生的Ag($3d$)峰外，还有由Mg($K_{\alpha_{3,4}}$)线产生的伴线峰Ag($3d$)($K_{\alpha_{3,4}}$)。此外还有污染

峰 $C(1s)$ 、 $O(1s)$ 以及两个靠得很近的俄歇(Auger)峰 $Ag(MNN)$ 。俄歇峰产生的机理为：当原子受X光(或电子束)激发电离出一个内层电子后，内层留下一个空穴，基态的离子也因此变成激发态的离子。这种激发态离子是不稳定的，它必然会释放能量而使离子向低能态过渡。如从高能级跳下一个电子填补这个空穴，释放出来的能量给了同一层或更高层能级的电子使之电离，此电子便是俄歇电子。如图4-3.3所示。由于俄歇电子的产生涉及到始态一个空穴、终态两个空穴，所以，俄歇电子峰用三个原子轨道符号表示。 $Ag(MNN)$ 表示初态 M 层轨道上有一个空穴， N 层轨道上一个电子跃迁下来填充，释放出来的能量使 N 层轨道上的另一个电子激发出去。

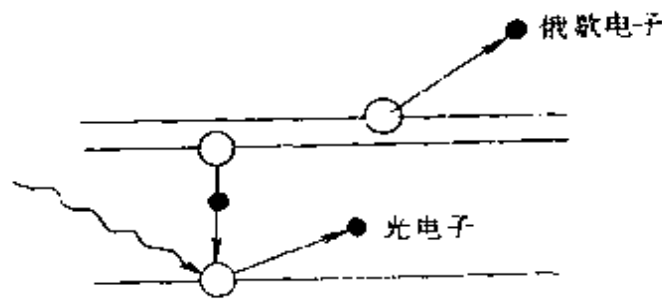


图 4-3.3 俄歇电子产生的示意图

由光电子能谱测得的最基本的数据是束缚态电子的结合能。对气体样品来说，可近似地认为样品中的原子或分子是自由原子或分子，故其电子结合能以真空自由电子能级 E_v 为参考点，测得光电子动能后，可按(4-3.1)式计算结合能 E_b 。对固体样品来说，个别原子的电子能级在固体中变成了能带。为了测量上的方便，定义固体样品的结合能为束缚能级与费米(Fermi)能级 E_F 之差。所谓费米能级是0K时固体能带中电子填充的最高能级，它并不代表一个电子的本征态的能量值而是等于这个系统中电子的化学势。以真空自由电子能级 E_v 和以费米能级 E_F 为参考点定义的结合能 E_b^v 和 E_b^F ，两者在数值上差一个功函数 W 。(也称逸

出功)。

$$E_b^v = E_b^f + W_s$$

可见,样品的功函数 W_s 为真空自由电子能级 E_v 和费米能级 E_f 之差。当入射光子 $h\nu$ 作用于功函数为 W_s 的固体样品时,结合能为 E_b^f 的束缚电子被激发到样品表面,此时光电子动能为 $E_{kin,s}$,按能量守恒原理有以下关系

$$h\nu = E_b^f + W_s + E_{kin,s}$$

故
$$E_b^f = h\nu - W_s - E_{kin,s} \quad (4-3.2)$$

由(4-3.2)式可知,要测定 E_b^f ,除测定样品的光电子动能 $E_{kin,s}$ 外,还要确定样品的功函数 W_s ,而 W_s 随样品而异,这给测量 E_b^f 带来了很大的麻烦。

在实际测定时,固体样品置于谱仪的样品托上。由于样品与谱仪的功函数不同,两者之间会产生一个接触电势差,它使刚离开样品表面的光电子受到加速或减速,因此到达能量分析器入口处时的光电子动能已不再是刚离开样品表面时的动能 $E_{kin,s}$ 了。如谱仪的功函数为 W_{sp} ,实测的光电子动能为 E_{kin} ,则可证明

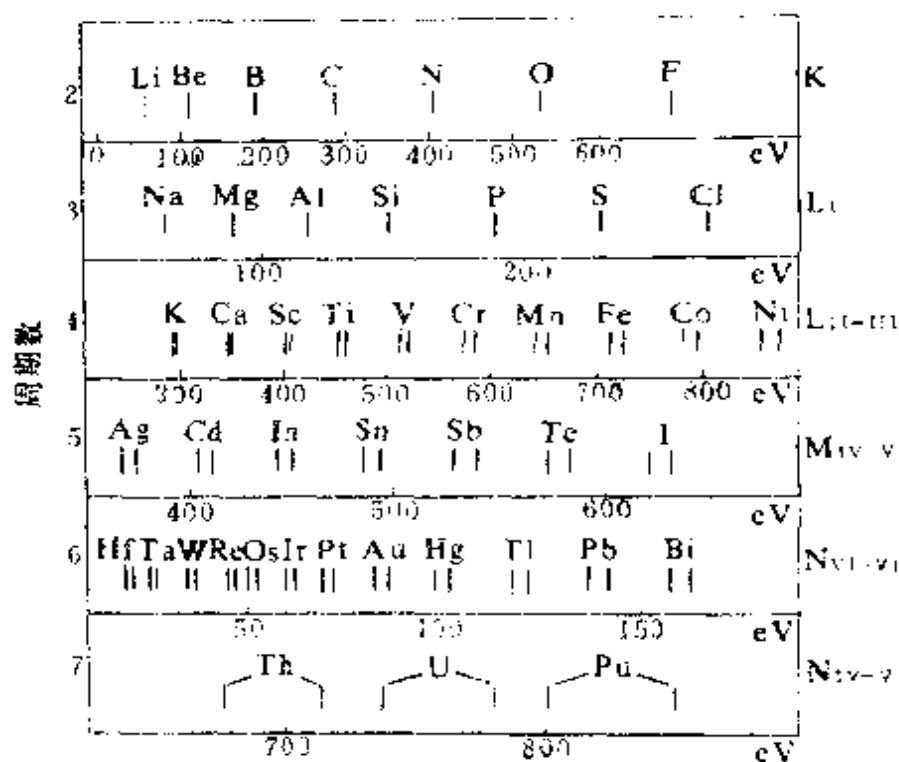
$$E_b^f = h\nu - W_{sp} - E_{kin} \quad (4-3.3)$$

(4-3.3)式中 W_{sp} 对同一台仪器来说基本上是常数($\sim 4\text{ eV}$),因此准确测定被激电子的动能 E_{kin} ,在已知激发源的能量 $h\nu$ 和仪器功函数 W_{sp} 之后,就能由(4-3.3)式求得该电子在原子或分子中的结合能。通过研究电子结合能及其位移便能获得样品的有关结构信息。

(2) XPS的应用: XPS能为我们提供的信息是谱峰的位置和谱峰的强度。

表4-3.1 列了周期表中一些元素的最强特征峰的位置。由表可知，各元素的最强特征峰均为内层电子的谱峰，且各元素最强特征峰之间很少发生重叠。由于内层电子在形成分子时基本上处在原子轨道上，因此可根据特征峰出现的位置来定性分析样品表面的元素组成，这就是为什么早期称 XPS 为化学分析用光电子能谱简称为 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 的原因。

表 4-3.1 某些元素的最强特征峰位置(见参考书[18])



XPS 用作定性分析的基础是内层电子特征峰的峰位基本上保持不变，然而在不同的分子中，由于化学环境发生变化，结合能数据会有一些偏移，这种由于处在不同化学环境中而引起结合能的位移称作化学位移。例如 CH_4 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 和 CF_4 五种化合物 C(1s) 的结合能分别为 290.7 eV、

293.5 eV、296.2 eV、299.0 eV 和 301.7 eV。如以CH₄的C(1s)结合能为基准，测定其余四种化合物的C(1s)结合能的相对值分别为2.8 eV、5.5 eV、8.3 eV、11.0 eV。这些能量相对值便是C(1s)的化学位移。此例也说明邻接原子的电负性越大，化学位移越大。

表4-3.2列了一些无机离子的化学位移值（相对于* O）。此表说明被测元素的氧化态越高，电子结合能越大。

表 4-3.2 无机离子不同氧化态的化学位移（单位eV）

| 元 素 | 氧 化 态 | | | | | | | | | |
|---------|-------|-----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | - 2 | - 1 | 0 | + 1 | + 2 | + 3 | + 4 | + 5 | + 6 | + 7 |
| N(1s) | | *0 | | + 4.5 | | + 5.1 | | + 8.0 | | |
| S(1s) | - 2.0 | | *0 | | | | + 4.5 | | + 5.8 | |
| Cl(2p) | | *0 | | | | + 3.8 | | + 7.1 | | - 9.5 |
| Clu(1s) | | | *0 | + 0.7 | + 4.4 | | | | | |
| U(4s) | | *0 | | | | | | + 5.3 | | + 6.5 |
| Eu(4s) | | | | | *0 | + 9.6 | | | | |

化学位移在数值上仅为几个电子伏特，相比于电子结合能几百个电子伏特是很小的（< 5%），但正是这几个电子伏特的化学位移，反映了原子在组成分子时化学键的形成对该原子内层电子能级的影响。因此利用化学位移，可以帮助我们了解原子的状态以及成键的情况。

XPS 除了提供结合能及其化学位移以外还能提供峰强度 I（峰高或面积）的信息，但是由于峰强度不仅与被测元素的含量有关，还与光致电离的几率（称光致电离截面）以及光电子的平均自由程有关。而不同元素不同轨道的光致电离截面是各不相同的；不同物质不同能量的光电子的平均自由程也是不同的；此外能量分析器对于数量相同能量不同的光电子线宽不同；探测器对不同能量的光电子放大倍数也不相同。因此目前由单个峰的峰强度定出某元素的绝对含量还很困难。故 XPS 一般只作相对含量的分

析。

下面简述XPS的应用:

① 分析化学中的应用:作为一种分析方法, XPS 有其独到之处。分析对象遍及周期表中除H、He以外的所有元素且不破坏样品;分析手续简单、快速,一次扫描可分析样品中全部元素;取样少仅 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ g}$, 绝对灵敏度 $< 10^{-10} \text{ g}$, 相对灵敏度为千分之几;是一种表面分析手段,即使表面上的单层也可进行分析。

图 4-3.4 是化合物 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{S}_2\text{PF}_2^-$ 的 XPS 图,在这个化合物中除氢以外的其它元素例碳、氮、氟、硫、磷的光电子能谱峰在图中清晰可见。图中 $\text{O}(1s)$ 能谱峰可能由于该化合物已部分氧化或者因为样品中含水的缘故。值得注意的是这些元素中碳、氮、氧和氟以及硫和磷在周期表中都是相邻元素,但它们的光电子能谱峰却分得很开,很容易辨认。这个例子能很好地显示 XPS 用作元素定性分析的能力。

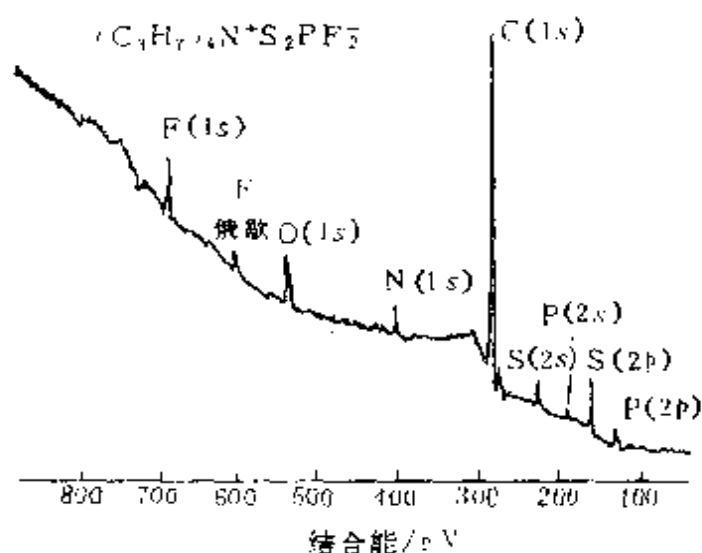


图 4-3.4 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{S}_2\text{PF}_2^-$ 的 X 射线光电子能谱图
(见参考书 [12] P. 165)

另一个例子是某飞机发动机催化点火器的表面成分要求在不

破坏样品的前提下给以确定，用 XPS 是很容易实现的，因为在 XPS 图谱上出现 Pt(4*f*)、Rh(3*d*) 特征峰，说明此点火器的表面物质由 Pt、Rh 两种金属组成（图 4-3.5）。

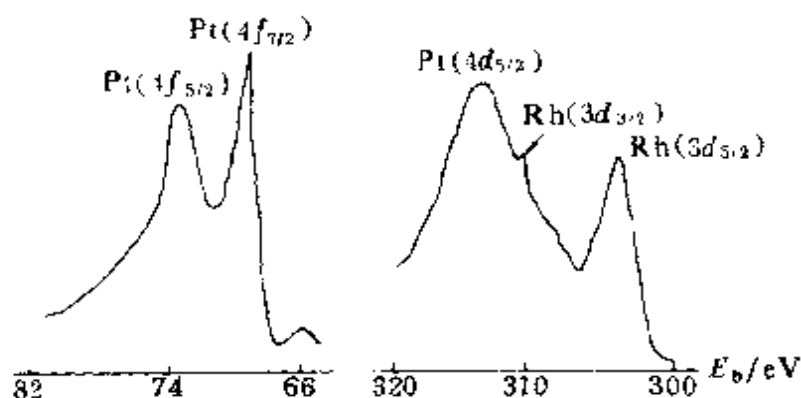


图 4-3.5 催化点火器表面成分的 XPS
(上海石化总厂研究院的工作)

XPS 在分析样品的体相成分时必须注意被测样品的表面相能够代表体相的组成。

XPS 在作定量分析时准确度较差，但可作相对含量分析。例如确定不同元素的相对含量比，或同一个样品中同一个元素的不同状态的原子相对浓度比。一个典型的例子是四个脂肪酸钠盐的碳的 1*s* 电子的光电子能谱图（图 4-3.6）。在甲酸钠的能谱图中只有羧基中碳的谱峰。在其余三个盐中还有烷基中碳的谱峰，两个峰的峰强度之比正好与分子中羧基数目与烷基中碳的数目之比一致。

② 在结构分析中的应用：XPS 作价态分析和结构分析的依据是结合能的化学位移。这个现象是在对硫代硫酸钠作常规研究时发现的。硫代硫酸钠的 XPS 在硫的 2*p* 区出现两个相隔 5.9 eV 的能谱峰，而硫酸钠仅一个硫 2*p* 能谱峰（见图 4-3.7），显然 $S_2O_3^{2-}$ 阴离子中含有两类硫原子。

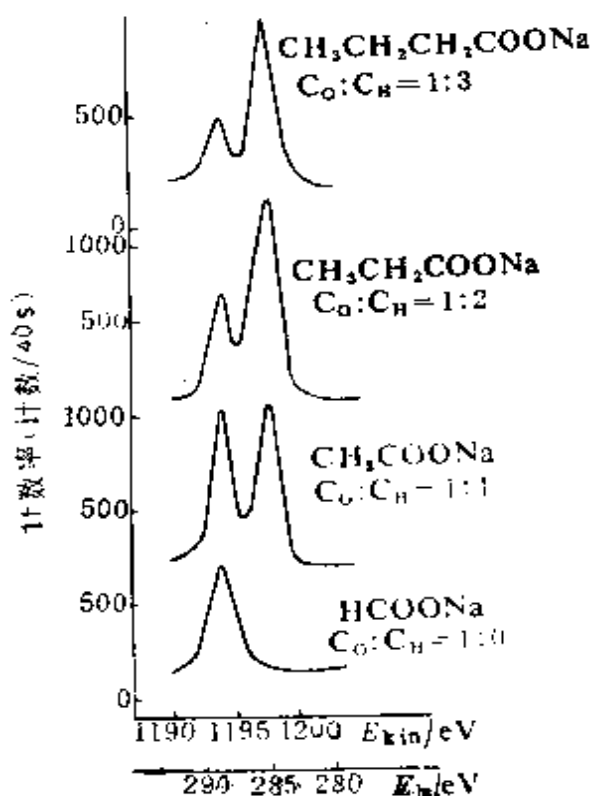


图 4-3.6 脂肪酸钠盐中C_{1s}电子的光电子能谱(用Al(K_α)射线激发)
(见参考书[20]P·104)

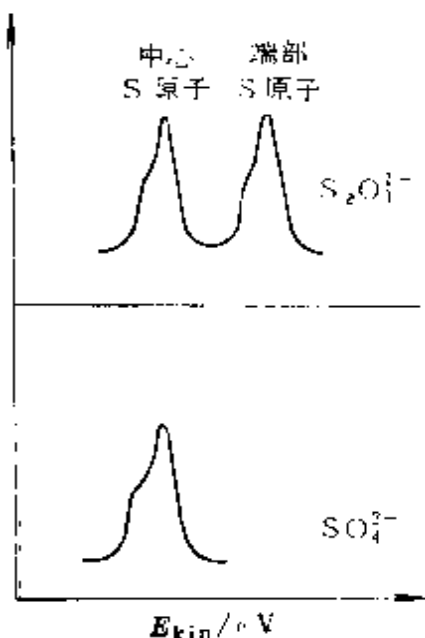
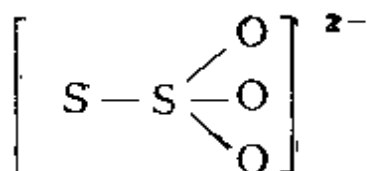


图 4-3.7 硫代硫酸钠和硫酸钠的X光电子能谱的硫2p信号
(见参考书[21]P·104)



中心硫原子与三个氧键合，其价电子密度较小，而末端的硫原子的价电子密度较大，致使两个硫原子的2p电子结合能不同。可见，利用结合能的化学位移可考察原子周围的化学环境、原子价态和成键情况等。

另一个典型例子是全氟丁酸甲酯CF₃CF₂CF₂COOCH₃电子能谱图(见图4-3.8)，除F(1s)峰未出现化学位移外(因氟原子电负性大，邻接的又都是碳原子)，O(1s)分成两个峰，

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—} \end{array}$$

峰高1:1, 分别与分子式中—C—和—C—O—C—两种不同化学环境的氧原子相对应。C(1s)分成四个峰, 分别与样品中处于四种不同化学环境的碳原子相对应(见图中箭头所指)。峰高比恰好为1:2:1:1, 这与分子中处于四种不同化学环境的碳原子数目比完全一致。

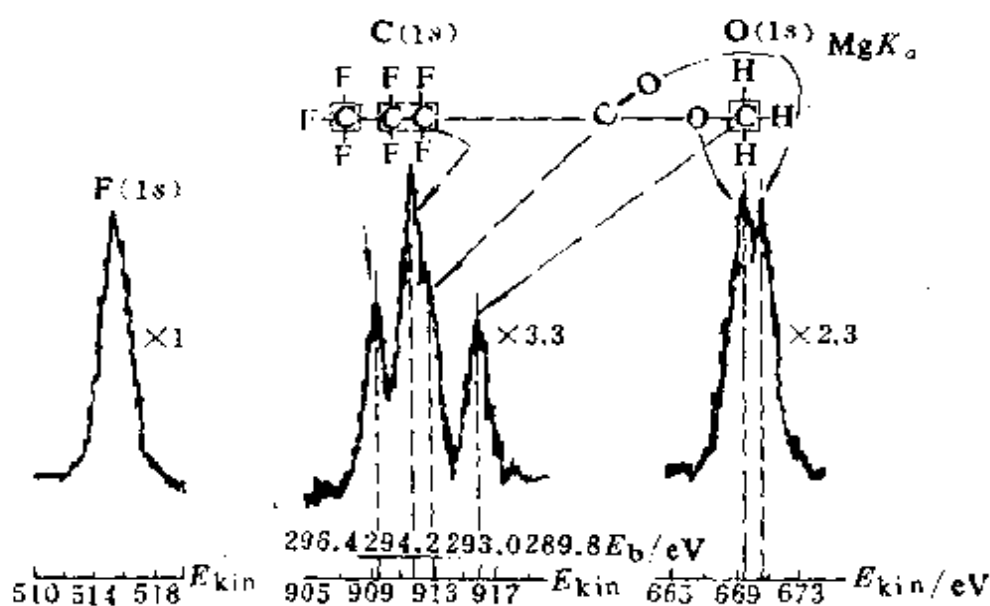


图 4-3.8 $CF_3CF_2CF_2COOCH_3$ 电子能谱图
(见参考书[18])

③ 在表面研究中的应用: 实验结果表明物质的表面相组成往往与体相组成有很大的差别。例如以碳为载体的Pd对苯二甲酸加氢精制催化剂, 由化学分析可知Pd含量在0.05%左右, Na、Ca含量在0.2%左右。一般说表面相对含量0.1%以下电子能谱法就检测不到。然而Pd/C催化剂的XPS图(图4-3.9)Pd峰很强, Na、Ca峰却几乎观察不到。这是因为Pd富集在催化剂表面, 而Na、Ca均匀地分散在体相内。

对于催化、吸附等过程, 表面相是活性中心所在之处, 搞清

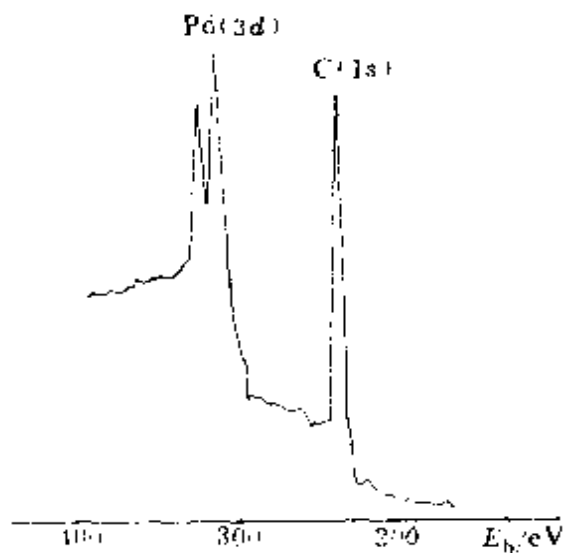


图 4-3.9 Pd/C 对苯二甲酸加氢制精催化剂的 XPS 图

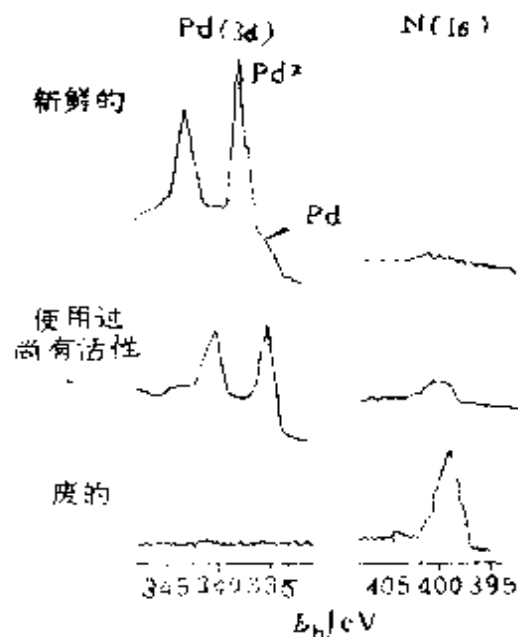


图 4-3.10 新鲜的、使用过的和废的催化剂的 XPS(见参考书 [12] P. 210)

表面相的组成以及在催化吸附过程中的变化有利于搞清催化机理和失活原因。例如以木炭为载体用于某种含氮有机物加氢还原过程的 Pd 催化剂, 使用一段时间后催化剂失去活性。比较新鲜的、使用过尚有活性的以及失活催化剂的 XPS(图4-3.10), 就能发现新鲜的催化剂以 Pd²⁺ 为主, 表面吸附少量氮, 使用过尚有活性的催化剂以金属 Pd 为主。随着表面含氮量的增加, 失活催化剂钯峰消失, 氮峰很强, 因此, 可能是反应过程中由于生成了难熔的含氮有机物覆盖在活性中心 Pd 的位置而使催化剂失去活性的。

④ XPS 是一个有效的实验量子化学手段: 与光谱法相比光电子能谱更直接地反映了原子或分子的电子结构。这是因为光谱的产生涉及到两个束缚态的电子能级, 测得的谱线反映了两个电子能级之差, 而 XPS 中光电子电离只涉及到一个束缚态的电子能级。因此 XPS 是目前用来直接测量原子或分子的电子能级的

最好技术。西格邦等人用 X 光电子能谱法修正了五十多种元素的能级值。

第一章曾以 Sc 元素为例说明核外电子的排布不仅与轨道能的高低有关,而且更重要的是取决于原子体系的总能量。这个结论得到了光电子能谱的支持。表 4-3.3 列了第一系列过渡元素自由原子的电子结合能。

表 4-3.3 第一系列过渡元素自由原子的电子结合能(单位eV)①

| Z | 1s _{1/2} | 2s _{1/2} | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | 3s _{1/2} | 3p _{1/2} | 3p _{3/2} | 3d _{3/2} | 3d _{5/2} | 4s _{1/2} |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 21Sc | 1194 | 503 | 108 | 403 | 56 | 33 | 43 | 6 | | 6.510 |
| 22Ti | 4970 | 567 | 465 | 459 | 64 | 36 | 33 | 6 | | 6.820 |
| 23V | 5170 | 633 | 525 | 518 | 72 | 44 | 43 | 8 | | 6.710 |
| 24Cr | 5995 | 702 | 589 | 580 | 80 | 49 | 48 | 8.25 | | 6.765 |
| 25Mn | 6544 | 755 | 656 | 646 | 89 | 55 | 53 | 9 | | 7.434 |
| 26Fe | 7117 | 851 | 726 | 715 | 98 | 61 | 59 | 9 | | 7.870 |
| 27Co | 7715 | 931 | 800 | 785 | 107 | 68 | 66 | 9 | | 7.864 |
| 28Ni | 8338 | 1015 | 877 | 860 | 117 | 75 | 73 | 10 | 10 | 7.635 |
| 29Cu | 8986 | 1103 | 958 | 938 | 127 | 82 | 80 | 11 | 10.4 | 7.726 |
| 30Zn | 9663 | 1198 | 1047 | 1024 | 141 | 91 | 91 | 12 | 11.2 | 9.394 |

① 摘自 A Thomas, *Carlson Photoelectron and Auger Spectroscopy*, P. 338.

在库普曼近似下束缚态轨道能的绝对值即为结合能。表 4-3.3 数据表明当有 3d 电子存在时, 3d 轨道的轨道能总是低于 4s 轨道能的。如果电子排布仅仅考虑轨道能的高低, Sc 的组态应为 $4s^0 3d^3$ 而非 $4s^2 3d^1$ 。实际情况却是 $4s^2 3d^1$, 其原因是原子的总能量并不等于各被占轨道的轨道能之和。 $4s^2 3d^1$ 组态的总能量要比 $4s^1 3d^2$, 以及 $4s^0 3d^3$ 组态来得低。可见光电子能谱数据支持了核外电子排布必须考虑原子总能量最低的观点 (§1-11)。

基于 XPS 上述的特点及其广泛应用, 近年来光电子能谱获得了迅速的发展。从 1887 年赫兹观察到光电效应, 1905 年爱因斯坦提出光子学说, 一直到六十年代才实现光电子能量的精确测量,

其间之所以会相隔半个多世纪，原因是光电子强度很弱。为了减少光电子与气体分子的碰撞，并使样品表面保持清洁，电子能谱仪必须保持高真空，真空度常需高达 10^{-9} 托^①以上。也因为光电子强度弱，要精密测量其能量，则要求仪器有强聚焦装置和高灵敏检测器以及良好的磁屏蔽。这些技术上的困难长期限制了光电子能谱仪的发展，致使光电子能量的精密测量，只是在六十年代超高真空和电子学技术迅速发展以后才得以实现。

2. 紫外光电子能谱(UPS)

UPS与XPS原理相同，区别在于UPS用紫外光源，通常用He I线(21.21 eV)或He II线(40.08 eV)。

(1) 与XPS相比，UPS有两个显著的特点：

① 紫外光能量较低，只能激发样品中的价电子，因此可用UPS测定分子轨道的电离能(在UPS中习惯地称价电子的结合能为电离能即 I_p)，进而研究分子的成键情况。XPS虽然也能激发外层电子，但是由于外层价电子对X-射线的电离截面很小，峰强度很弱，故XPS主要用于内层电子结合能的测定，并通过对化学位移的分析间接地研究分子结构。

② 分子的电子激发时，常常伴随着振动状态与转动状态的变化。一般分子的振动能级间隔 $\Delta E_{\text{振}} \approx 0.1 \text{ eV}$ ，转动能级间隔 $\Delta E_{\text{转}} \approx 0.001 \text{ eV}$ ，而紫外光的线宽He I线0.003 eV，He II线0.017 eV，因此对于气体样品，UPS可分辨其振动精细结构。图4-3.11是用He I线激发的氢分子的紫外光电子能谱，图中16个峰对应于从 H_2 基态的零点振动能到 H_2^+ 各振动态的跃迁(箭头表示杂质 N_2 的谱峰位置)。根据图中显示的振动精细结构可以得到 H_2^+ 的振动频率。对于固体样品，由于分子间相互作用会使能级加宽，因此UPS是不能分辨其振动精细结构的。X-射

^① 托为torr，是习惯使用而应废除的单位，1托=1 mmHg=(101325/760) Pa

线的线宽 Mg K_{α} 线 0.68 eV, Al K_{α} 线 0.83 eV, 比振动能级间隔大, 在一般情况下 XPS 是不能分辨其振动精细结构的。

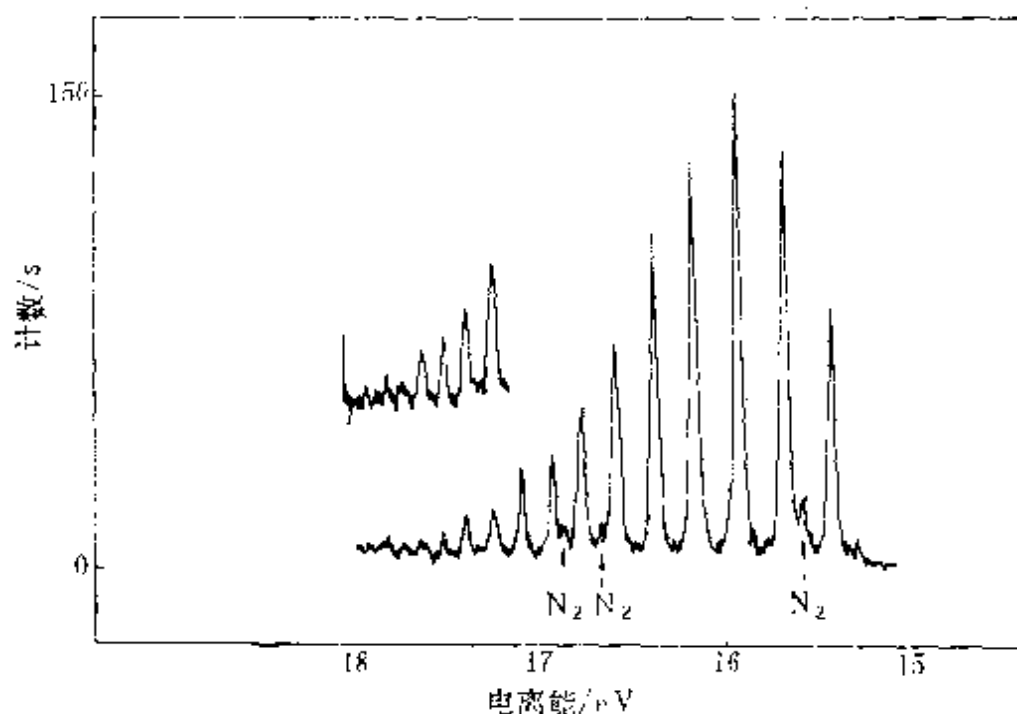


图 4-3.11 H_2 的 UPS (He II)
(见参考书 [15] P. 44)

(2) UPS 的振动精细结构: 当分子 M 的某一轨道的电子受能量为 $h\nu$ 的紫外光激发时, 中性的基态分子变成带正电荷的分子离子 M^{+*} 。考虑到电子激发时分子的电子能级与振动能级的变化, 光电子动能应为

$$E_{kin} = h\nu - [(E_e + E_v)_{M^{+*}} - (E_e + E_v)_M] \quad (4-3.4)$$

式中 E_e 、 E_v 分别代表分子 M 或分子离子 M^{+*} 的电子能级与振动能级。

由波尔兹曼分布定律可知, 在常温下分子 M 一般处在电子能级 E_e 和振动能级 E_v 的基态 ($v'' = 0$), 而电子激发态的分子离子 M^{+*} 其振动能级可能是基态 ($v' = 0$) 也可能是激发态 ($v' \neq 0$)。

于是对应于同一个轨道的电子电离，可形成多个振动峰，这就是振动精细结构。各振动峰所示的电离能之间的差值，反映了分子离子的振动能级差。由分子基态 $v'' = 0$ 跃迁到分子离子 $v' = 0$ 所需要的能量最小，称为绝热电离能 I_0 。强度最大的振动峰对应于保持核间距不变的垂直跃迁，所需要的能量称为垂直电离能 I_v 。

为什么垂直跃迁几率最大呢？这是因为光电离是一个非常迅速的过程。光子以光速 $3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 运动并与直径 300 pm 的分子作用时，光子在此分子附近停留的时间仅 10^{-18} s ，这就是说分子吸收光子的时间仅 10^{-18} 秒甚至更短暂。由于原子核的质量比电子的质量大很多倍，在如此短暂的时间内原子核不可能发生显著的位移，因此由分子基态跃迁到分子离子的振动态时，以垂直跃迁到能量最低的具有相同核间距的振动态的几率最大。这就是弗兰克-康登（Franck-Condon）原理。

现以双原子分子为例说明由基态跃迁到分子离子时的几种情况（见图4-3.12）。

① 如被激发的电子为非键或弱成键、弱反键电子，则分子电离成分子离子后，平衡核间距基本上保持不变〔见图4-3.12(\tilde{x})〕。此时分子振动基态跃迁到分子离子振动基态的几率最大，而跃迁到分子离子振动激发态的几率很小。于是谱带的振动序列很短，仅由一个很强的尖峰和高电离能一侧的一、二个小峰组成，且 $I_0 = I_v$ 。

② 如被激发的电子是成键电子，则由于原子间成键效应减弱而使分子离子的平衡核间距增大（见图4-3.12(\tilde{A})）。反之，如被激发的是反键电子，则分子离子的核间距减小（见图4-3.12(\tilde{B})）。在这两种情况下，从基态跃迁到激发态有几种可能的方式。按弗兰克-康登原理，垂直跃迁几率最大，但是跃迁到其它振动态的几率也不小，这样谱带就由多个振动峰组成，振动序列较长，且

$$I_a \approx I_v$$

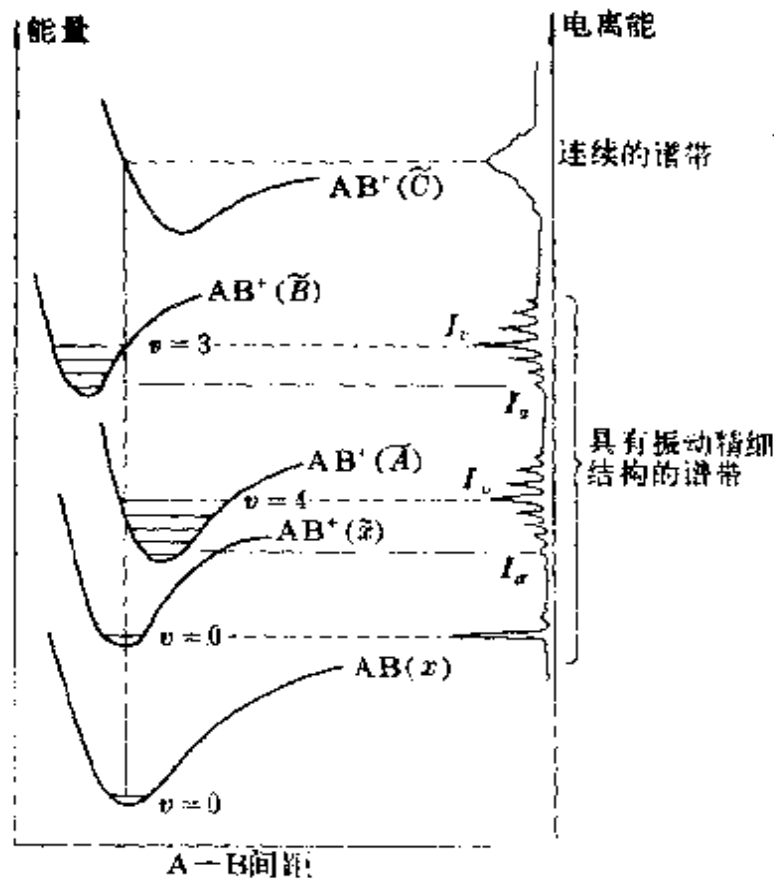


图 4-3.12 AB 分子基态位能曲线, AB^+ 离子的四种电子态的位能曲线及其 UPS 谱带结构的示意图

③ 如成键电子电离后, 分子离子的核间距与分子基态时的核间距相差很大, 这时按弗兰克-康登原理垂直跃迁到的分子离子振动激发态已属能量连续的区域 (见图 4-3.12 (\tilde{C})). 因此观察到的谱带已是连续的谱带。

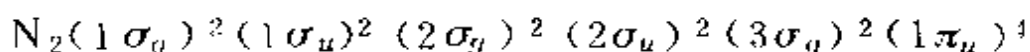
综上所述, 强化学键的紫外光电子谱带宽而复杂, 甚至是一个连续的谱带; 而非键或弱化学键的紫外光电子谱带窄而简单。由于紫外光电子能谱与分子轨道性质有着内在的联系, 因此可由测得的紫外光电子能谱带的形状来判断分子轨道的性质。

(3) 紫外光电子能谱与分子轨道理论: 分子轨道理论是在分

子光谱的实验基础上发展起来的，但是它的直接实验证明却是光电子能谱，这是因为紫外光电子能谱峰的分立结构，提供了电子确实存在于量子化的分子轨道上的直接证据。在已知紫外光子的能量，并且测得光电子动能的情况下便能由(4-3.1)式求得该电子的电离能，根据库普曼定理，测得的电离能便是相应的分子轨道能量的绝对值。由于紫外光电子能谱可直接测量分子的电子能级，因而可用来检验分子轨道理论及其计算的正确性，进而加深对分子结构的认识。这里以 H_2 、 N_2 、 CO 、 O_2 、卤化氢、 CH_4 和 H_2O 等分子为例加以说明。

① H_2 的UPS (见图4-3.11): H_2 的电子组态是 $(1\sigma_g)^2$ ，因为只有一个被占轨道，因此光电离后形成一个谱带，其 $I_a = 15.45 \text{ eV}$ 。 $1\sigma_g$ 是强成键轨道，电子电离后必然削弱化学键强度，因此平衡核间距 R_{eq} 由 H_2 的74 pm增大到 H_2^+ 的106 pm。据此可理解 H_2 的谱带振动序列较长， $I_a \approx I_b$ 。化学键减弱的另一个表现是化学键的弹力常数 k_e 变小从而使振动频率减小。 H_2 的 $\tilde{\nu} = 4280 \text{ cm}^{-1}$ ， H_2^+ 的 $\tilde{\nu} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ ，可见 H_2 的UPS足以说明分子轨道理论对 H_2 的电子结构的解释是正确的。

② N_2 的UPS (见图4-3.13): 以前人们根据简单分子轨道理论，一直认为 N_2 的电子结构是：



其能级次序与氧分子相同。六十年代光电子能谱技术问世以后才发现上述 N_2 的电子结构无法解释 N_2 的UPS。因为按照简单分子轨道理论它的三个能量最高的被占轨道 $1\pi_u$ 、 $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 均为典型的成键或反键轨道，对应的UPS谱带均应具有振动精细结构，但是实际上只有中间一个谱带($I_a = 16.69 \text{ eV}$)才具有典型化学键的谱带特征。一、三谱带窄而简单(I_a 分别为15.57 eV和18.75 eV)，对应的轨道只可能是弱成键或反键轨道或非键轨道，而决不可能是典型的成键或反键轨道。于是氮分子的紫外光电子能谱揭示了人们对

于氮分子结构认识上的不足,促使人们进一步去研究。正如第二章中对于 N_2 分子结构的分析,由于 N_2 分子中两个 $2s$ 轨道和 $2p_z$ 轨道轨道之间的相互作用,使 N_2 分子的电子组态为

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

其中能量最高的被占轨道 $3\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ 、 $2\sigma_u$ 分别为弱成键、强成键和弱反键轨道。但单由谱带特征只能判断是否是典型的成键或反键轨道,不能确定此分子轨道究竟是成键轨道还是反键轨道。如前所述,成键电子电离必然导之振动频率的减小,同理反键电子电离必然导之振动频率增大。因此只要比较 M^{+*} 与 M 的振动频率就能最终确定分子轨道的性质,并由偏离的大小判断成键或反键程度的大小。

由表4-3.4可知一、二谱带的振动频率减小故对应于成键轨道的电子电离,其中第一谱带偏离程度较小故 $3\sigma_g$ 为弱成键轨道,第二谱带偏离较大故 $1\pi_u$ 为强成键轨道。第三谱带的振动频率稍大于 N_2 的振动频率,因此 $2\sigma_u$ 为弱反键轨道。于是 N_2 的紫外光电子能谱分析支持了分子轨道理论对于 N_2 分子结构的描述。

③ CO的UPS(见图4-3.14):CO与 N_2 是等电子分子,分子结构相似,紫外光电子能谱也相似。由表4-3.4可见CO的 1π 和 4σ 都是成键轨道。 5σ 轨道为非键或弱反键轨道(CO^+ 键长为 1.115\AA 稍短于中性CO的键长 1.116\AA)。

④ O_2 的UPS(见图4-3.15):由分子轨道理论可知 O_2 的三个最高的被占轨道 $1\pi_g$ 、 $1\pi_u$ 和 $3\sigma_g$ 分别为一个反键轨道、二个成键轨道。 $1\pi_u$ 和 $3\sigma_g$ 电子电离后,剩下的电子其自旋可能与 $1\pi_g$ 上两个电子自旋平行,也可能是自旋反平行,因此它们都分别对应于两个谱带。五个谱带都有较长的振动序列。与 O_2 的特征频率相比较可知第一谱带 $X^2\Pi_g$ 对应的 $1\pi_g$ 轨道是反键轨道, $a^4\Pi_u$ 与 $A^2\Pi_u$ 谱带对应的 $1\pi_u$ 轨道以及 $b^4\Sigma_g^-$ 与 $B^2\Sigma_g^-$ 谱带对应的 $3\sigma_g$ 轨道都是成键轨道。 O_2 的UPS谱证实了分子轨道理

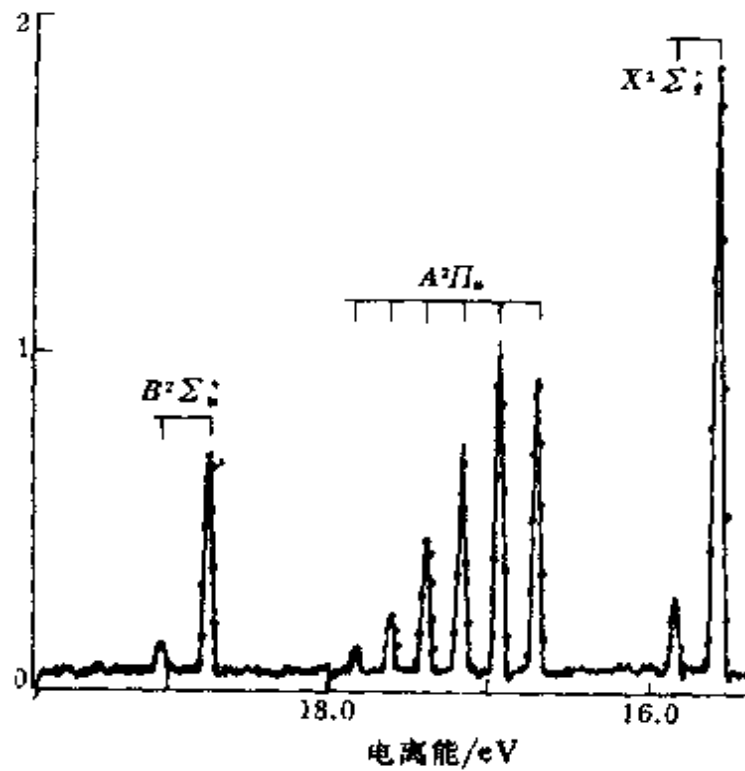


图 4-3.13 N₂的UPS (He II) *¹

表 4-3.4 H₂, N₂, CO, O₂等分子的UPS
有关数据 (见参考书[15] p.35)

| 分子 | 电子组态 | 谱项 | I_0/eV | $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------|---|-------------------------|-----------------|------------------------------|
| H ₂ ⁺ | (1σ _g) ¹ | $\tilde{X}^2\Sigma_g^+$ | 15.45 | 2260 |
| H ₂ | (1σ _g) ² | $X^1\Sigma_g^+$ | | 4280 |
| N ₂ ⁺ | (2σ _u) ² (1π _u) ⁴ (3σ _g) ¹ | $\tilde{X}^2\Sigma_g^+$ | 15.57 | 2100 |
| | (2σ _u) ² (1π _u) ³ (3σ _g) ² | $\tilde{A}^2\Pi_u$ | 16.59 | 1810 |
| | (2σ _u) ¹ (1π _u) ⁴ (3σ _g) ² | $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ | 18.75 | 2390 |
| N ₂ | (2σ _u) ² (1π _u) ⁴ (3σ _g) ² | $X^1\Sigma_g^+$ | | 2345 |
| CO ⁺ | (4σ) ² (1π) ⁴ (5σ) ¹ | $\tilde{X}^2\Sigma^+$ | 14.01 | 2160 |
| | (4σ) ² (1π) ³ (5σ) ² | $\tilde{A}^2\Pi$ | 16.53 | 1610 |
| | (4σ) ¹ (1π) ⁴ (5σ) ² | $\tilde{B}^2\Sigma^+$ | 19.68 | 1690 |
| CO | (4σ) ² (1π) ⁴ (5σ) ² | $X^1\Sigma^+$ | | 2159 |
| O ₂ ⁺ | (3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ¹ | $\tilde{X}^2\Pi_g$ | 12.07 | 1780 |
| | (3σ _g) ² (1π _u) ³ (1π _g) ² | $\tilde{a}^4\Pi_u$ | 16.12 | 1010 |
| | (3σ _g) ¹ (1π _u) ⁴ (1π _g) ² | $\tilde{A}^2\Pi_u$ | | |
| | | $\tilde{b}^4\Sigma_g^-$ | 18.7 | 1090 |
| O ₂ | | $\tilde{B}^2\Sigma_g^-$ | 20.29 | 1130 |
| | (3σ _g) ² (1π _u) ⁴ (1π _g) ² | $X^3\Sigma_g^-$ | | 1568 |

论对于O₂结构的分析。

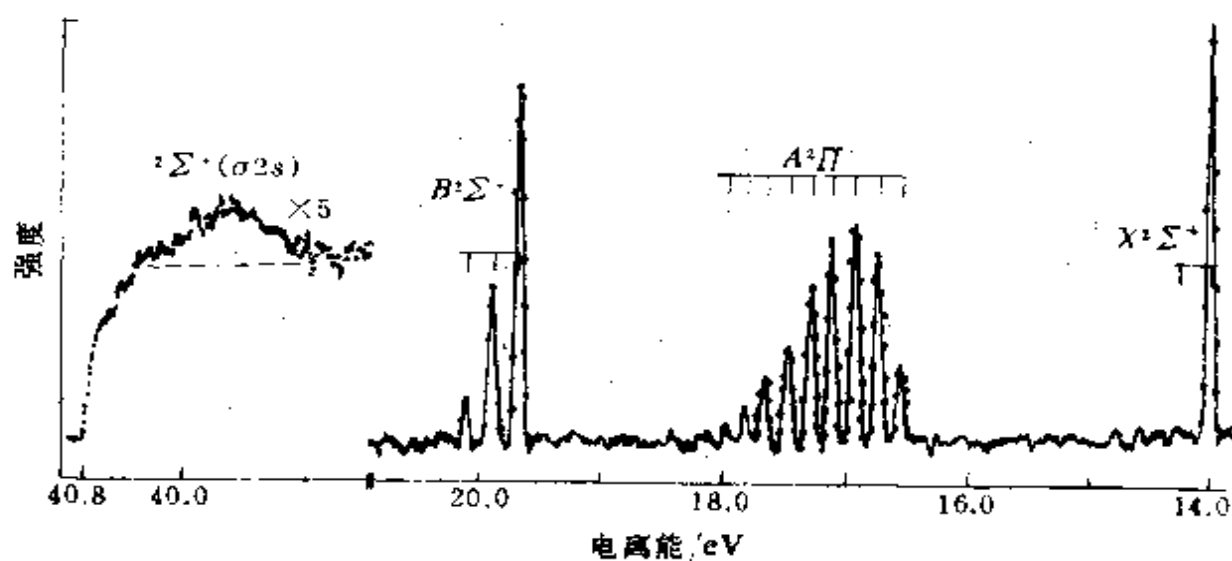


图 4-3.14 CO的UPS (He II)

(摘自J. L. Gardner, James A. R. Samson, *Photoion and Photoelectron Spectroscopy of CO and N₂* *J. Chem. Phys.* 62, 1447(1975).)

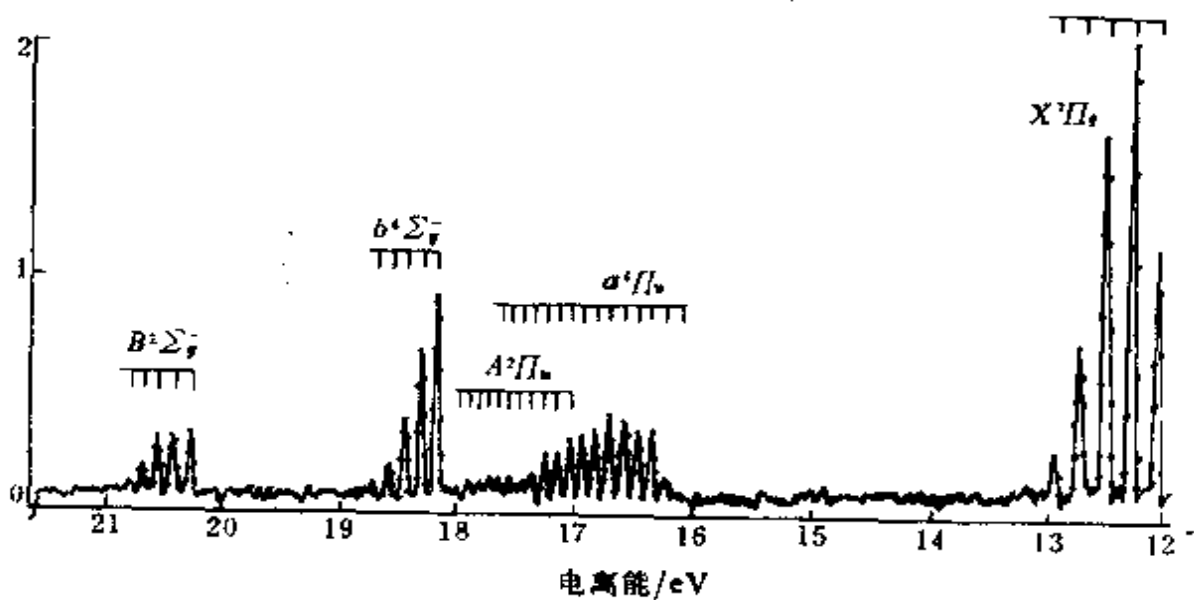


图 4-3.15 O₂的UPS (He II)

(摘自J. L. Gardner and James A. R. Samson, *Photoion and Photoelectron Spectroscopy of O₂*, *J. Chem. Phys.* 62, 4460 (1975).)

⑤ 卤化氢为 UPS：图 4-3.16，4-3.17 和 4-3.18 为 HCl、HBr 和 HI 的紫外光电子能谱图。它们的共同特点是第一个谱带都具有明显的非键轨道性质，双峰是 P 轨道与电子自旋耦合的结果 ($^2\Pi_{3/2}$ 、 $^2\Pi_{1/2}$)，第二个谱带 $^2\Sigma^+$ 对应于 H—X σ 键电子的电离，其振动频率比分子 $^1\Sigma^+$ 的振动频率小，说明对应的是成键电子的电离，从而证实了分子轨道理论对于卤化氢分子最高占有轨道是非键轨道，次高占有轨道才是成键轨道的描述是正确的。

表 4-3.5 卤化氢分子 $^2\Sigma^+$ 与 $^1\Sigma^+$ 的振动频率
(单位 cm^{-1}) (见参考书 [15] p. 40)

| | HX $^2\Sigma^+$ | HX $^1\Sigma^+$ |
|-----|-----------------|-----------------|
| HCl | 1610 | 2886 |
| HBr | 1290 | 2560 |
| HI | 1300 | 2230 |

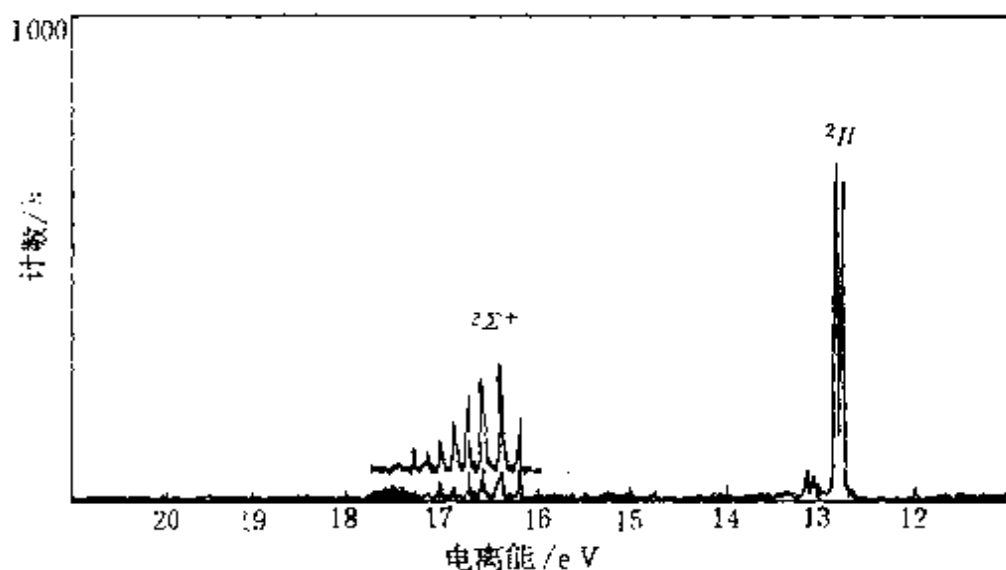


图 4-3.16 HCl 的 UPS (HeII)
(见参考书 [15] p. 58)

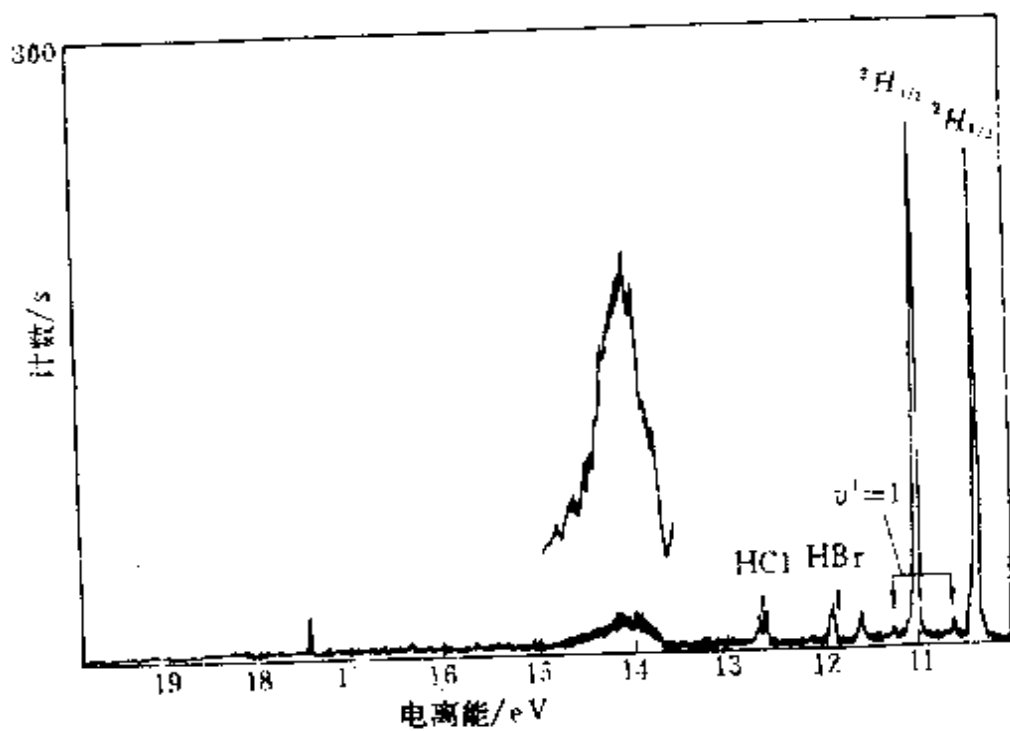


图 4-3.17 HBr 的 UPS (He II)
(见参考书[15]p.56)

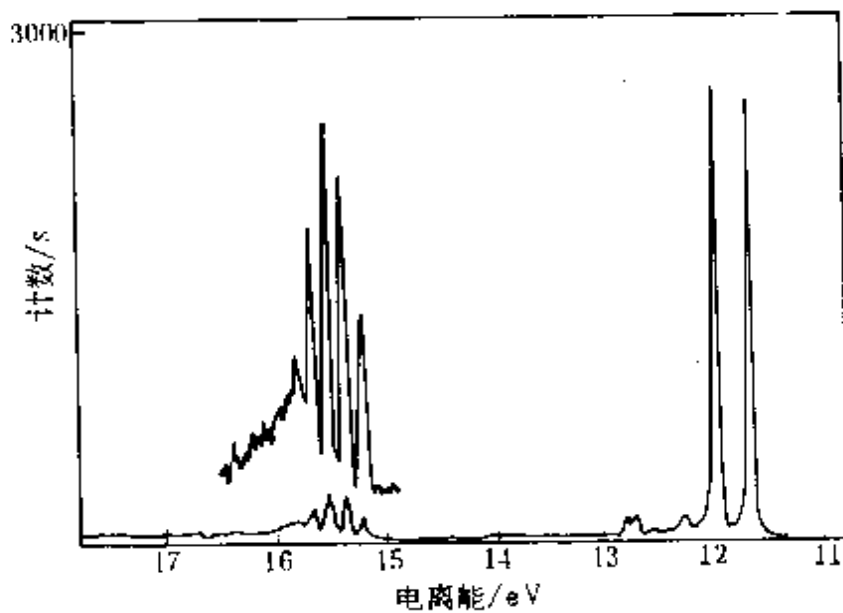


图 4-3.18 HI 的 UPS (He II)
(见参考书[15]p.59)

⑥ CH_4 的 UPS: 价键理论认为 CH_4 分子中 4 对价电子能量相等, 分别定域在 4 个 C—H 键之间, 由此推测 CH_4 的 UPS 谱只有一个价轨道谱带。然而 CH_4 的 UPS 谱却有两个价轨道谱带 (图 4-3.19), 一个对应于 C ($2s$) 与 4 个 H ($1s$) 组成的 σ_s 轨道 (即图 2-1.5 中的 ψ_1) 电子的电离, 其电离能为 23 eV; 另一个对应于 C ($2p_x$)、C ($2p_y$)、C ($2p_z$) 分别与 4 个 H ($1s$) 组成的三重简并轨道 σ_x 、 σ_y 、 σ_z (即图 2-4.5 中的 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4) 电子的电离, 其电离能 12.7~16 eV。 $\sigma_{x,y,z}$ 谱带较宽的原因是当有电子从三重简并轨道上电离后, 由于姜-泰勒效应, 简并消失, 能级分裂, 相应的三个电离能为 13.5 eV、14.4 eV 和 15.1 eV。至于 12.7 eV 是其绝热电离能。 CH_4 分子的 UPS 谱说明了分子轨道理论对于 CH_4 非定域模型的解释是合理的。

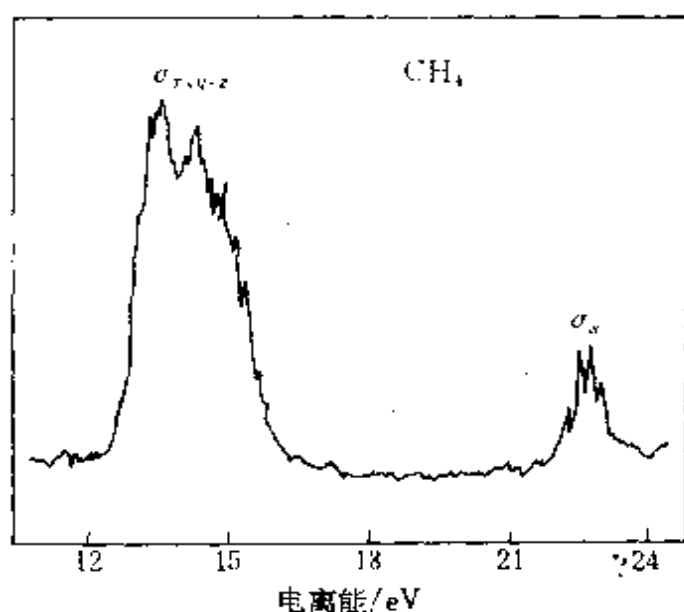


图 4-3.19 CH_4 的 UPS
(见参考书 [17] p. 295)

⑦ H_2O 的 UPS (图 4-3.20)

在 § 2-4 节中用离域分子轨道模型讨论了水分子的电子组态

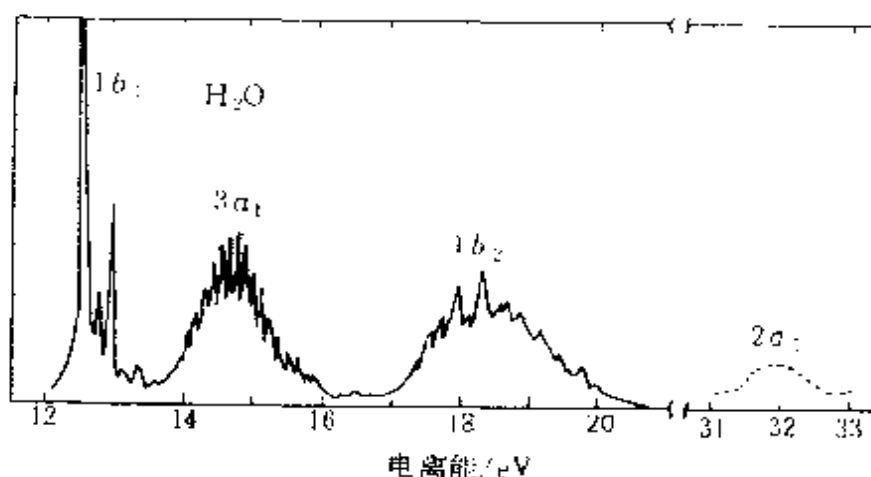


图 4-3.20 H₂O 的 UPS
(看参考书[16]p.283)

为 $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ 。其最高占有轨道 $1b_1$ 为非键轨道，次高占有轨道 $3a_1$ 和 $1b_2$ 均为成键轨道。H₂O 的 UPS 证实了分子轨道理论对于水分子结构的分析。

表 4-3.6 H₂O UPS 的有关数据
(看参考书[15]p.77)

| 组 态 | 谱 带 | I_a /eV | I_v /eV | 对称伸缩 振动 ν_1 /cm ⁻¹ | 弯曲振动 ν_2 /cm ⁻¹ |
|--|------|-----------|-----------|---|-----------------------------------|
| H ₂ O $1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ | | | | 3650 | 1595 |
| H ₂ O ⁻ $1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1$ | 第一谱带 | 12.61 | 12.61 | 3200 ± 50 | 1380 ± 50 |
| H ₂ O ⁺ $1b_2^2 3a_1^1 1b_1^2$ | 第二谱带 | 13.7 | 14.7 | — | 975 ± 50 |
| H ₂ O ⁺ $1b_2^1 3a_1^2 1b_1^2$ | 第三谱带 | 17.22 | 18.55 | 2990 ± 10 | 1610 ± 50 |

第一谱带对应于一个 $1b_1$ 电子电离，实验结果 $I_a = I_v$ 说明电子电离后，键长不变。故虽然离子的振动频率低于 H₂O 分子的振动频率，仍认为 $1b_1$ 是非键轨道。第二、第三谱带各对应于一个 $3a_1$ 或 $3b_2$ 电子电离实验结果 $I_a \neq I_v$ 而离子的振动频率显著地低于分子，因此 $3a_1$ 、 $1b_2$ 都是成键轨道。

思考题及习题

1. 分子光谱的结构为什么比原子光谱复杂得多? 分子的电子光谱为何往往表现为带状结构?

2. 何谓分子的转动光谱、振转光谱及电子光谱,其频率在什么波段范围?

3. 何谓双原子分子的刚性转子模型?按此模型应如何计算双原子分子的转动能级?为什么刚性转子模型需进一步改进?

4. 何谓转动光谱的选律?根据上述计算双原子分子转动能级公式及选律,如何由转动光谱数据计算双原子分子的转动惯量及键长?

5. 何谓双原子分子的谐振子模型?何谓力常数?何谓特征频率?根据双原子分子的谐振子模型如何计算振动能级?何谓零点振动能?为何分子的振动能级往往表现有同位素效应?

6. 何谓振动光谱的选律,何谓分子的振转光谱?何谓振转光谱的 R 支谱及 P 支谱?何以多数情况下振动运动的特征频率在振转光谱中不能出现?应如何推求?

7. 何谓多原子分子的正则振动?何谓特性基团或化学键的特征频率?

8. 如何表示双原子分子的电子能级?表示氧分子的三个能级的符号 ${}^3\Sigma_g^-$ 、 Σ_g^- 及 1A_g 中各数字和符号各代表什么意义?应如何表示双原子分子的基态及各激发态?

9. 何谓双原子分子电子光谱的选择?由双原子分子电子光谱的振动精

17. 具有振动精细结构的紫外光电子能谱峰是否一定对应于成键分子轨道？成键分子轨道的紫外光电子能谱峰是否一定具有振动精细结构？为什么？

18. 已知分子转动光谱的波数介乎 $0.8 \sim 81 \text{ cm}^{-1}$ 之间，试求其每一个光子的能量范围，分别以 J 和 eV 为单位表示之。

19. 已知分子的电子光谱的波数介乎 8000 到 160000 cm^{-1} 之间，试求其每一光子的能量范围，分别以 J 和 eV 为单位表示之。

20. 试计算 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ 、 $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$ 的折合质量，设在这些分子中两原子间的平衡距离为 127.46 pm ，试求其转动惯量。

21. 已知 HI 的纯转动光谱每二谱线间的间隔为 13.10 cm^{-1} ，试求其键长。

22. 已知 CO 的键长为 112.82 pm ，试求 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 的纯转动光谱中相当于最前面的四种跃迁的谱线的波数。设要求用转动光谱测量某 CO 样品中 ^{13}C 的丰度，则仪器的分辨率为多少才能把 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 的谱线与 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 的谱线区分开来？

23. 已知卤化氢的振动光谱的基频（即特征波数）分别为

$$^1\text{H}^{19}\text{F} \quad 4141.3 \text{ cm}^{-1} \quad ^1\text{H}^{35}\text{Cl} \quad 2988.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$^1\text{H}^{81}\text{Br} \quad 2649.7 \text{ cm}^{-1} \quad ^1\text{H}^{127}\text{I} \quad 2309.5 \text{ cm}^{-1}$$

试求它们的键的力常数和零点振动能。

24. 由上题中的数据分别估计这四种卤素的氯化物的特征频率为若干？其零点振动能应为若干？

25. 试确定 B_2 、 N_2 、BF 的基谱项。

26. 确定下列分子或离子是否含有未成对电子，并判断其磁性： O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 、NO、 NO_2 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 。

27. 计算 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 的磁矩。

28. 预测下列分子各化合物有哪几组核磁共振信号，自旋分裂情况如何？

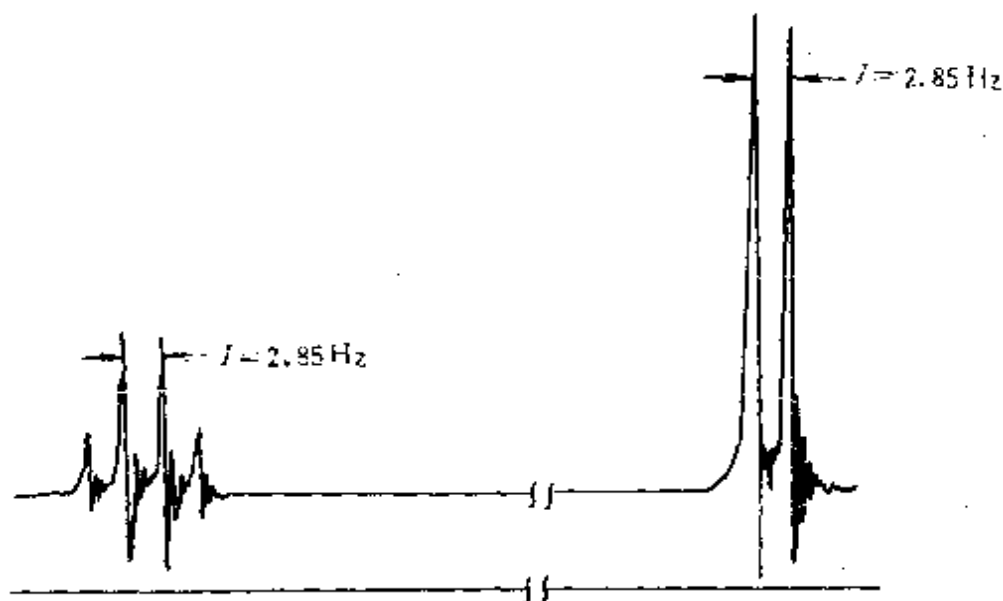
(1) 乙苯和二甲苯

(2) 1,3,5-三甲苯、对-乙甲苯和异丙苯

(3) 乙醇和丙酮

29. 下图为乙醛的核磁共振谱，试确定两个自旋偶合峰所对应的基团，并说明理由。若改用 100 兆赫的仪器测定，两种 ^1H 的化学位移差值用频率

表示变为多少? 用 δ 值表示有无变化? 又自旋-自旋分裂的间隔有无变化?



乙醛的核磁共振谱 (60 MHz)

30. 某含Mo催化剂可能是五价或六价钼,能否用磁天平法及电子自旋共振判断之?

31. 苯基阴离子的 g 值为2.0025, 当电子自旋共振仪工作频率为(a) 9.302 GHz (b) 33.67 GHz时, 需要多大磁场才能共振?

32. 试问 CH_3 自由基电子自旋共振超精细结构应有几个峰, 其强度比如何?

33. 试由图4-3.13求得用He II线(40.08 eV)作光源时 N_2 分子三个分子轨道 $\sigma_u(2s)$ 、 $\pi_u(2p)$ 、 $\sigma_g(2p)$ 的电子电离后的动能, 如光源改为He I线(21.21 eV), 相应的电子动能会有什么变化?

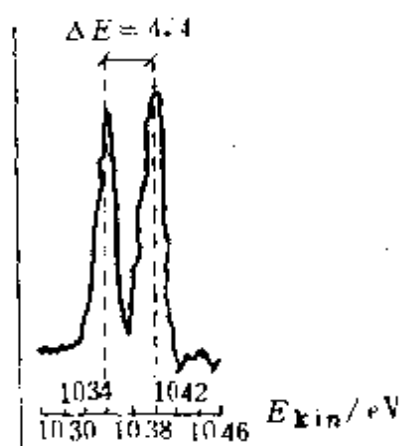
34. 已知NO分子的基组态是

$$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$$

(1) 确定NO分子的基谱项。

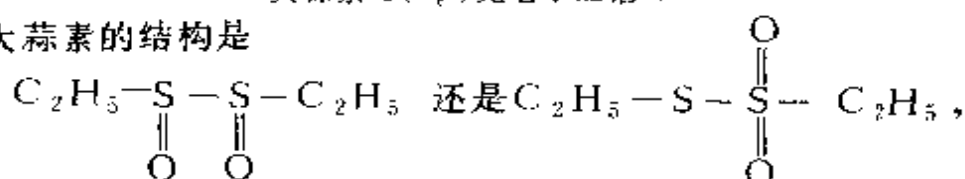
(2) 当 5σ 轨道上的一个电子电离后, NO^+ 的可能谱项有两个, 请确定这两个谱项。

(3) 已知 5σ 是弱成键轨道, 请估计 5σ 电子电离后形成的两个紫外光电子能谱峰的特征。



大蒜素 S(2p) 光电子能谱峰

35. 大蒜素的结构是



多年来一直有争议。已知大蒜素的 X 光电子能谱 S(2p) 有两个峰，间隔 4.4 eV。试判断上述结构式中哪一个为合理的结构式，并分析这两个 S(2p) 峰各对应哪一个 S 原子。

本章主要参考书

- [1] 徐光宪、王祥云《物质结构》第二版，高等教育出版社（1987）。
- [2] 谢有畅、邵美成编《结构化学》下册，人民教育出版社（1979）。
- [3] 何福成、朱正和编，《结构化学》，人民教育出版社（1979）。
- [4] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press., (1978).
- [5] G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, (1973).
- [6] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc (1950).
- [7] J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*, Academic Press., (1978).
- [8] 梁晓天，《核磁共振（高分辨氢谱的解析和应用）》，科学出版社（1976）。

- [9] 赵天增,《核磁共振氢谱》,北京大学出版社 (1983)。
- [10] 裘祖文,《电子自旋共振波谱》,科学出版社 (1980)。
- [11] 戴维J. E. 英格拉姆著,陈家森、邵学文等译,《射频与微波波谱学》,上海科学文献出版社 (1982)。
- [12] 潘承瓚、赵良仲,《电子能谱基础》,科学出版社 (1981)。
- [13] 染野檀、安盛岩雄编,郑伟谋译,黄振岗校,《表面分析》,科学出版社 (1980)。
- [14] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press(1975)。
- [15] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker and C.R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy: A Handbook of He 584 Å Spectra*, Interscience, London-New York (1970)。
- [16] R. E. Ballard, *Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory*, Adam Hilger Ltd, Bristol (1978)。
- [17] R. L. Dekock and H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, (1980)。
- [18] 江绍猷、张永福,《光电子能谱及其应用》,石油化工,第2, 3期 (1978)。
- [19] W. L. 乔利著,李彬、肖良质等译,《无机化合物的合成与鉴定》,高等教育出版社 (1986)。
- [20] A.D. Baker and D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon press, (1972)。
- [21] 桂琳琳,光电子能谱及其在化学中的应用,《物质结构教学文集》,高等教育出版社 (1983)。

第五章 晶体结构

固态物质按其原子（或分子、离子）在空间排列是否长程有序分成晶态和无定形两类。所谓长程有序是指固态物质的原子（或分子、离子）在空间按一定方式周期性的重复排列。同一种固态物质可以在一定条件下以晶态存在，在另一个条件下以无定形态存在。习惯上我们把通常条件下以晶态存在的物质称为晶态物质，以无定形态存在的物质称为无定形物质。自然界中大多数固态物质是晶态物质，合成的药物、材料等也常以晶态存在，因此研究晶体结构十分重要。

晶体结构除取决于晶体的空间结构外，还与其内部的电子运动状态密切相关。晶体的周期性结构使其电子运动状态受到重要影响。将单电子模型用于晶体，便形成了晶体的能带理论。

本章先介绍晶体的点阵理论和晶体的对称性，然后阐释各类晶体的化学键成因和晶体结构与其性能的关系，最后简要介绍X-射线测定晶体结构的基本原理。

§ 5-1 晶体的点阵理论

在讨论晶体的空间结构时，可用两种方式表达晶体结构的周期性排布规律。一种是将实际晶体划分成一个个完全相同的平行六面体——晶胞，通过晶胞来研究整个晶体结构；另一种是用抽象的数学形式——点阵和平移群来描述。下面分别予以讨论。

1. 晶体的点阵理论

(1) 点阵 伸展的聚乙烯分子 $(-CH_2-CH_2)_n$ 具有一维周期性。由图5-1.1所示可知聚乙烯分子的重复周期为 a ，重复

单位为 2 个 C 原子、4 个 H 原子。如果我们不管其重复单位的具体内容，将它抽象成几何学上的点，那么这些点在空间的排布就能表示晶体结构中原子（或分子、离子）的排布规律。这些没有大小、没有质量、不可分辨的点在空间排布形成的图形称为点阵。构成点阵的点称为点阵点（简称阵点），点阵点所代表的重复单位的具体内容称为结构基元。用点阵来研究晶体的几何结构的理论称为点阵理论。

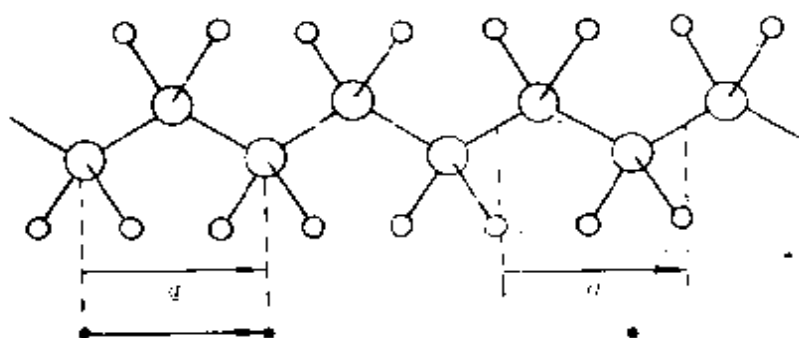


图 5-1.1 聚乙烯分子的周期性与相应的直线点阵

对于聚乙烯分子来说可用一个直线点阵来描述。连结直线点阵任意两个相邻阵点间的向量 \underline{a} 称为素向量， $2\underline{a}$ 、 $3\underline{a}$... 称为复向量。整个直线点阵沿着向量 \underline{a} 的方向移动 $m\underline{a}$ (m 为任意整数)，图形必然复原。这个动作称为平移。点阵的平移对称性是点阵最基本的性质。如果一组点经平移后不能复原，则不能称为点阵。所以点阵的严格定义是按连结其中任意两点的向量进行平移后能够复原的一组点。据此点阵必须具备三个条件：①点阵点必须无穷多；②每个点阵点必须处于相同的环境；③点阵在平移方向的周期必须相同。否则平移后不能复原。

对于一个直线点阵，平移动作可无穷多个。现以 T 表示平移，不动记作 T_0 ，平移素向量 \underline{a} 记作 $T_1 = \underline{a}$ ，平移复向量 $2\underline{a}$ 记作 $T_2 = 2\underline{a}$ ，...。 T_0 、 T_1 、 T_2 、...、 T_m 、... 组成的集合满足群的四个条件，构成 ∞ 阶的平移群，记作

$$\underline{T}_m = m\underline{a} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

平移群是点阵的代数形式。点阵除直线点阵外还有平面点阵和空间点阵。平面点阵(图5-1.2)的所有点阵点分布在一个平面上, 平移群符号为

$$\underline{T}_{m,n} = m\underline{a} + n\underline{b} \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

式中 \underline{a} 、 \underline{b} 为两个不同方向的直线点阵的重复周期。

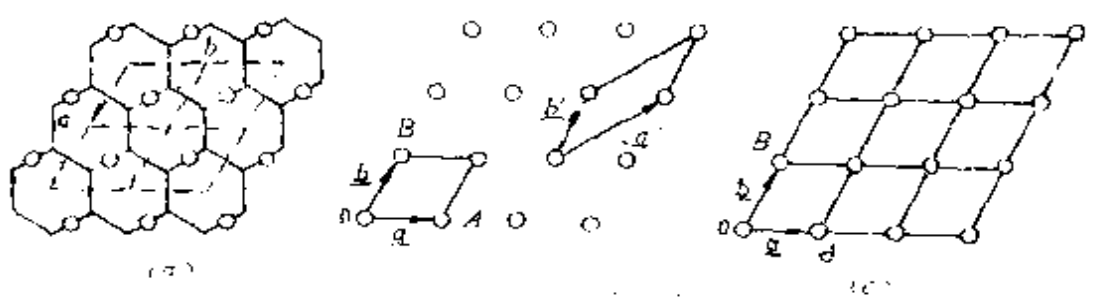


图 5-1.2 二维结构与平面点阵

空间点阵的所有阵点分布在三度空间, 平移群符号为

$$\underline{T}_{m,n,p} = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c}$$

$$(m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

式中 \underline{a} 、 \underline{b} 、 \underline{c} 为三个不共面且不同方向的直线点阵的重复周期。

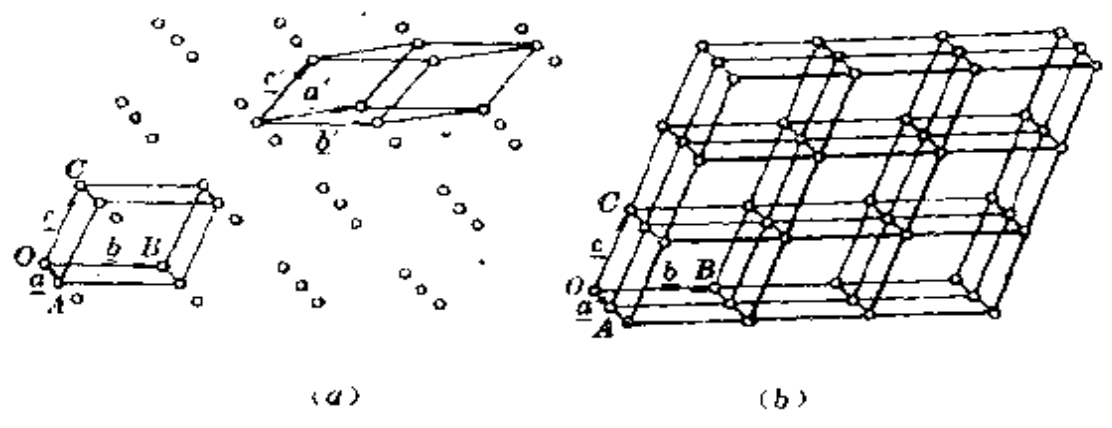


图 5-1.3 空间点阵

(2) 正当格子 对于一个确定的平面点阵, 平移向量 \underline{a} 和 \underline{b}

可有多种选择方式。按选择的向量可将平面点阵点连成平面格子，平面格子中每个平行四边形称为一个单位。每个单位顶点位置的阵点为四个单位所公用，故对每个单位的贡献是 $\frac{1}{4}$ ；每个单位边

上的点阵点为两个单位公用，对每个单位的贡献是 $\frac{1}{2}$ ；每个单位内部的点阵点为该单位独有。凡是分摊到一个阵点的单位称为素单位；分摊到两个或两个以上阵点的单位称为复单位。

平移向量 \underline{a} 和 \underline{b} 选择的多样性决定了平面格子的形状和大小也是多样的。为了使研究问题方便，我们常选对称性高的含点阵点少的单位即正当单位，具体地说，选用的素向量间的夹角最好是 90° ，其次是 60° ，再次是其它角度；选用的素向量尽量短。符合以上要求的平面正当格子只有四种形状五种型式，即正方形格子、矩形格子、矩形带心格子、六方格子和平行四边形格子（图5-1.4）。

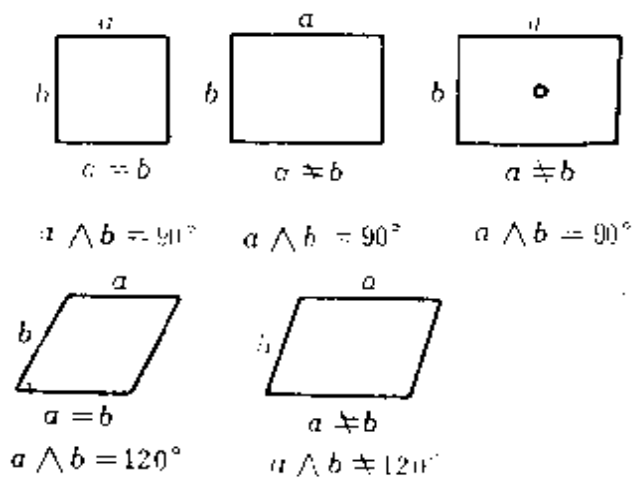


图 5-1.4 四种形状五种型式的正当格子

同理空间点阵可划分成很多平行六面体单位。向量 \underline{a} 、 \underline{b} 、 \underline{c} 的长度 a 、 b 、 c 及其相互间夹角 $\underline{b} \wedge \underline{c} = \alpha$ 、 $\underline{c} \wedge \underline{a} = \beta$ 、 $\underline{a} \wedge \underline{b} = \gamma$ 称为空间点阵的点阵参数。处于平行六面体顶点位置

的阵点为8个单位所公用，对每个单位的贡献是 $\frac{1}{8}$ ；棱上阵点为四个单位所公用，对每个单位的贡献是 $\frac{1}{4}$ ；面上阵点为两个单位公用，对每个单位贡献是 $\frac{1}{2}$ ；体内阵点为该单位独有。按平行六面体分摊到的阵点数是一个还是两个或两个以上可将空间格子分成素单位和复单位。按正当单位的要求，空间点阵的正当格子有七种形状十四种型式（详见§ 5-2）。

(3) 点阵和晶体结构的关系 晶体结构的周期性包括两个方面的内容：一是重复周期的大小及变化规律；二是周期性变化的具体内容（如原子种类和数目、原子间的相互关系）。前者用点阵表示，后者用结构基元表示。所以晶体结构可用下式表示：

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

图5-1.5 示意地表示出晶体结构和点阵的关系。图中示出的是硼酸晶体中 $B(OH)_3$ 分子的周期排列方式，由图可见，每两个 $B(OH)_3$ 分子构成一个重复单位——结构基元，如图中虚线所示的平行四边形内包含的内容。现在将每个结构基元用一个阵点表示，这些阵点则形成一个点阵，该点阵中阵点的重复方式反映了硼酸晶体中结构基元在空间排列的周期性。

从结构基元中选出一个阵点表示其点阵结构时，选在该结构基元的什么位置是任意的。阵点所处位置并不一定是结构基元的质心，也不一定就有实际的原子（或离子、分子）存在。图5-1.6 (b) 中，阵点处无任何原子存在；(c) 中，阵点处是一个O原子。二者选点位置不同，但所得点阵是一致的。当然，在同一晶体的各个结构基元中选点的位置必须一致。

2. 晶胞及晶胞的二个基本要素

(1) 晶胞

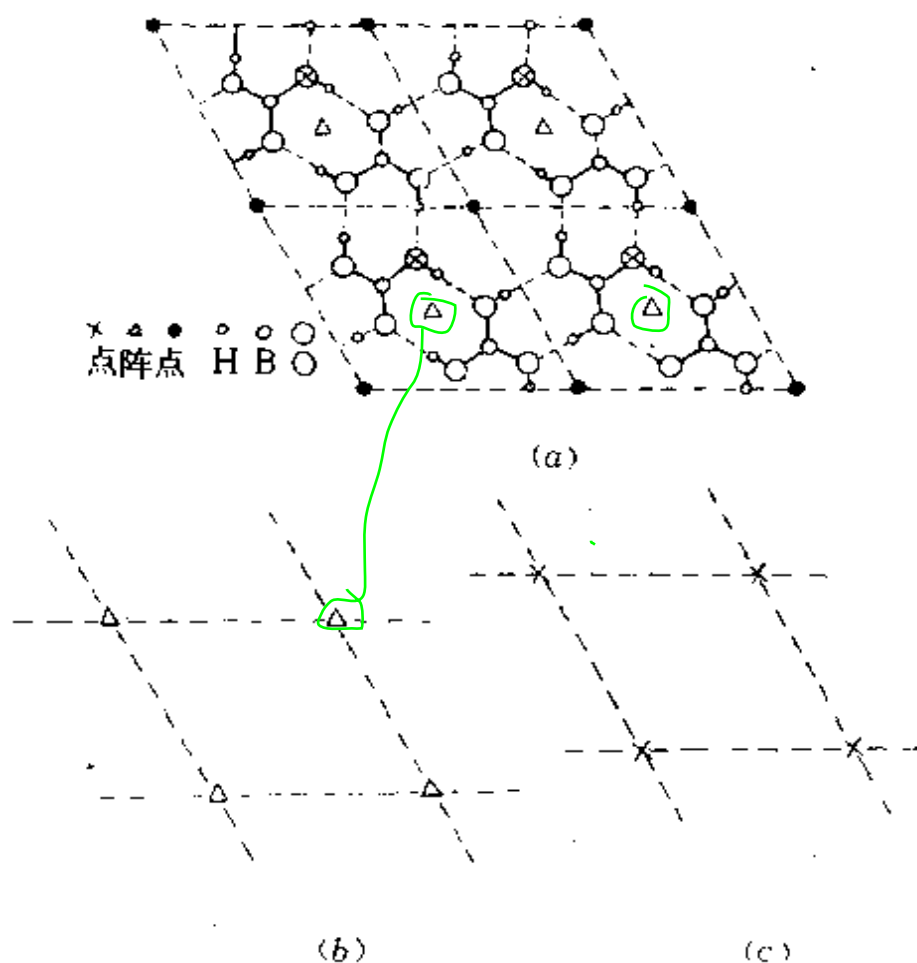


图 5-1.5 晶体结构与点阵的关系

(a) 硼酸晶体, (b) 硼酸晶体的点阵 (阵点选在两个 $B(OH)_3$ 之间的对称中心处), (c) 硼酸晶体的点阵 (阵点选在一个 O 原子上)

空间点阵是晶体结构的数学抽象, 对于实际的三维晶体, 选择三个不平行的、能满足周期性的单位向量 \underline{a} 、 \underline{b} 、 \underline{c} , 可将晶体划分成一个个完全等同的平行六面体, 它代表晶体结构的基本重复单位, 叫做晶胞 (图 5-1.6)。

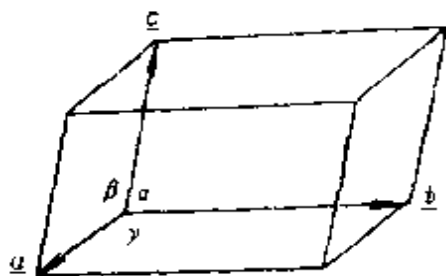


图 5-1.6 晶胞形状

晶胞一定是一个平行六面体，其三条边的长度不一定相等，也不一定互相垂直。晶胞的形状和大小由具体晶体的结构所决定。晶胞不能是八面体或六方柱体等其它形状，因为这些形状不能简单地用平移向量 $T_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ 重复，因而不满足其周期性的要求。

整个晶体就是由晶胞按其周期性在三维空间重复排列而成的。这种排列必须是晶胞的并置堆砌。所谓并置堆砌是指平行六面体之间没有任何空隙，同时，相邻的八个平行六面体均能共顶点相连接，如图5-1.7(a)所示，而不能象(b)那样堆砌而成。因为(b)为非并置堆砌，这种堆砌方式不符合平移向量 T_{mnp} 的起点处与终点处原子和环境应完全相同的原理。

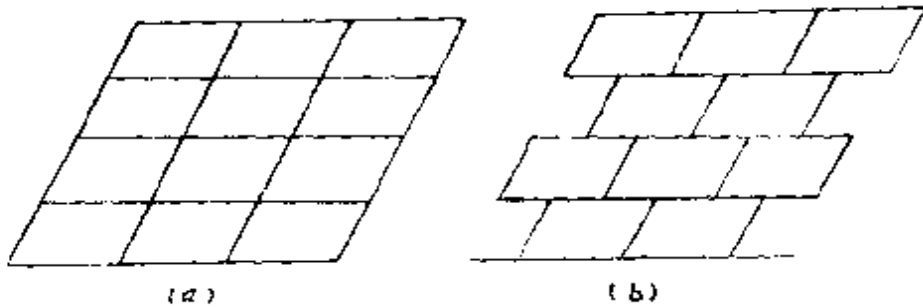


图 5-1.7 (a) 并置堆砌，(b) 非并置堆砌

对于同一晶体，在划分平行六面体时，由于选择向量的方式(大小和方向)不同，当然有多种划分方法，也就能得到多种不同形状的晶胞。这些晶胞基本分为二类：素晶胞和复晶胞。素晶胞包含的内容实质上就是结构基元。如果不考虑其它因素，任何晶体均可划分为素晶胞。但在实际确定晶胞时，常选正当晶胞，即在照顾对称性的前提下选取体积最小的晶胞。图5-1.8和图5-1.9示出了两种晶体的不同晶胞的划分。在图5-1.8中，若按素晶胞划分时，其对称性最高的单位只能是一个菱面体单位，而按复晶胞划分，则可得一个面上带心的立方体单位，显然立方体比菱面体对称性高，故这样的晶体必须按立方复晶胞划分。图5-1.9中，

按素晶胞划分时，其最高对称单位是一个（简单）四方体单位，按复晶胞划分时，也是一个（底心）四方体单位，二者对称性相同，故必须按素晶胞（简单四方体单位）划分。

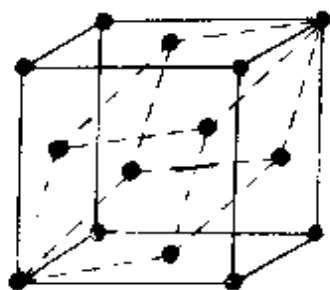


图 5-1.8 立方面心复晶胞和菱面体素晶胞

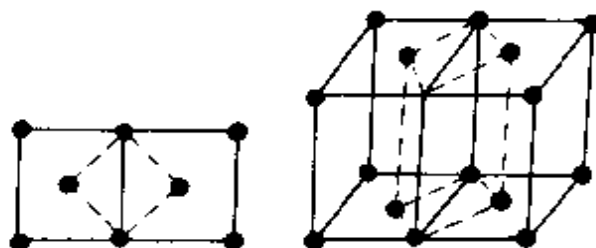


图 5-1.9 底心四方复晶胞和简单四方素晶胞

(2) 晶胞的二个基本要素

晶胞是晶体结构的基本重复单位，因此，研究晶体结构只需搞清其晶胞即可。晶胞有两个基本要素：一个是晶胞的大小和形状，可用晶胞参数表示；另一个是晶胞中各原子的坐标位置，通常用分数坐标 (x, y, z) 表示。

晶胞参数的定义与空间点阵的点阵参数的定义完全相同。通常根据 a 、 b 、 c 选择晶体的坐标轴 X 、 Y 、 Z ，使它们分别和向量 \underline{a} 、 \underline{b} 、 \underline{c} 平行。因此，将 \underline{a} 、 \underline{b} 、 \underline{c} 所表示的方向也叫晶轴。

一个晶胞确定了坐标轴后，该晶胞中所含原子的位置就可用分数坐标表示。如图5-1.10所示，选择 O 点为晶胞的坐标原点， P 点为晶胞中原子 P 的中心所在位置，该位置可用向量 \overrightarrow{OP} 表示：

$$\overrightarrow{OP} = x\underline{a} + y\underline{b} + z\underline{c}$$

由于 P 点在晶胞内， $x, y, z \leq 1$ ，所以我们定义 x, y, z 为原子 P 的分数坐标。

图5-1.11是 CsCl 晶胞，而且是素晶胞，其中 Cs^+ 和 Cl^- 的

分数坐标分别为 $\text{Cs}^+ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\text{Cl}^- 0 0 0$ 。

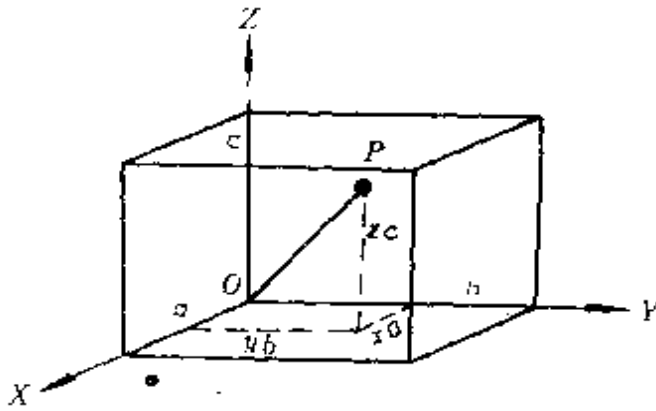


图 5-1.10 分数坐标

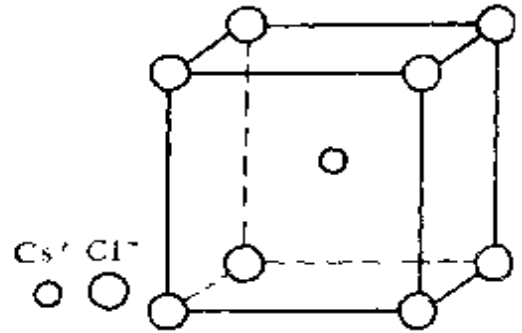


图 5-1.11 CsCl 晶胞

由分数坐标和晶胞参数可计算出相邻原子间的距离（键长）。另外，对于同一晶体，由于晶胞的坐标原点选择不同，同一原子分数坐标的表示也不相同。因此，对一个晶胞来说，坐标原点的选择应遵循一定的规律，一般在有对称中心的晶体中，原点选择在对称中心位置上。

3. 晶面和晶面指标

晶胞中坐标轴的确定不仅为研究原子位置提供了方便，也为解析晶体的晶面创造了条件。所谓晶面并非专指晶体表面，也不是晶体或晶胞中任意划分出的一个平面，晶面是平面点阵所处的平面。如图5-1.12中，A、C、D、E平面都是晶面，而B平面则不能称为晶面。

空间点阵可以从不同方向划分出不同的平面点阵组，每一组中的每个点阵平面都是互相平行的，如图5-1.13。各组平面点阵对应于实际晶体结构中不同方向的晶面，在这不同方向的晶面上，结构基元的排列情况是各不相同的，它们所表现的性质也就不同。为了区别这些不同的晶面，晶体学中引用了“晶面指标”（亦称晶面符号或密勒指标）这一概念。

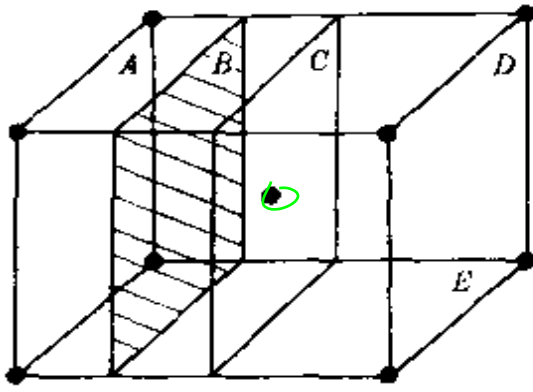


图 5-1.12 晶面

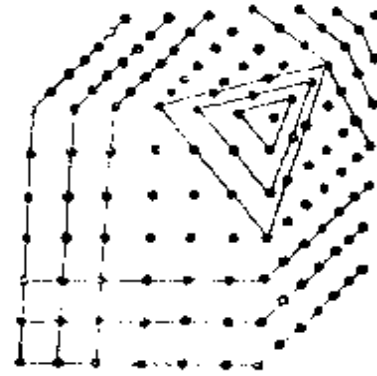


图 5-1.13 空间点阵划分为平面点阵

晶面指标的严格定义是：晶面在三个晶轴上的倒易截数的互质整数之比。如图5-1.14所示，设一个晶面在三个晶轴上的截距分别是 $h'a$ 、 $k'b$ 和 $l'c$ ，由于三个晶轴的长度分别是以 a 、 b 、 c 为单位的，故将截长中的 h' 、 k' 、 l' 分别叫做晶面

在三个晶轴上的截数。它们的倒数 $\frac{1}{h'}$ 、

$\frac{1}{k'}$ 及 $\frac{1}{l'}$ 称做倒易截数。将这倒易截数之

比化为一组互质的整数比 $h^*:k^*:l^*$ ，

即

$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h^* : k^* : l^*$$

可写为 $(h^*k^*l^*)$ 。此 $(h^*k^*l^*)$ 就是这个晶面的晶面指标。图5-1.14即为(236)晶面。由于这种标记方法是1839年由密勒(Miller)建议使用的，故也叫做密勒指标。“晶体的每个晶面在三个晶轴上的倒易截数都成互质的简单整数比”这一规律，称做“有理指数定律”。

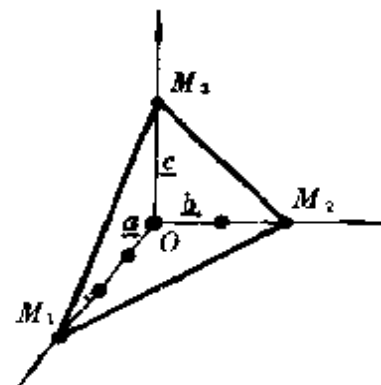


图 5-1.14 晶面指标为(236)的示意图

很明显，用晶面指标标记晶面有其一定的方便之处：①由于

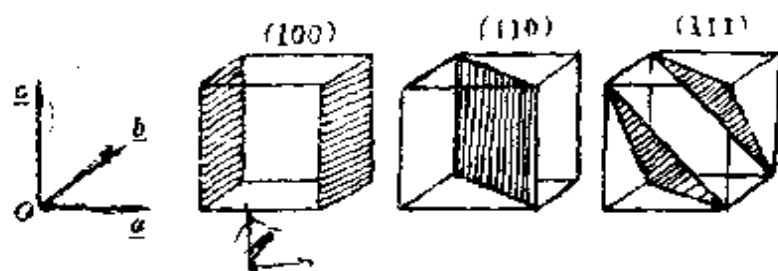


图 5-1.15 立方晶体的几组晶面指标

采用了倒易截数，则避免了在晶面指标 $(h^*k^*l^*)$ 中出现 ∞ (无穷大)。当一个晶面与某一晶轴平行时，可认为晶面在这个晶轴的截数为无穷大 ∞ ，而其倒易截数 $\frac{1}{\infty}$ 则为 0，如图 5-1.15 和图 5-1.16 所示。因此，若晶面指标中某一数为零，就意味着晶面与该指标对应的晶轴平行。②由于采用了互质整数比，所以一个晶面指标 $(h^*k^*l^*)$ 则代表一组平行晶面。见图 5-1.15 和图 5-1.16，只要是同一方向的晶面均可由一个 $(h^*k^*l^*)$ 表示。③晶面指标的数值也反映了这组晶面之间距离的大小及阵点的疏密。从图 5-1.16 中可以看出，晶面指标较小的平面点阵组 (晶面)，其面间距离较大，而且每个面上阵点的密度也较大。④由于晶面指标是由截长推求得到的，若知道一组晶面的指标 $(h^*k^*l^*)$ ，则可求得这组晶面在三个晶轴上的截数与截长：

$$\text{截数 } h' = \frac{n}{h^*} \quad k' = \frac{n}{k^*} \quad l' = \frac{n}{l^*}$$

$$\text{截长 } h'a \quad k'b \quad l'c。$$

晶面与晶面的交线称为晶棱，显然它与直线点阵相对应。

综合上述晶体和点阵间的相互对应关系，列于表 5-1.1。

要注意，人们从晶体的客观存在中抽象出点阵这个概念，是为了更深刻、正确地反映并研究晶体的结构本质。实际上，对于任何宏观物体，其微观的结构基元或单位的数目不可能是真正无限

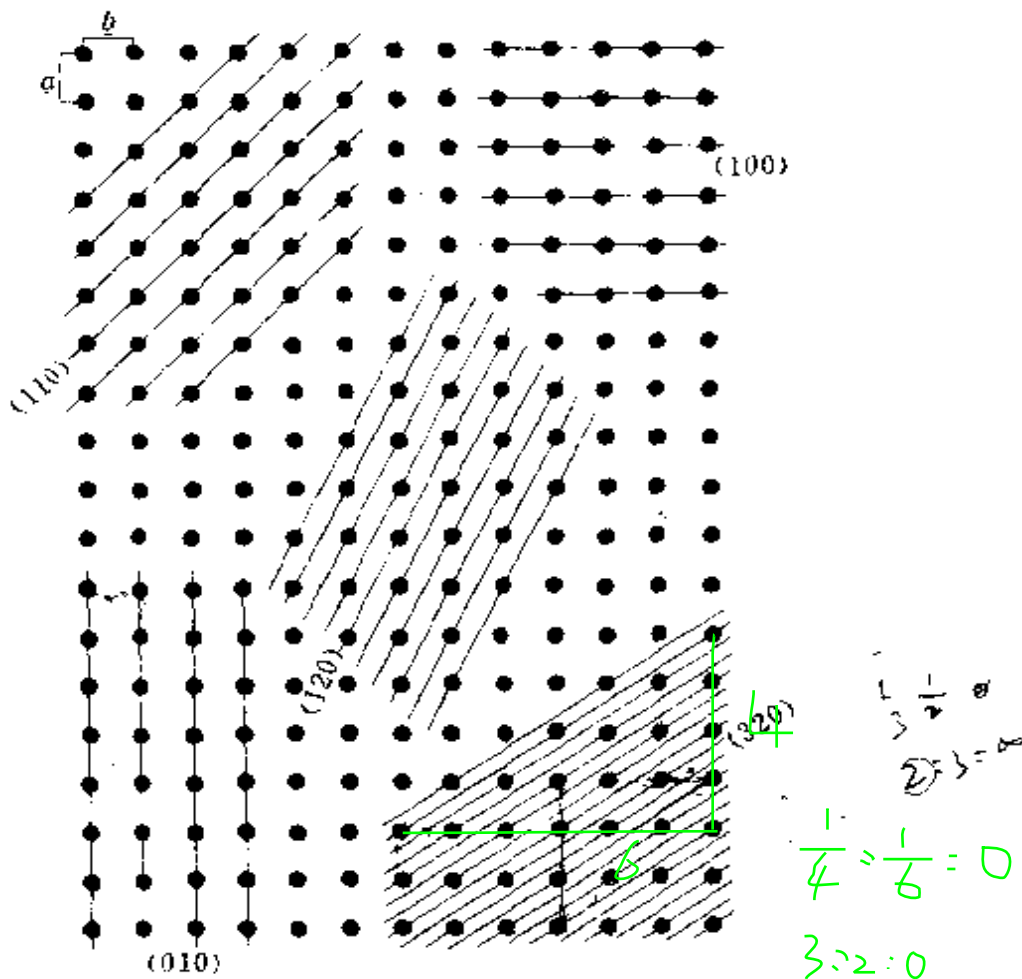


图 5-1.16 平面点阵间距及阵点密度与晶面指数关系的示意图

表 5-1.1 点阵与晶体的对应关系

| 科学抽象的数学模型 | 空间点阵 | (点)阵点 | 直线点阵 | 平面点阵 | 素单位 | 复单位 |
|-----------|------|-------|------|------|-----|-----|
| 客观存在的实际结构 | 晶体 | 结构基元 | 晶 棱 | 晶 面 | 素晶胞 | 复晶胞 |

的。但这个数目和单位本身的大小相比较，则是非常之大的，所以认为符合点阵结构的要求。例如，铜的晶胞为边长 3.608 \AA 的立方体（X-射线晶体结构分析测得），一晶棱长为 1 mm 的铜晶体中，仅沿此晶棱就排列有 $1 \text{ mm} \div 3.608 \text{ \AA} \approx 2.8 \times 10^6$ 个晶胞。由此可见，上述点阵与晶体对应关系的科学抽象和近似，完全是

合理的、正确的。正因为晶体有如此严格的点阵结构，在性质上才表现出了许多特征。

4. 晶体的特性和晶体的缺陷

(1) 晶体的特性 均匀性: 晶体是由晶胞严密并置堆砌而成，晶体中原子周期性地排布，由于周期极小，宏观观察分辨不出微观的不连续性，故一块晶体各部分的宏观性质完全相同。例如，晶块各部分的密度必然是等同的。 各向异性: 由于晶体内部三维的结构基元在不同方向上原子、分子的排列与取向不同，故整个晶体在不同方向上的性质各不相同。如石墨晶体，在与它的层状结构中各层相平行方向上的电导率约为与各层相垂直方向上电导率的 10^4 倍。一般气体与液体在宏观上也有均匀性，但并不具备各向异性的特征。这是由于它们的微粒排列极其混乱，以致各种性质都表现为不同情况的平均结果。 晶体还有对称性（详见§5-2）、对X-射线的衍射性质（详见§5-7）、以及具有固定的熔点、能自发地形成规则的多面体外形（自范性）等特性，这些特性都是由于晶体内部微粒排列的规律性所决定的。另外，晶体还有一种非常重要的唯其独有的性质——晶体中会存在缺陷。

(2) 晶体的缺陷 实际晶体中，大多存在着结构缺陷。所谓缺陷是指晶体正常的点阵结构受到了少许的破坏和干扰。现仅就缺陷在晶体中表现的几何形式略作简单介绍。

① 点缺陷: 如图5-1.17所示，有填隙原子、杂质原子、空位等情况。晶体内缺陷的存在，会引起晶体点阵结构的畸变。

② 线缺陷: 主要是各种形式的“位错”。图5-1.18中，“—”处垂直于纸面方向缺少了一列粒子，形成了线缺陷。

③ 面缺陷和体缺陷: 前者主要指在晶格中可能缺少一层粒子，形成“层错”，也可能是整个一层粒子构成的晶面的错开，偏离了原来的点阵结构，后者指在完整的晶格中可能存在着空洞或夹杂有包裹物等等，使晶体内部的空间点阵结构整体中出现了一

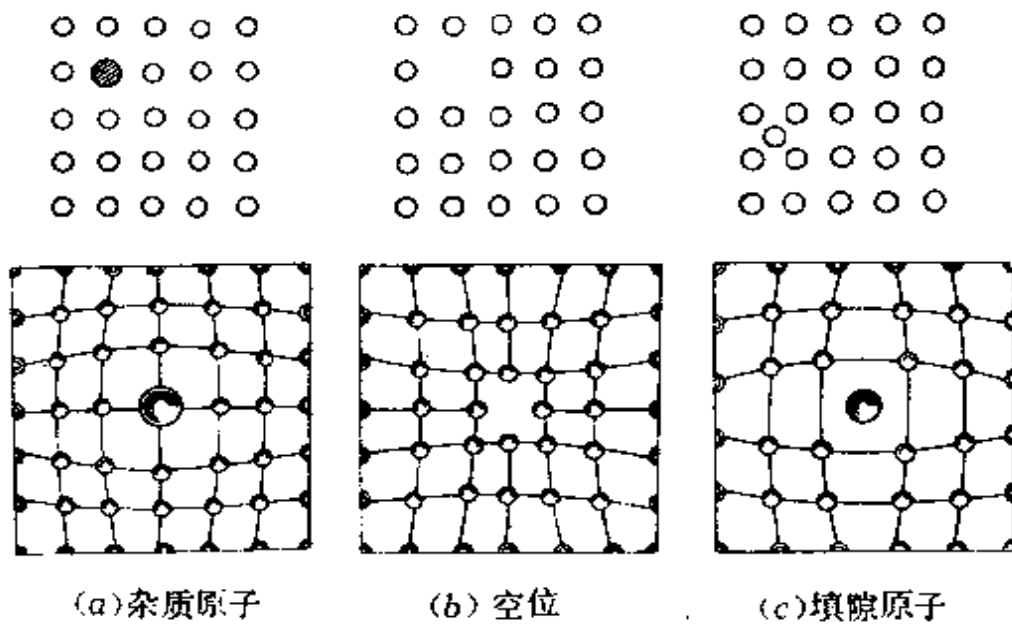


图 5-1.17 点缺陷之类型及引起的畸变

定形式的体缺陷。

在实际晶体中缺陷和畸变存在的部位，由于正常的点阵结构受到了一定程度的破坏或搅乱，其能量增高、稳定性降低，对晶体的一系列物理和化学性质都将产生这样或那样的影响。如对力学性质的影响：由于结构缺陷的存在，使得晶体的机械强度大大地降低。例如由于

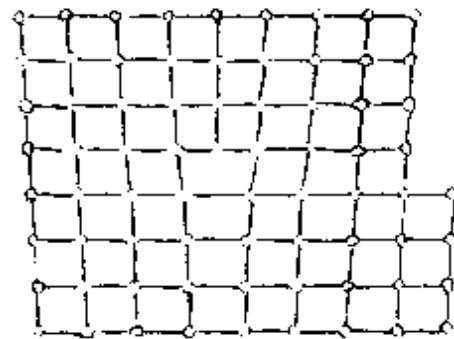


图 5-1.18 晶体中的线缺陷

NaCl的实际晶体具有镶嵌结构式的缺陷，使其拉力强度与其理想晶体按照点阵能计算所得拉力强度数值 ($\approx 2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) 相比，减低约为计算值的百分之一。另外，微量杂质存在于晶格中的缺陷，也能致使晶体的强度发生巨大的变化，并能对不同晶体的韧性、脆性等性质产生显著的影响（大约0.1%的杂质就可以从根本上改变晶体的性质）。再如对电学性质的影响：由于晶格

中空位缺陷的存在，对不同晶体的电导率产生各异的影响。因在电场的作用下，离子会通过空位而移动，从而增高了离子晶体的电导率；但对电子导电的金属晶体而言，则因其内部缺陷浓度的增加而导致了电阻率的增高。杂质对于晶体，特别是对半导体材料电学性质的影响是十分显著的。如10亿个正常粒子中有6个杂质粒子存在就足以使半导体的电学性质发生显著的变化。这主要是由于杂质元素的引入改变了半导体的能带结构。因此许多半导体原料（如硅、锗等）在制成器件前都要“掺杂”，控制掺杂元素的种类和浓度，即可得到不同类型的、电阻率范围各异的半导体材料。此外如光学性质、催化性能等，也都会因晶体缺陷的存在而发生相应的影响，晶体的颜色、磷光和荧光物质等发光材料的发光效率的改善与晶体缺陷问题密切相关；对固相催化剂性能的研究，主要是研究表面状态及吸附等问题，而晶体的表面，广义地说，可以认为就是点阵结构的缺陷。事实上催化剂表面的晶格畸变、空位缺陷等往往就成为催化反应发生的活性中心。又如钇钡铜氧（ $YBaCuO$ ）陶瓷材料的超导性能，也是由其特殊缺位结构所决定的。

§ 5-2 晶体的对称性

晶体的对称性有宏观对称性与微观对称性之分。前者指晶体的外形对称性，后者指晶体微观结构的对称性。

1. 晶体的宏观对称性

(1) 晶体的宏观对称元素 晶体的宏观对称性与有限分子的对称性一样也是点对称，具有点群的性质。如图5-2.1中晶体(a)有一个三次轴和三个包含三次轴的对称面，这四个对称元素至少通过一个共同点，显然这个晶体属于 C_{3v} 群。

由于习惯的原因，在讨论晶体对称性时，所用的对称元素和

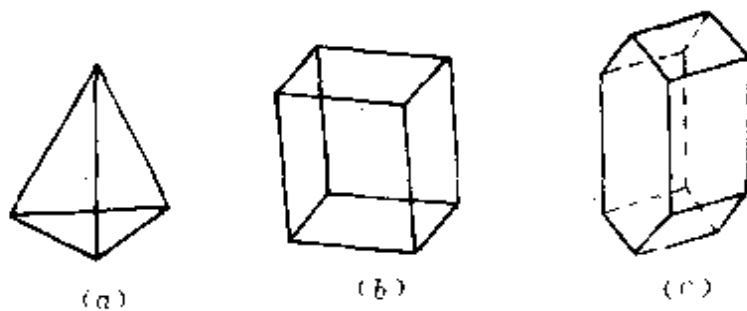


图 5-2.1 几种晶体的外形

对称操作的符号和名称与讨论分子对称性时不完全相同（见表5-2, 1）。

表 5-2.1 描述分子对称性与晶体宏观对称性所常用的对称元素及与其相应的对称操作对照表

| 分子对称性 | | 晶体宏观对称性 | |
|--------------|-------------------|--------------|-------------------|
| 对称元素及其符号 | 对称操作及其符号 | 对称元素及其符号 | 对称操作及其符号 |
| 对称轴 C_n | 旋转 \hat{C}_n | 旋转轴 n | 旋转 $L(\alpha)$ |
| 对称面 σ | 反映 $\hat{\sigma}$ | 反映面或镜面 m | 反映 M |
| 对称中心 i | 反演 \hat{i} | 对称中心 i | 倒反 I |
| 象转轴 S_n | 旋转反映 \hat{S}_n | — | — |
| — | — | 反轴 \bar{n} | 旋转倒反 $L(\alpha)I$ |

注意晶体学中常选用反轴(\bar{n})而较少选用象转轴(S_n)，实际上这两种对称元素所对应的对称操作分别是旋转反映和旋转倒反，同属于复合对称操作，而且都是由旋转与另一相连的操作组合而成的。因而在描述对称性时，可以在它们二者中间任选其一。现在我们来简单补述一下本节将用到的反轴等的概念及有关问题。

反轴是一根特定的直线与该线中心的一个点组合而成的对称元素，与此元素相应的对称操作进行时，先绕（轴）线旋转一定角度（ α ），而后再通过线上（中心）点进行倒反（或先倒反再旋

转),即能产生等价图形。这种连续操作的符号,记为“ $L(\alpha)I$ ”,也就是旋转“ $L(\alpha)$ ”与倒反“ I ”两符号的联写。这里 α 为基转角,当 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ 时,基本对称操作为 $L\left(\frac{2\pi}{n}\right)I$,这时对称元素的符号记为“ \bar{n} ”,称为“ n 重反轴”。例如正四面体结构图象中即有 $\bar{4}$ 存在。甲烷是具有正四面体结构的分子,第二章中曾指出 CH_4 分子中存在 S_4 ,在此情况下, $\bar{4}$ 与 S_4 是相通的(如图5-2.2所示)。

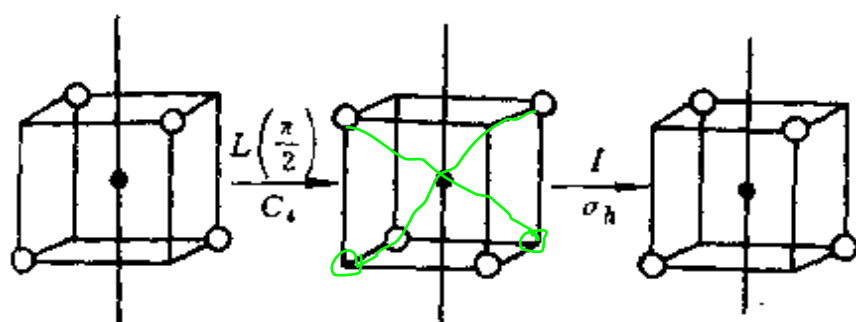


图 5-2.2 甲烷分子的四重反轴($\bar{4}$)与 S_4

在上述各对称操作中,只有旋转[$L(\alpha)$ 或 \hat{C}_n]属于实操作,其特点是这类操作能通过具体操作来直接产生等价图形,也就是说通过具体旋转操作,能使完全等价的图形直接重合;其余几种对称操作则都属于虚操作,其特点是这类操作只能在想象中产生等价图形,也就是说凡包含反映(M 或 $\hat{\sigma}$)或倒反(I 或 \hat{i})的对称操作(简单的和复合的),只能使镜影中的图象(如左右手)重合。

晶体的宏观对称性与有限分子的对称性最本质的区别是晶体的点阵结构使晶体的宏观对称性受到了限制。这种限制有两方面的含义:

① 在晶体的空间点阵结构中,任何对称轴(包括旋转轴、反轴以及后面将要介绍的螺旋轴)都必与一组直线点阵平行,除

一重轴外，任何对称轴还必与一组平面点阵垂直；任何对称面（包括镜面及将要介绍的滑移面）都必与一组平面点阵平行，而与一组直线点阵垂直。

② “晶体中对称轴（包括旋转轴、反轴和螺旋轴）的轴次 n 并不是可以有任意多重，而是仅限于 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ”。这一原理称为“晶体的对称性定律”，可通过以下对旋转轴轴次的推引作出证明。

设晶体中有一旋转轴 n 通过某阵点 O ，根据前一条原理必有一组平面点阵与 n 垂直，而在其中必可找出与 n 垂直的、属于平移群的素向量 \underline{a} 。如图 5-2.3 所示，将 \underline{a} 作用于 O 得 A 点，将

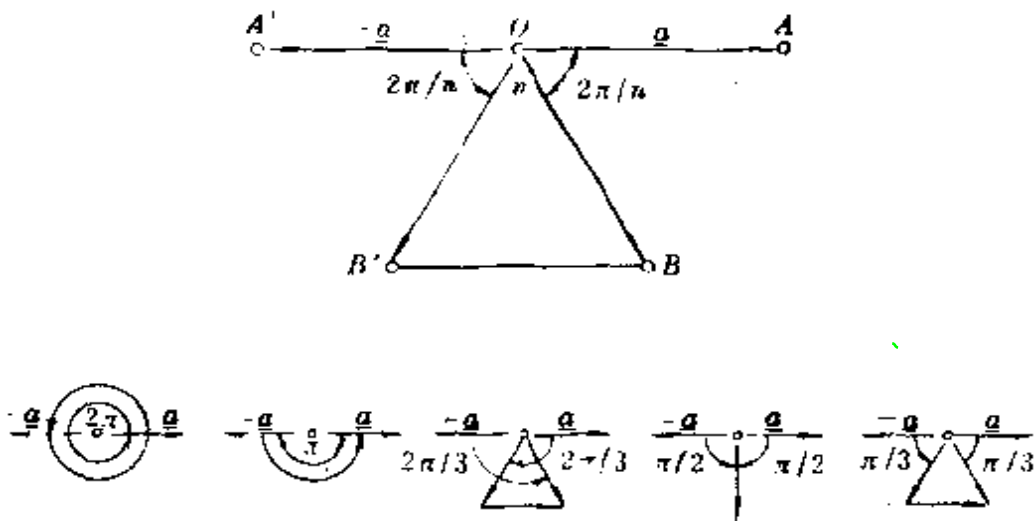


图 5-2.3 晶体结构中旋转轴轴次的推引

\underline{a} （当然也属于平移群）作用于 O 得 A' 点。若以 $\frac{2\pi}{n}$ 表示 n 的基转角 (α)，则 $L\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ 及 $L\left(-\frac{2\pi}{n}\right)$ 必能使点阵复原，这样就必可得到阵点 B 及 B' 并可得出向量 $\overrightarrow{BB'}$ 。由于向量 \overrightarrow{OB} 及 $\overrightarrow{OB'}$ 是 \underline{a} 及 $-\underline{a}$ 绕 n 旋转后得到的，属于平移群；而向量 $\overrightarrow{BB'}$ 为 \overrightarrow{OB} 与 $\overrightarrow{OB'}$ 之差，也属于平移群，其素向量也应为 \underline{a} 。由图中

可以看出 $\overrightarrow{BB'}$ 必平行于 $\overrightarrow{AA'}$ ，则下式成立

$$\overrightarrow{BB'} = m \underline{a}$$

式中 m 为整数。由图中几何关系可得

$$|BB'| = 2|OB| \cos \frac{2\pi}{n}$$

即
$$ma = 2a \cos \frac{2\pi}{n}$$

或
$$\frac{m}{2} = \cos \frac{2\pi}{n}$$

因 $\left| \cos \frac{2\pi}{n} \right| \leq 1$ 即 $\left| \frac{m}{2} \right| \leq 1$ 或 $|m| \leq 2$

故有 $m = 0, \pm 1, \pm 2$

分别解 $2 \cos \frac{2\pi}{n} = 0, \pm 1, \pm 2$, 将相应各值列入表 5-4.1。

表 5-2.2 晶体结构中对称轴可能轴次的各相应取值

| m | $\cos \frac{2\pi}{n}$ | $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ | n |
|-----|-----------------------|-----------------------------------|-----|
| -2 | -1 | $1\pi = \frac{2\pi}{2}$ | 2 |
| -1 | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}\pi = \frac{2\pi}{3}$ | 3 |
| 0 | 0 | $\frac{1}{2}\pi = \frac{2\pi}{4}$ | 4 |
| +1 | $+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}\pi = \frac{2\pi}{6}$ | 6 |
| +2 | +1 | $2\pi = \frac{2\pi}{1}$ | 1 |

至此，即已证明 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 。

同样也可证明反轴的轴次也只有这五种。其中唯 $\bar{4}$ 是独立存在的（见表5-2.3附注）。

综上所述可得结论：在晶体结构中，任何对称轴或轴性对称元素的轴次只有一重、二重、三重、四重和六重等五种，而不可能存在五重和七重及更高的其它轴次。这就是所谓的“晶体对称性定律”。晶体即以此点在对称性问题上区别于有限分子，例如二环戊二烯基铁（二茂铁）分子中就存在五重对称轴。真正的晶体不会有五重对称性，因为五重对称会破坏点阵的平移对称性。这

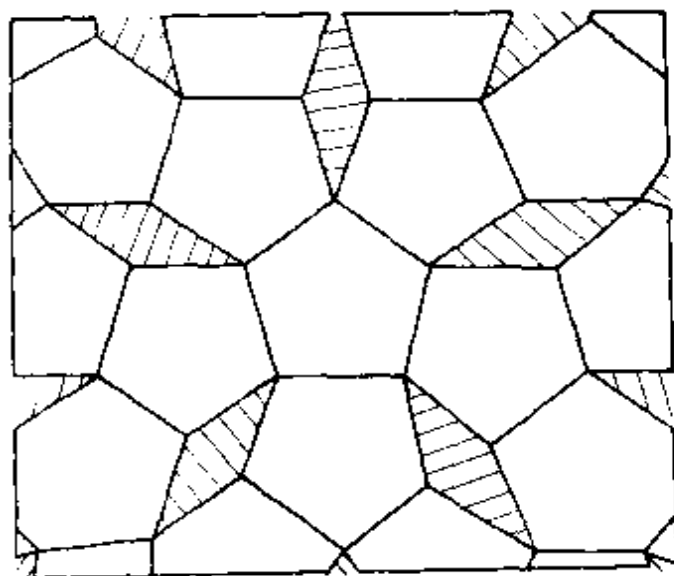


图5-2.4 五边形不能充满所有二维空间

种结果的直接图象的一个简单易懂的例子是，正五边形（或 $n \geq 7$ 的正多边形）不能并置铺满二维平面而不留任何空隙（如图5-2.4）。因此，以正五边形为基础的二维点阵是不可能存在的。

上述结论，一般地讲对三维空间也是完全正确的。不过，值得注意的是，近年来，在三维空间运用铺瓷砖理论搭出了有五重对

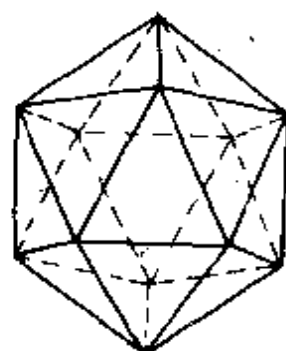


图 5-2.5 五重对称的二十面体

称的二十面体(icosahedron)。与此同时,实验上也证明了有显示五重对称的准周期性的二十面体的存在。1984年11月美国国家标准局(NBS)的一个研究小组,报道了他们在急冷Al-Mn合金中发现的一种所谓“二十面体相”(如图5-2.5所示),显示五重对称的准周期性。NBS小组认为,这种二十面体结构是由取向相同、分布无规则的二十面体构成,这是一种介于晶体(取向及平移均长程有序)和玻璃体(取向及平移均长程无序)之间的一种新状态。称其为准晶态(quasi-crystalline)。就在当时,中国物理学家(中国科学院金属研究所原子象课题组)在五重对称性的实验工作方面,也取得一定的成果。这一发现引起了科学界的极大关注,人们认为准晶态的研究除了会产生一系列具有奇异物理性能和机械性能的新材料外,还可能在凝聚态物理界产生一些新思想、新概念和新的理论。

总结上述讨论可知,由于点阵结构的制约,晶体中实际可能存在的独立的宏观对称元素仅有限的八种,现汇总于表5-2.3。

(2) 宏观对称元素的组合和32个点群 晶体中可以只存在一个宏观对称元素,也可能有两个以上元素按一定方式组合起来而共同存在。当两个对称元素组合时,必将产生出第三个对称元素。对于宏观对称元素而言,进行组合时必须严格遵从两个条件的限制:第一,晶体的多面体外形是一种有限图形,因而各对称元素组合时必须通过一个公共点,否则将会产生出无限多个对称元素来,这是与有限外形相互矛盾的;第二,晶体具有周期性的点阵结构,任何对称元素组合的结果,都不允许产生与点阵结构不相容的对称元素(如5、7、...等)。只有不违背这两个限制条件的对称元素组合,才是合理的、可以容许的组合。

晶体的宏观对称元素组合时,一般的程序是先进行对称轴与对称轴的组组;在此基础上扩大为对称轴与对称面的组组;最后再扩大为对称轴、对称面与对称中心的组组。每一步的组组都必

表 5-2.3 晶体中的宏观对称元素

| 对称元素 | 国际记号 | 对称操作 | 等同元素或组合成分 |
|----------|-----------------|---------------------|---|
| 对称中心 | i | 倒反 I | $\overline{1}$ |
| 反映面(或镜面) | m | 反映 M | $\overline{2}$ |
| 一重旋转轴 | $\underline{1}$ | 旋转 $L(0^\circ)$ | |
| 二重旋转轴 | $\underline{2}$ | 旋转 $L(180^\circ)$ | |
| 三重旋转轴 | $\underline{3}$ | 旋转 $L(120^\circ)$ | $\underline{3} + i = \overline{3}$ $\underline{3} + m = \overline{6}$ |
| 四重旋转轴 | $\underline{4}$ | 旋转 $L(90^\circ)$ | |
| 六重旋转轴 | $\underline{6}$ | 旋转 $L(60^\circ)$ | |
| 四重反轴 | $\overline{4}$ | 旋转倒反 $L(90^\circ)I$ | |

附注：因 $\overline{1} = i$ 、 $\overline{2} = m$ 、 $\overline{3} = \underline{3} + i$ 、 $\overline{6} = \underline{3} + m$ ，故均未单独列入表中；只有 $\overline{4}$ 是独立存在的，不能用其它对称元素组合的方式代替，故单独列入。

有其一定的规律性，或可称为“对称元素组合原理”。(关于这三条原理的具体内容和证明方法，这里不作一一细述。)

由表5-2.3可以看出，晶体的独立的宏观对称元素仅有八种。在某一晶体中可能有一种或几种对称元素的组合，按照组合程序及其规律进行合理组合，不遗漏也不重复，可得到的对称元素系共32种，即32个点群。

尽管自然界中晶体的外形是多种多样变幻无穷的，而就其对称性来看却不超出32种宏观对称类型。由此可见晶体结构有其高度的规则性。表5-2.4中列出了32个点群包含的对称元素、一般常用的熊夫里斯记号和通用的国际记号。熊夫里斯记号在分子的对称性(见第二章)中已予介绍。点群的国际符号是按照一定的顺序排列的数字和字母，这种排列的先后顺序叫“位序”，大多记

三位，也有二位或一位的。“位序”在不同晶系中代表不同方向，但都与正当晶胞的 a 、 b 、 c 三个向量形成确定的关系，其具体规定见表5-2.6。“位序”上的数字或字母则表示与这个方向有关

表 5-2.4 7个晶系的划分和32晶体学点群

| 对称性的高低 | 晶系 | 特征对称元素 | 晶胞类型 | 点群 | | | 对称元素 ^① | |
|--------|----|--------------------------------------|---|---|----------|---------------------------|--|--|
| | | | | 序号 | 熊夫里斯记号 | 国际记号 | | |
| 低 | 三斜 | 无 | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | 1 | C_1 | 1 | — | |
| | | | | 2 | C_2 | $\bar{1}$ | i | |
| | 单斜 | $\underline{2}$ 或 m | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | 3 | C_2 | 2 | $\underline{2}$ | |
| | | | | 4 | C_s | m | m | |
| | | | | 5 | C_{2h} | $\frac{2}{m}$ | $\underline{2}, m, i$ | |
| | 正交 | 三个互相垂直的 m 或三个互相垂直的 $\underline{2}$ | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 6 | D_2 | $2\ 2\ 2$ | $3\ \underline{2}$ | |
| | | | | 7 | C_{2v} | $m\ m\ 2$ | $\underline{2}, 2\ m$ | |
| | | | | 8 | D_{2h} | $\frac{2\ 2\ 2}{m\ m\ m}$ | $3\ \underline{2}, 3\ m, i$ | |
| 中 | 四方 | $\underline{4}$ | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 9 | C_4 | 4 | $\underline{4}$ | |
| | | | | 10 | S_4 | $\bar{4}$ | $\bar{4}$ | |
| | | | | 11 | C_{4h} | $\frac{4}{m}$ | $\underline{4}, m, i$ | |
| | | | | 12 | D_4 | $4\ 2\ 2$ | $\underline{4}, 4\ \underline{2}$ | |
| | | | | 13 | C_{4v} | $4\ m\ m$ | $\underline{4}, 4\ m$ | |
| | | | | 14 | D_{2d} | $\bar{4}\ 2\ m$ | $\bar{4}, 2\ \underline{2}, 2\ m$ | |
| | 15 | D_{4h} | $\frac{4\ 2\ 2}{m\ m\ m}$ | $\underline{4}, 4\ \underline{2}, 6\ m, i$ | | | | |
| | 三方 | $\underline{3}$ | 菱面体晶胞 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$ | 16 | C_3 | 3 | $\underline{3}$ | |
| | | | | 17 | C_{3i} | $\bar{3}$ | $\bar{3}, i$ | |
| | | | | 18 | D_3 | $3\ 2$ | $\underline{3}, 3\ \underline{2}$ | |
| | | | | 19 | C_{3v} | $3\ m$ | $\underline{3}, 3\ m$ | |
| | | | | 20 | D_{3d} | $\bar{3}\ \frac{2}{m}$ | $\underline{3}, 3\ \underline{2}, 3\ m, i$ | |
| | 方 | 立方 | $\underline{3}$ | 六方晶胞 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | 20 | D_{3d} | $\bar{3}\ \frac{2}{m}$ | $\underline{3}, 3\ \underline{2}, 3\ m, i$ |

续表

| 对称性的 高低 | 晶系 | 特征对称元素 | 晶胞类型 | 点群 | | | 对称元素 |
|------------|----|--------------------------------|---|----|----------|---|---|
| | | | | 序号 | 熊夫里斯记号 | 国际记号 | |
| 方 | 六 | $\bar{6}$ | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | 21 | C_6 | 6 | $\bar{6}$ |
| | | | | 22 | C_{3h} | $\bar{6}$ | $\bar{6} (3, m)$ |
| | | | | 23 | C_{6h} | $\frac{6}{m}$ | $\bar{6}, m, i$ |
| | | | | 24 | D_6 | 6 2 2 | $\bar{6}, 6 \underline{2}$ |
| | | | | 25 | C_{6v} | 6 m m | $\bar{6}, 6 m$ |
| | | | | 26 | D_{3h} | $\bar{6} m 2$ | $\bar{6} (3, m), 3 \underline{2}, 4 m$ |
| | | | | 27 | D_{6h} | $\frac{6 \underline{2} \underline{2}}{m m m}$ | $\bar{6}, 6 \underline{2}, 7 m, i$ |
| 高 | 立方 | $4 \underline{3}$ 存在立方体的体对角线方向 | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | 28 | T | 2 3 | $4 \underline{3}, 3 \underline{2}$ |
| | | | | 29 | T_h | $\frac{2}{m} \bar{3}$ | $4 \underline{3}, 3 \underline{2}, 3 m, i$ |
| | | | | 30 | O | 4 3 2 | $4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6 \underline{2}$ |
| | | | | 31 | T_d | $\bar{4} 3 m$ | $4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6 m$ |
| | | | | 32 | O_h | $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$ | $4 \underline{3}, 3 \underline{4}, 6 \underline{2}, 8 m, i$ |

① 对称元素符号前的数字代表对称元素的数目，未注数字的表示为1。

系的对称元素。在某一方向出现的旋转轴和反轴是指与这一方向平行的，而在某一方向出现的反映面则是与这一方向垂直的。如在某一方向同时出现旋转轴或反轴和反映面时，可用分数的形式表示，即将 n 或 \bar{n} 记在分子的位置，而将 m 记在分母的位置上。

表述点群时，一般将两种符号同时标出，以互相补充理解，熊夫里斯符号在前，国际符号在后。例如，表示立方晶胞所属的点群及其对称性则用

$$O_h - \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$$

对照“位序”(表 5-2.5) 分析国际符号，可知在这种晶胞中，在

表 5-2.5 国际记号中位序相应的方向

| 晶系 | 国际记号中位序相应的方向 | 选择晶轴的方法 |
|----|---|--|
| 立方 | \underline{a} , $\underline{a+b+c}$, $\underline{a+b}$ | $4 \ 3 // 4$ 条体对角线, 立方体的三边即为 a 、 b 、 c |
| 六方 | \underline{c} , \underline{a} , $\underline{2a+b}$ | $c // 6$, $a, b // 2$, 或 $\perp m$ |
| 四方 | \underline{c} , \underline{a} , $\underline{a+b}$ | $c // 4$, $a, b // 2$, 或 $\perp m$ |
| 三方 | \underline{c} , \underline{a} | $c // 3$, $a, b // 2$, 或 $\perp m$ |
| 正交 | \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} | $a, b, c // 2$ 或 $\perp m$ |
| 单斜 | \underline{b} | $b // 2$ 或 $\perp m$, $a, c \perp b$ 轴的晶棱 |
| 三斜 | \underline{a} | a, b, c 选三个不共面的晶棱 |

与 \underline{a} 平行的方向上有 4 , 与 \underline{a} 垂直的方向有镜面 m , 在与 $\underline{a+b+c}$ (体对角线) 平行的方向有 3 , 在与 $\underline{a+b}$ (面对角线) 平行的方向有 2 , 与面对角线垂直的方向还有镜面 m 。

值得注意的是晶体的宏观对称性和组成该晶体的分子对称性是两个不同层次的对称性问题, 两者不一定必须一致。例如晶态苯的正交结构 (见图 5-6.5) 为 D_{2h} 群, 而苯分子的正六边形结构则为 D_{6h} 群, 两者显然不同。

(3) 特征对称元素与 7 个晶系 在 32 晶体学点群中, 可以发现某几个点群均含有一种相同的对称元素 (一般指尽可能高次的对称轴), 如 T 、 T_h 、 T_d 、 O 和 O_h 五个点群都有 4 个 3 , 而 C_{2v} 、 D_2 和 D_{2h} 三个点群又都有 2 , 这样的对称元素称做特征对称元素。根据特征对称元素及数目的不同, 可将 32 点群分为 7 类, 正好对应于 7 类不同形状的晶胞, 亦即 7 个晶系, 见表 5-2.4 和图 5-2.6, 这也就是说, 对于晶体结构, 根据晶胞类型的不同, 即与其相对应的平行六面体形状的差异, 可以把 32 个点群划分为七

个晶系。由于晶胞或空间点阵的小平行六面体都是不可能直接观察到的内部结构，而特征对称元素却是晶体微观结构中的平行六面体晶胞的类型在整个晶体外形上的反映，是能够直接观察的宏观对称元素。所以，可在晶体的宏观对称元素中找出相应的特征对称元素，作为实际划分晶体的依据。分析表 5-2.4 可以发现，在每个晶系包含的几个点群中，含有对称中心 i 的那个点群，其对称性在该晶系中是最高的，可为这个晶系的代表。

七个晶系按照对称性的高低又可归并为三个晶族。即：高级晶族，指立方晶系；中级晶族，包括六方、四方和三方三个晶系；低级晶族，包括正交、单斜和三斜三个晶系。这里所谓“对称性的高低”，实际上就是指晶胞的“规则性的强弱”。例如立方晶系的正当晶胞是立方体，其三边等长并互相垂直。这样的晶胞，规则性最强；反映在晶体外形上，宏观对称性最高，有四个不同方向的重旋转轴。我们把二重以上的对称轴叫做高次轴；具有不止一个高次轴的晶体，属于高级晶族（或高级晶系），具体说来它就是属于立方晶系的。又如六方、四方、三方晶系，有一个共同特点，就是它们都有（而且也只有）一个高次轴（分别是 $\bar{6}$ 或 $\bar{6}$ ， $\bar{4}$ 或 $\bar{4}$ ， $\bar{3}$ 或 $\bar{3}$ ）。它们的规则性较弱，对称性较低于立方晶系，属于中级晶族（或统称为中级晶系）。至于另外三个晶系，不具有高次轴，对称性又低于中级晶系，统称为低级晶系（或合并入同一个低级晶族）。

明确了晶体对称性与晶胞规则性的关系，我们就可以根据晶体宏观外形的特征对称元素来判定晶体属于何种晶系，即按表 5-2.5 中由上至下的顺序，先找寻有无四个 $\bar{3}$ ，判断是否属于立方晶系；而后再考虑是否属于六方、四方等晶系，依次类推进行之。

(4) 十四种空间点阵 按正当格子的要求，空间正当格子只有七种形状（对应于七个晶系）十四种型式。图 5-2.6 中绘出了十四种空间点阵型式的具体形状。由于这些型式是由布拉维（A.

Bravais) 在1885年推引得出的, 故也称为“布拉维空间格子”。

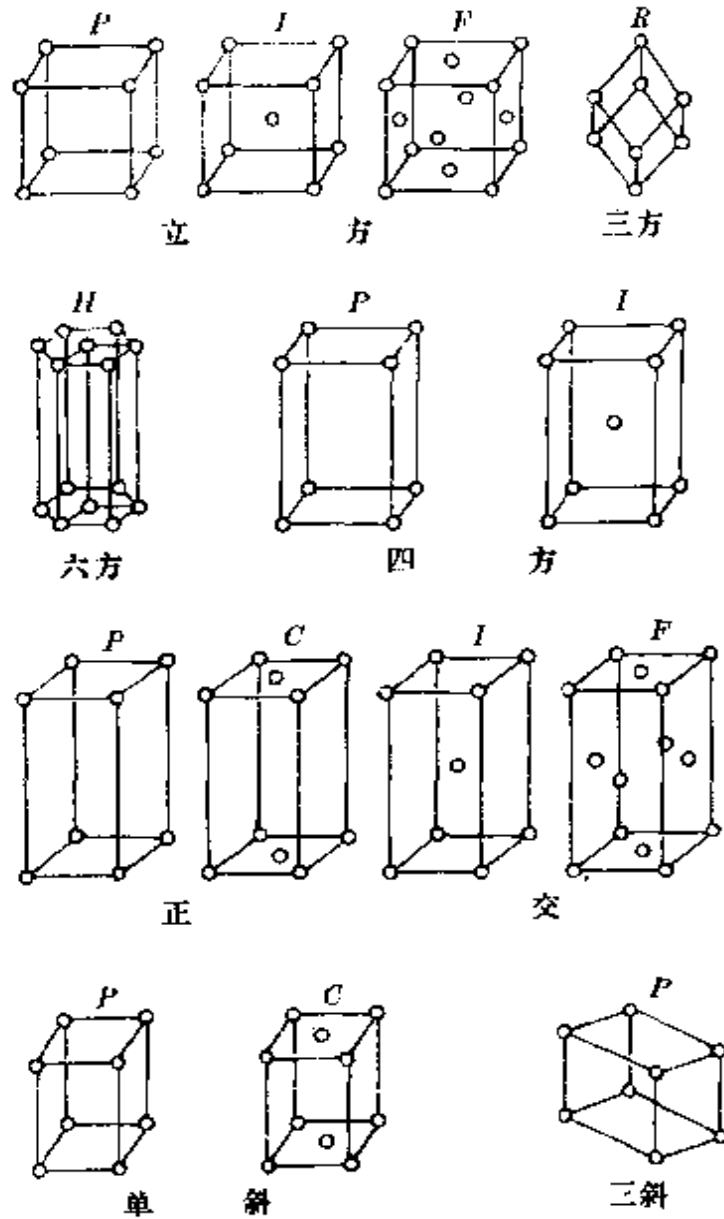


图 5-2.6 十四种空间点阵型式

立方晶系有简单点阵 P 、体心点阵 I 、面心点阵 F 三种型式, 立方底心 C 是不存在的, 因为它不存在立方晶系的特征对称元素 4 个 3; 四方晶系只有 P 、 I 两种点阵型式, 因为四方面心可由四方体心代替 (图5-2.7), 四方底心可用四方简单点阵来代替; 正交晶系四种型式 P 、 I 、 F 、 C (或侧心 A 或 B) 都有; 单斜晶系有 P 、 C 两种型式; 三方、六方、三方都只有素格子, 它们

的点阵型式可分别用记号 R 、 H 、 P 来标记。

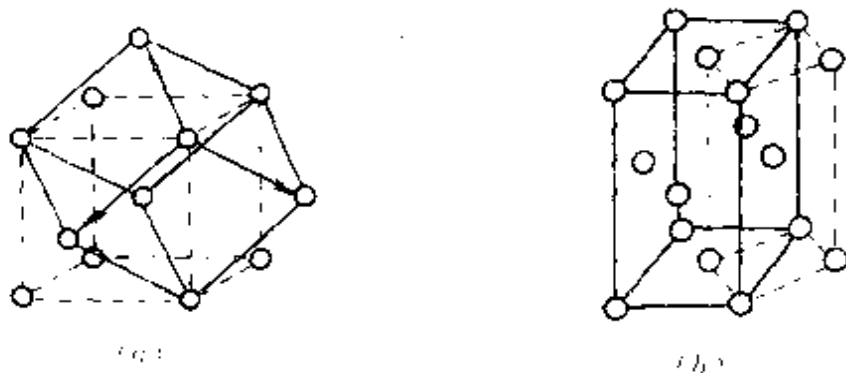


图 5-2.7 (a) 立方体心复单位和菱面体素单位
(b) 四方面心复单位和四方体心复单位

2. 晶体的微观对称性

(1) 晶体的微观对称元素 晶体的微观对称性就是晶体内部点阵结构的对称性。一方面，由于晶体外型的对称性是其内部点阵结构（微观）对称性的宏观表现，所以晶体所有的宏观对称元素（见表5-2.3）也应该是晶体的微观对称元素。另一方面，与有限的晶体外形不同，空间点阵是无限图形，存在平移这样的空间对称操作，因此，晶体微观上还存在与空间对称操作相应的一些对称元素。这类对称元素是有限大小的图形中不可能有的。所以，晶体的点阵结构使晶体的微观对称性在宏观对称元素的基础上还增加了下述三种类型。（为了叙述方便，我们将组成晶体微观结构对称图形的诸相等部分——基本重复单位，用一组点代表。）

① 点阵(t)——平移操作(T): 点阵是晶体微观结构中最基本、最普遍的对称元素，这一对称性质，反映出了晶体结构的根本特征——周期性。与点阵相应的对称操作是平移(T)。

② 螺旋轴(n_i)——螺旋旋转操作: 是由旋转与平移组成的一种复合对称操作。操作进行时，先绕轴旋转 $L\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ ，而后再

沿轴向平移 $T\left(\frac{i}{n}a\right)$ (其中 $n=1, 2, 3, 4, 6, i=1, 2, \dots, n$)，当

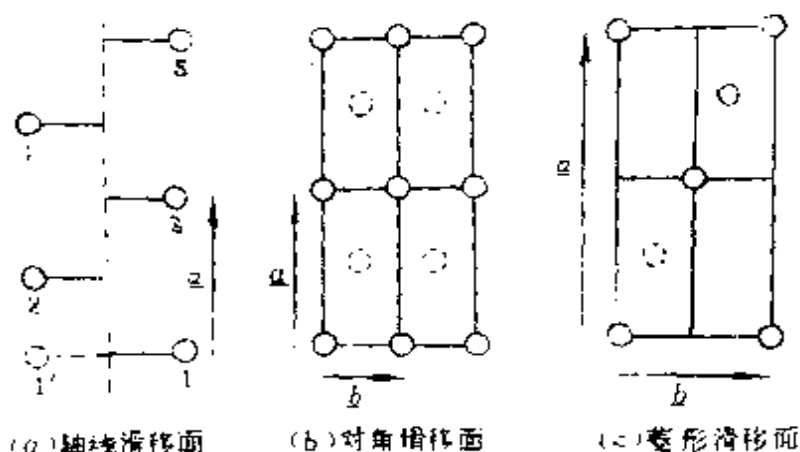


图 5-2.9 滑移面

$$\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b \left(\text{或} \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, \text{或} \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, \text{或} \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c \right);$$

菱形滑移面 d (又称金刚石滑移面): 在图5-2.9(c)中 d 也在纸面上, \odot 和 \ominus 意义同上, 对应的操作是反映后再平移 $\frac{1}{4}a \pm \frac{1}{4}b$

$$\cdot \left(\text{或} \frac{1}{4}a \pm \frac{1}{4}c, \text{或} \frac{1}{4}b \pm \frac{1}{4}c \right)。$$

上述滑移操作也可以先平移再反映。

晶体中宏观观察到的镜面与微观领域的滑移面也存在对应平行的关系。

如 NaCl 晶体中 (见图5-4.1) 除存在镜面 m 以外, 也存在滑移面 a 、 b 、 c 等 (如图5-2.10所示); 金刚石晶胞中 (见图5-5.2) 在周期 a 的 $\frac{1}{8}$ (或 $\frac{3}{8}$ 、 $\frac{5}{8}$ 、 $\frac{7}{8}$) 处有滑移面 d , 故将 d 也叫金刚石滑移面。

总结晶体中的各种对称元素和对称操作, 除了点阵 (t) 与平移操作 (T)、对称中心 (i) 与倒反操作 (I) 外, 其余均可分为轴性对称元素 (包括旋转轴、反轴及螺旋轴) 和面性对称元素 (包括对称面和滑移面) 两大类型, 其对应的国际记号及表示符号等汇总于表5-2.6(a)和表5-2.6(b)。

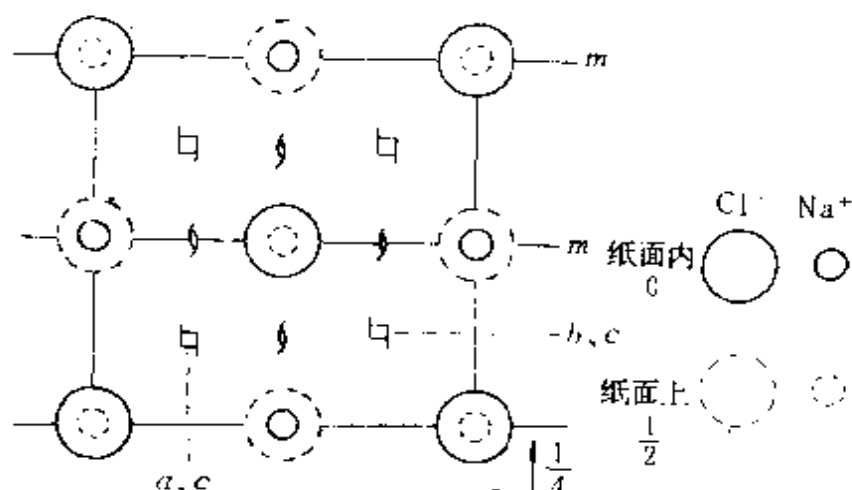


图 5-2.10 NaCl 晶胞中的 4_2 轴和 a 、 b 、 c 滑移面

表 5-2.6(a) 晶体中存在的对称面

| 名称 | 国际记号 | 滑 移 量 |
|--------|------|--|
| 镜 面 | m | |
| 轴滑移面 | a | $\frac{1}{2}a$ |
| | b | $\frac{1}{2}b$ |
| | c | $\frac{1}{2}c$ |
| 对角滑移面 | n | $\frac{1}{2}(a+b)$, 或 $\frac{1}{2}(a+c)$, 或 $\frac{1}{2}(b+c)$, 或 $\frac{1}{2}(a+b+c)$ |
| 金刚石滑移面 | d | $\frac{1}{4}(a \pm b)$ 或 $\frac{1}{4}(b \pm c)$ 或 $\frac{1}{4}(a \pm c)$ |

(2) 晶体的微观对称类型与230个空间群 如前所述,晶体的微观对称性是晶体点阵结构的对称性,它与宏观对称性的根本差别是在宏观对称操作的基础上增加了点阵结构特有的平移操作,从而使晶体的微观对称性不再具有点对称性质。如果在表示晶体宏观对称性的32点群中增加平移操作,则点对称性便失去使其不

表 5-2.6(b) 晶体中存在的对称轴

| 名称 | 国际记号 | 符号 | 滑移量 ^① 及附注 | 名称 | 国际记号 | 符号 | 滑移量 ^① 及附注 |
|-------|----------------|----|----------------------|-------|----------------|----|----------------------|
| 一重旋转轴 | 1 | — | | 四重螺旋轴 | 4 ₁ | | $\frac{1}{4}c$ |
| 一重反轴 | $\bar{1}$ | | 即对称中心 | 四重反轴 | 4 ₂ | | $\frac{2}{4}c$ |
| 二重旋转轴 | 2 | | | 六重旋转轴 | 6 | | $\frac{3}{4}c$ |
| 二重反轴 | $\bar{2}$ | | 即镜面 | 六重反轴 | $\bar{6}$ | | 即 $3 + \bar{2}$ |
| 二重螺旋轴 | 2 ₁ | | $\frac{1}{2}c$ | 六重螺旋轴 | 6 ₁ | | $\frac{1}{6}c$ |
| 三重旋转轴 | 3 | | | 六重螺旋轴 | 6 ₂ | | $\frac{2}{6}c$ |
| 三重反轴 | $\bar{3}$ | | 即 $3 + i$ | 六重螺旋轴 | 6 ₃ | | $\frac{3}{6}c$ |
| 三重螺旋轴 | 3 ₁ | | $\frac{1}{3}c$ | 六重螺旋轴 | 6 ₄ | | $\frac{4}{6}c$ |
| | 3 ₂ | | $\frac{2}{3}c$ | 六重螺旋轴 | 6 ₅ | | $\frac{5}{6}c$ |
| 四重旋转轴 | 4 | | | | | | |
| 四重反轴 | $\bar{4}$ | | | | | | |

① 用移量指平行于轴的方向，这里对称轴平行于 c 轴而言。

再是点群，而成为空间群；同时，平移操作的加入可能使点群中的一个旋转轴变为好几个轴性对称元素，镜面亦然。这种群元素的增加必然引起群的数目的增加。正是这个原因，在将晶体的微观对称元素进行组合时，不同的组合情况不要遗漏，也不要重复，可得到 230 种不同的微观对称元素系列，与这些微观对称元素系列对应的 230 个空间群（表 5-2.7）也就是晶体可能具有的微观对称类型（即可能有的空间点阵结构类型）。

表示空间群的国际符号与点群的国际符号相似，只是在序位

表 5-2.7 230 个空间群

| 晶系 | 圣利符号 | 国际符号 | | 晶系 | 圣利符号 | 国际符号 | | |
|------------|---------------|------------------|------------------|------------|--|--|--------------|--------------|
| | | 完全的 | 简略的 | | | 完全的 | 简略的 | |
| 三斜 | C_1 | $P1$ | $P1$ | 正 | C_{2v}^{12} | $Cmc2_1$ | Cmc | |
| | C_2 | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | | C_{2v}^{13} | $Ccc2$ | Ccc | |
| 单斜 | C_2^1 | Pm | Pm | | C_{2v}^{14} | $Amm2$ | Amm | |
| | C_2^2 | Pc | Pc | | C_{2v}^{15} | $Abm2$ | Abm | |
| | C_2^3 | Cm | Cm | | C_{2v}^{16} | $Ama2$ | Ama | |
| | C_2^4 | Cc | Cc | | C_{2v}^{17} | $Aba2$ | Aba | |
| | C_2^5 | $P2$ | $P2$ | | C_{2v}^{18} | $Fmm2$ | Fmm | |
| | C_2^6 | $P2_1$ | $P2_1$ | | C_{2v}^{19} | $Fdd2$ | Fdd | |
| | C_2^7 | $C2$ | $C2$ | | C_{2v}^{20} | $Imm2$ | Imm | |
| | 斜方 | C_{2v}^1 | $P\frac{2}{m}$ | | $P\frac{2}{m}$ | C_{2v}^{21} | $Ibc2$ | Iba |
| | | C_{2v}^2 | $P\frac{2_1}{m}$ | | $P\frac{2_1}{m}$ | C_{2v}^{22} | $Ima2$ | Ima |
| | | C_{2v}^3 | $C\frac{2}{m}$ | | $C\frac{2}{m}$ | 交 | D_2^1 | $P222$ |
| C_{2v}^4 | | $P\frac{2}{c}$ | $P\frac{2}{c}$ | | D_2^2 | | $P222_1$ | $P222_1$ |
| C_{2v}^5 | | $P\frac{2_1}{c}$ | $P\frac{2_1}{c}$ | | D_2^3 | | $P2_12_12$ | $P2_12_12$ |
| C_{2v}^6 | | $C\frac{2}{c}$ | $C\frac{2}{c}$ | | D_2^4 | | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| 正交 | C_{2h}^1 | $Pmm2$ | Pmm | | D_2^5 | | $C222_1$ | $C222_1$ |
| | C_{2h}^2 | $Pmc2_1$ | Pmc | | D_2^6 | | $C222$ | $C222$ |
| | C_{2h}^3 | $Pcc2$ | Pcc | | D_2^7 | $F222$ | $F222$ | |
| | C_{2h}^4 | $Pma2$ | Pma | | D_2^8 | $I222$ | $I222$ | |
| | C_{2h}^5 | $Pca2_1$ | Pca | | D_2^9 | $I2_12_12_1$ | $I2_12_12_1$ | |
| | C_{2h}^6 | $Pnc2$ | Pnc | 交 | D_{2h}^1 | $F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | $Pmmm$ | |
| | C_{2h}^7 | $Pmm2_1$ | Pmn | | D_{2h}^2 | $P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$ | $Pnnn$ | |
| | C_{2h}^8 | $Pba2$ | Pba | | D_{2h}^3 | $F\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | $Pccm$ | |
| | C_{2h}^9 | $Pna2_1$ | Pna | | D_{2h}^4 | $P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$ | $Pban$ | |
| | C_{2h}^{10} | $Pnn2$ | Pnn | | D_{2h}^5 | $F\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$ | $Pnma$ | |
| | C_{2h}^{11} | $C'mm2$ | $C'mm$ | D_{2h}^6 | $P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{a}$ | $Pnna$ | | |
| | | | | D_{2h}^7 | $P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$ | $Pnnc$ | | |

| 晶系 | 圣利符号 | 国际符号 | | 晶系 | 圣利符号 | 国际符号 | | |
|----|---------------|---|---|-------------|----------------|---|-------------------|-------------------|
| | | 完全的 | 简略的 | | | 完全的 | 简略的 | |
| 正 | D_{2h}^8 | $P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$ | <i>Pcca</i> | 正交 | D_{2h}^{27} | $I \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$ | <i>Ibca</i> | |
| | D_{2h}^9 | $P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{a} \frac{2_1}{m}$ | <i>Pbam</i> | | D_{2h}^{28} | $I \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ | <i>Imma</i> | |
| | D_{2h}^{10} | $P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{n}$ | <i>Pccn</i> | 四方 | S_4^1 | <i>P4</i> | $P\bar{4}$ | |
| | D_{2h}^{11} | $P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{m}$ | <i>Pbcm</i> | | S_4^2 | $\bar{I}4$ | $\bar{I}\bar{4}$ | |
| | D_{2h}^{12} | $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m}$ | <i>Pnmm</i> | | C_4^1 | <i>P4</i> | <i>P4</i> | |
| | D_{2h}^{13} | $P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{n}$ | <i>Pmmn</i> | | C_4^2 | $P4_1$ | $P4_1$ | |
| | D_{2h}^{14} | $P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{n}$ | <i>Pbcn</i> | | C_4^3 | $P4_2$ | $P4_2$ | |
| | D_{2h}^{15} | $P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$ | <i>Pbca</i> | | C_4^4 | $P4_3$ | $P4_3$ | |
| | D_{2h}^{16} | $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ | <i>Pnma</i> | | C_2^1 | <i>I4</i> | <i>I4</i> | |
| | D_{2h}^{17} | $C \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{m}$ | <i>Cmcm</i> | | C_2^2 | $I4_2$ | $I4_1$ | |
| | D_{2h}^{18} | $C \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$ | <i>Cmca</i> | | 立方 | C_{4h}^1 | $P \frac{4}{m}$ | $P \frac{4}{m}$ |
| | D_{2h}^{19} | $C \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m}$ | <i>Cmmm</i> | | | C_{4h}^2 | $P \frac{4_2}{m}$ | $P \frac{4_2}{m}$ |
| | D_{2h}^{20} | $C \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{m}$ | <i>Cccm</i> | | | C_{4h}^3 | $P \frac{4}{n}$ | $P \frac{4}{n}$ |
| | D_{2h}^{21} | $C \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ | <i>Cmma</i> | | | C_{4h}^4 | $P \frac{4_2}{n}$ | $P \frac{4_2}{n}$ |
| | D_{2h}^{22} | $C \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$ | <i>Ccca</i> | C_{4h}^5 | | $I \frac{4}{m}$ | $I \frac{4}{m}$ | |
| | D_{2h}^{23} | $F \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m}$ | <i>Fmmm</i> | C_{4h}^6 | | $I \frac{4_1}{a}$ | $I \frac{4_1}{a}$ | |
| | 交 | D_{2h}^{24} | $F \frac{2_1}{d} \frac{2_1}{d} \frac{2_1}{d}$ | <i>Fddd</i> | D_{2d}^1 | $P\bar{4}2m$ | $P\bar{4}2m$ | |
| | | D_{2h}^{25} | $I \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m}$ | <i>Immm</i> | D_{2d}^2 | $P\bar{4}2c$ | $P\bar{4}2c$ | |
| | | D_{2h}^{26} | $I \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{a} \frac{2_1}{m}$ | <i>Ibcm</i> | D_{2d}^3 | $P\bar{4}2_1m$ | $P\bar{4}2_1m$ | |
| | | | | D_{2d}^4 | $P\bar{4}2_1c$ | $P\bar{4}2_1c$ | | |
| | | | | D_{2d}^5 | $P\bar{4}m2$ | $P\bar{4}m2$ | | |

续表

| 晶系 | 圣富利希符号 | 国际符号 | | 晶系 | 圣富利希符号 | 国际符号 | |
|------------|---------------|--------------------------------------|------------------|----|---------------|--|------------------|
| | | 完全的 | 简略的 | | | 完全的 | 简略的 |
| 四方 | D_{2d}^{10} | $I\bar{4}c2$ | $\bar{4}c2$ | 四方 | D_{2h}^{15} | $P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{m}bm$ |
| | D_{2d}^{11} | $I\bar{4}2m$ | $\bar{4}2m$ | | D_{2h}^{16} | $P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{m}nc$ |
| | D_{2d}^{12} | $I\bar{4}2d$ | $\bar{4}2d$ | | D_{2h}^{17} | $P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{n}mm$ |
| | C_{4v}^{13} | $P4mm$ | $P4mm$ | | D_{2h}^{18} | $P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{n}cc$ |
| | C_{4v}^{14} | $P4bm$ | $P4bm$ | | D_{2h}^{19} | $P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{m}mc$ |
| | C_{4v}^{15} | $P4_2cm$ | $P4cm$ | | D_{2h}^{20} | $P\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{m}cm$ |
| | C_{4v}^{16} | $P4_2nm$ | $P4nm$ | | D_{2h}^{21} | $P\frac{4_2}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{n}bc$ |
| | C_{4v}^{17} | $P4cc$ | $P4cc$ | | D_{2h}^{22} | $P\frac{4_2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{n}nm$ |
| | C_{4v}^{18} | $P4nc$ | $P4nc$ | | D_{2h}^{23} | $P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{m}bc$ |
| | C_{4v}^{19} | $P4_2mc$ | $P4mc$ | | D_{2h}^{24} | $P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{m}nm$ |
| | C_{4v}^{20} | $P4_2bc$ | $P4bc$ | | D_{2h}^{25} | $P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{n}mc$ |
| | C_{4v}^{21} | $I4mm$ | $I4mm$ | | D_{2h}^{26} | $P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$ | $P\frac{2}{n}cm$ |
| | C_{4v}^{22} | $I4cm$ | $I4cm$ | | D_{2h}^{27} | $I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | $I\frac{4}{m}mm$ |
| | C_{4v}^{23} | $I4_1md$ | $I4md$ | | D_{2h}^{28} | $I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | $I\frac{4}{m}cm$ |
| | C_{4v}^{24} | $I4_1cd$ | $I4cd$ | | D_{2h}^{29} | $I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$ | $I\frac{4}{a}md$ |
| | D_4^1 | $P422$ | $P42$ | | D_{2h}^{30} | $I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$ | $I\frac{4}{a}cd$ |
| | D_4^2 | $P4_212$ | $P4_21$ | | | | |
| | D_4^3 | $P4_122$ | $P4_12$ | | | | |
| | D_4^4 | $P4_12_12$ | $P4_12_1$ | | | | |
| D_4^5 | $P4_222$ | $P4_22$ | | | | | |
| D_4^6 | $P4_22_12$ | $P4_22_1$ | | | | | |
| D_4^7 | $P4_322$ | $P4_32$ | | | | | |
| D_4^8 | $P4_32_12$ | $P4_32_1$ | | | | | |
| D_4^9 | $I422$ | $I42$ | | | | | |
| D_4^{10} | $I4_122$ | $I4_12$ | | | | | |
| 三方 | D_{3d}^1 | $P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{m}mm$ | 三方 | C_3^1 | $P3$ | $P3$ |
| | D_{3d}^2 | $P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{m}cc$ | | C_3^2 | $P3_1$ | $P3_1$ |
| | D_{3d}^3 | $P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$ | $P\frac{4}{n}bm$ | | C_3^3 | $P3_2$ | $P3_2$ |
| | D_{3d}^4 | $P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$ | $P\frac{4}{n}nc$ | | C_3^4 | R_3 | R_3 |

续表

| 晶系 | 圣高利希符号 | 国际符号 | | 晶系 | 圣高利希符号 | 国际符号 | |
|------------|-----------------------|------------------------|--------------|------------|--|--------------------------------------|------------------|
| | | 完全的 | 简略的 | | | 完全的 | 简略的 |
| 六方 | C_{3v} | $P\bar{3}$ | $P\bar{3}$ | 六方 | C_6^5 | $P6_2$ | $P6_1$ |
| | C_{3i} | $P\bar{3}$ | $R\bar{3}$ | | C_6^4 | $P6_3$ | $P6_2$ |
| | C_{3v}^1 | $P3m1$ | $P3m$ | | C_{6h}^1 | $P\frac{6}{m}$ | $P\frac{6}{m}$ |
| | C_{3v}^2 | $P31m$ | $P31m$ | | C_{6h}^2 | $P\frac{6_2}{m}$ | $P\frac{6_2}{m}$ |
| | C_{3v}^3 | $P3c1$ | $P3c$ | | D_{3h}^1 | $P\bar{6}m2$ | $P\bar{6}m2$ |
| | C_{3v}^4 | $P31c$ | $P31c$ | | D_{3h}^2 | $P\bar{6}c2$ | $P\bar{6}c2$ |
| | C_{3v}^5 | $R3m$ | $R3m$ | | D_{3h}^3 | $P\bar{6}2m$ | $P\bar{6}2m$ |
| | C_{3v}^6 | $R3c$ | $R3c$ | | D_{3h}^4 | $P\bar{6}2c$ | $P\bar{6}2c$ |
| | D_3^1 | $P312$ | $P312$ | | C_{6v}^1 | $P6mm$ | $P6mm$ |
| | D_3^2 | $P321$ | $P32$ | | C_{6v}^2 | $P6cc$ | $P6cc$ |
| | D_3^3 | $P3_112$ | $P3_112$ | C_{6v}^3 | $P6_3cm$ | $P6cm$ | |
| | D_3^4 | $P3_121$ | $P3_12$ | C_{6v}^4 | $P6_3mc$ | $P6mc$ | |
| | D_3^5 | $P3_212$ | $P3_212$ | D_6^1 | $P622$ | $P62$ | |
| | D_3^6 | $P3_231$ | $P3_22$ | D_6^2 | $P6_122$ | $P6_12$ | |
| | D_3^7 | $R32$ | $R32$ | D_6^3 | $P6_322$ | $P6_32$ | |
| | D_{3d}^1 | $P\bar{3}1\frac{2}{m}$ | $P\bar{3}1m$ | D_6^4 | $P6_222$ | $P6_22$ | |
| | D_{3d}^2 | $P\bar{3}1\frac{2}{c}$ | $P\bar{3}1c$ | D_6^5 | $P6_222$ | $P6_22$ | |
| | D_{3d}^3 | $P\bar{3}\frac{2}{m}1$ | $P\bar{3}m$ | D_6^6 | $P6_222$ | $P6_22$ | |
| | D_{3d}^4 | $P\bar{3}\frac{2}{c}1$ | $P\bar{3}c$ | 三方 | D_{6h}^1 | $P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ | $P\frac{6}{m}mm$ |
| | D_{3d}^5 | $R\bar{3}\frac{2}{m}$ | $R\bar{3}m$ | | D_{6h}^2 | $P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$ | $P\frac{6}{m}cc$ |
| D_{3d}^6 | $R\bar{3}\frac{2}{c}$ | $R\bar{3}c$ | D_{6h}^3 | | $P\frac{6_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$ | $P\frac{6}{m}cm$ | |
| C_{3h}^1 | $P\bar{6}$ | $P\bar{6}$ | D_{6h}^4 | | $P\frac{6_3}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$ | $P\frac{6}{m}mc$ | |
| 三方 | C_6^1 | $P6$ | $P6$ | 三方 | T | $P23$ | $P23$ |
| | C_6^2 | $P6_1$ | $P6_1$ | | T^2 | $F23$ | $F23$ |
| | C_6^3 | $P6_5$ | $P6_5$ | | T^3 | $I23$ | $I23$ |
| | C_6^4 | $P6_2$ | $P6_2$ | | T^4 | $P2_13$ | $P2_13$ |

续表

| 晶系 | 圣富利符号 | 国际符号 | | 晶系 | 圣富利符号 | 国际符号 | | | |
|-------|----------|-----------------------|-------------------|----|-------|----------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | 完全的 | 简略的 | | | 完全的 | 简略的 | | |
| 立方 | T^3 | $I2_13$ | $I2_13$ | 立方 | O^5 | $I432$ | $I43$ | | |
| | T^1_h | $P\frac{2}{m}\bar{3}$ | $Pm\bar{3}$ | | O^6 | $P4_332$ | $P4_33$ | | |
| | T^2_h | $P\frac{2}{n}\bar{3}$ | $Pn\bar{3}$ | | O^7 | $P4_132$ | $P4_13$ | | |
| | T^3_h | $F\frac{2}{m}\bar{3}$ | $Fm\bar{3}$ | | O^8 | $I4_132$ | $I4_13$ | | |
| | T^4_h | $F\frac{2}{d}\bar{3}$ | $Fd\bar{3}$ | | 立方 | O^1_h | $P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ | $Pm\bar{3}m$ | |
| | T^5_h | $I\frac{2}{m}\bar{3}$ | $I\bar{m}\bar{3}$ | | | O^2_h | $P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$ | $Pn\bar{3}n$ | |
| | T^6_h | $P\frac{2}{a}\bar{3}$ | $P\bar{a}\bar{3}$ | | | O^3_h | $P\frac{4_2}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$ | $Pm\bar{3}n$ | |
| | T^7_h | $I\frac{2}{a}\bar{3}$ | $I\bar{a}\bar{3}$ | | | O^4_h | $P\frac{4_2}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$ | $Pn\bar{3}m$ | |
| | T^1_d | $P\bar{4}3m$ | $P\bar{4}3m$ | | | O^5_n | $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ | $F\bar{m}\bar{3}m$ | |
| | T^2_d | $F\bar{4}3m$ | $F\bar{4}3m$ | | | O^6_h | $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$ | $Fm\bar{3}c$ | |
| | T^3_d | $I\bar{4}3m$ | $I\bar{4}3m$ | | | O^7_h | $F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$ | $Fd\bar{3}m$ | |
| | T^4_d | $P\bar{4}3n$ | $P\bar{4}3n$ | | | O^8_h | $F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$ | $Fd\bar{3}c$ | |
| | T^5_d | $F\bar{4}3c$ | $F\bar{4}3c$ | | | 立方 | O^9_h | $I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ | $I\bar{m}\bar{3}m$ |
| | T^6_d | $I\bar{4}3d$ | $I\bar{4}3d$ | | | | O^{10}_h | $I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$ | $I\bar{a}\bar{3}d$ |
| O^1 | $P432$ | $P43$ | | | | | | | |
| O^2 | $P4_232$ | $P4_23$ | | | | | | | |
| O^3 | $F43$ | $F43$ | | | | | | | |
| O^4 | $F4_132$ | $F4_13$ | | | | | | | |

之前增加了点阵型式。基于 230 个空间群是在 32 点群的基础上增加了平移操作而派生出的，故而属于同一点群的各种晶体可以隶属于若干个空间群。如点群为 $C_{2h} - \frac{2}{m}$ 的各种晶体可分属下列 6 个不同的空间群

$$C_{2h} - \frac{2}{m} \left\{ \begin{array}{l} C_{2h}^1 - P \frac{2}{m} \\ C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{m} \\ C_{2h}^3 - C \frac{2}{m} \\ C_{2h}^4 - P \frac{2}{c} \\ C_{2h}^5 - P \frac{2_1}{c} \\ C_{2h}^6 - C \frac{2}{c} \end{array} \right.$$

空间群在具体测定晶体结构，或从测得的晶体结构区分不同的晶体物质方面有着重要的意义，它是X-射线晶体结构分析的基础。事实上，已经测知的晶体结构的类型远没有230种，大部分晶体的结构仅属于其中的100多种。

§ 5-3 金属晶体和晶体结构的能带理论

从这一节起着重研究晶体的化学结构。晶体中微粒之间不同的键合作用，使晶体的结构和性质受到了决定性的影响。由于组成晶体的微粒不同以及微粒间结合力（化学键）的不同，晶体可分成金属晶体、离子晶体、分子晶体、共价键型晶体以及混合键型晶体等多种类型。不同类型的晶体可以具有不同的电子结构和差异很大的物理化学性质。然而，各种晶体之间也具有一定的联系，符合一些相同的结构原理。其中密堆积原理和能带理论则是研究晶体结构及其化学键性质的基本内容。对此，金属晶体尤其典型。

1. 晶体结构的密堆积原理

所谓密堆积结构是指在由无方向性的金属键力、离子键力和

范德华力等化学键力结合的晶体中，原子、离子或分子等微粒总是趋向于相互配位数高、能充分利用空间的堆积密度大的那些结构。密堆积方式由于充分利用了空间，从而可使体系的势能尽可能降低，结构稳定。最常见的密堆积型式有：面心立方最密堆积 (A1)、六方最密堆积 (A3) 和体心立方密堆积 (A2) 等。另外，还有其它的堆积型式以及不属于密堆积的金刚石型堆积 (A4) 等。A1、A2、A3、A4 等符号是“晶体结构汇编”(Strukturbericht) 中采用的符号。

(1) 面心立方最密堆积 (A1) 和六方最密堆积 (A3)

最密堆积的结构可用等径球的密堆积来描述。一层等径球的最密堆积方式只有一种，如图5-3.1所示。每个球与六个球相邻接，并形成六个三角形空隙。在垂直于密置层方向上有6。从密置层中可划出六方格子，每个格子分摊到一个圆球和两个三角形空隙。

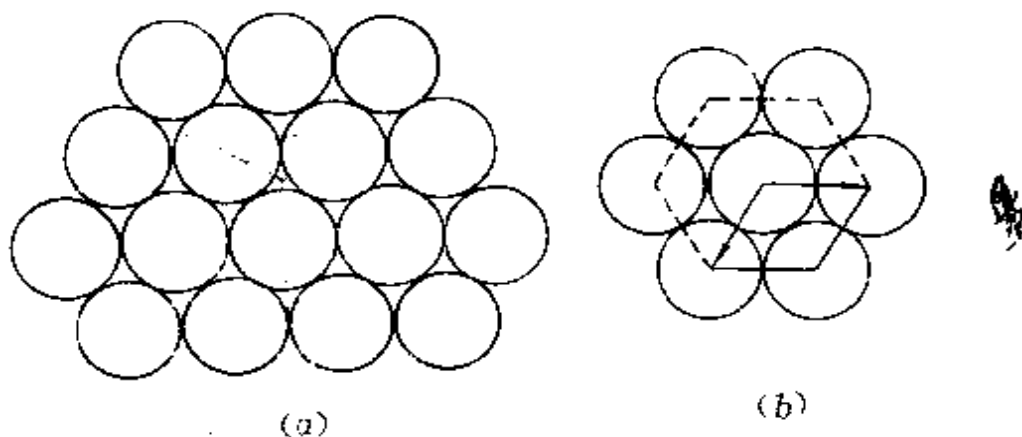


图 5 3.1 等径圆球的密置层(a)和从中划分出的平面六方格子(b)

第二层等径球的最密堆积方式也只有一种，即一个密置层中圆球的凸出部位正好处于另一密置层的凹陷部位，如图5-3.2所示。显然，密置单层中一半的三角形空隙在密置双层中转化成正四面体空隙（被四个球包围），另一半三角形空隙转化成正八面体

空隙（被六个球包围）。密置双层保持六重对称性。由两层六方格子构成一个平行六面体，每个平行六面体分摊到一个圆球、两个正四面体空隙和一个正八面体空隙。

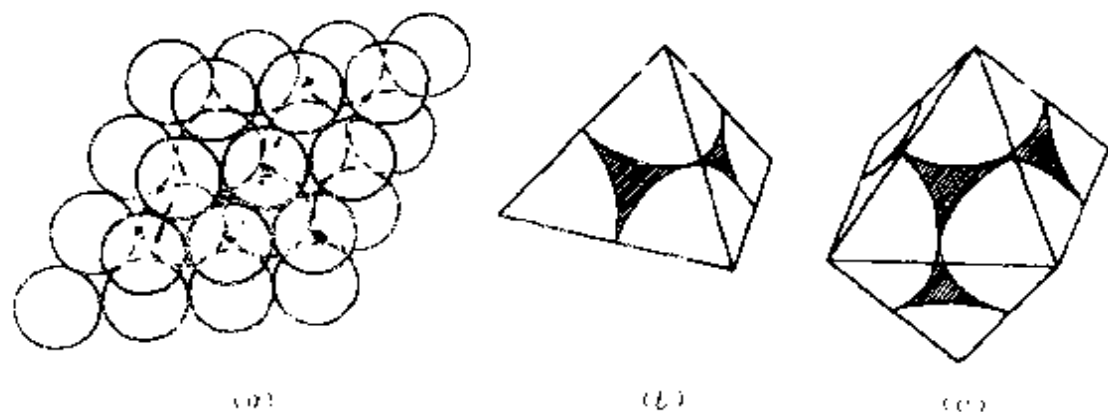


图 5-3.2 密置双层(a)和其中的正四面体空隙(b)及正八面体空隙(c)

第三层等径球的密堆积有两种方式：一种是第三层中球的位置落在密置双层的正四面体空隙之上，其投影位置与第二层球的位置错开但与第一层球的位置相同，这种方式称为AB堆积，它仍保持密置双层的六重对称性；另一种是第三层中球的位置落在密置双层正八面体空隙之上，投影位置既与第二层球错开又与第一层球错开，这种方式称为ABC堆积，其对称性降为3。

所谓 A1 堆积（图 5-3.3）就是重复 ABC 堆积，记作 $|ABC|$ 。在密置层的垂直方向上两种空隙相间分布，即以正四面体空隙、正八面体空隙、正四面体空隙为一个单位重复排布。从 A1 堆积中可划出一个立方面心晶胞。令球半径为 r ，则晶胞参数 $a = b = c = 2\sqrt{2}r$ 。晶胞中有 4 个圆球，其分数坐标为 $0\ 0\ 0$ ， $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ ， $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ ， $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 。以每个圆球为一个结构基元可抽出一个立方面心点阵。

所谓 A3 堆积（图 5-3.4）就是重复 AB 堆积，记作 $|AB|$ 。在密置层垂直方向上空隙的分布要末始终是正四面体空隙，要末

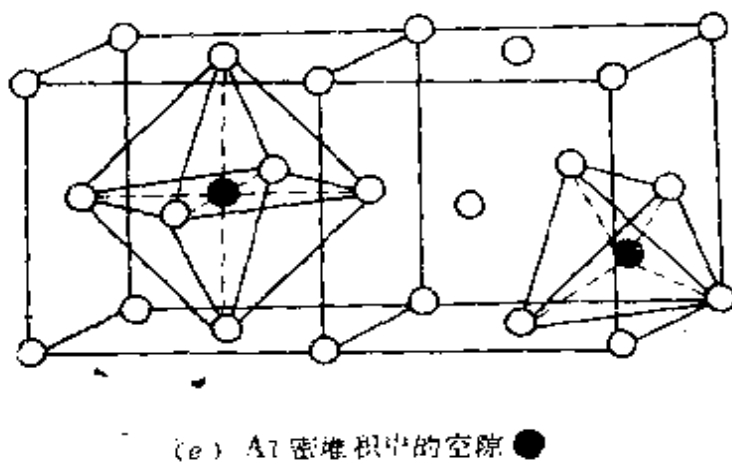
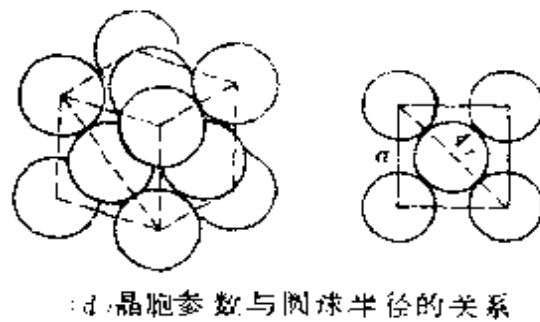
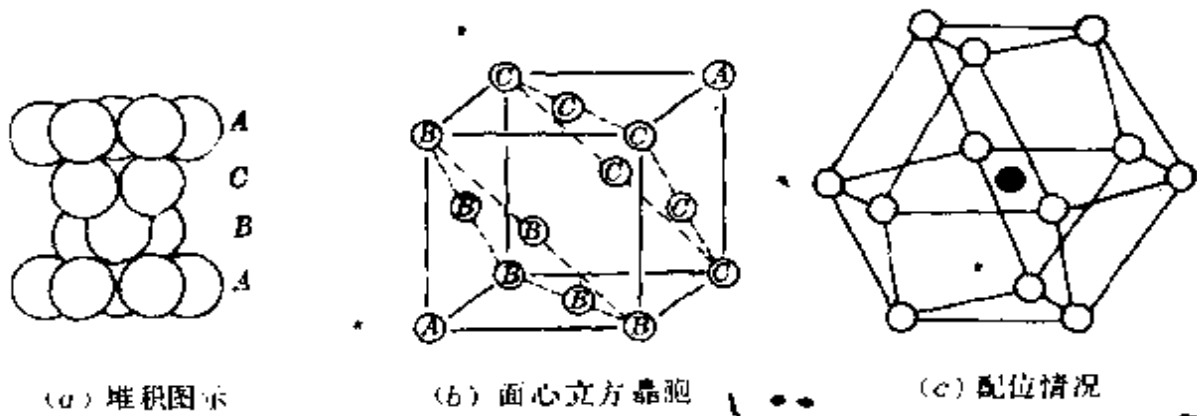


图 5-3.3 A1 型最密堆积及其晶胞

始终是正八面体空隙。从 A3 堆积中可划出一个六方晶胞，其晶胞参数 $a = b = 2r$ 、 $c = 1.633a$ 。晶胞中有两个圆球，其分数

坐标是 $0\ 0\ 0$ 、 $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$ 。其点阵是六方 H ，每个结构基元包括两个圆球。

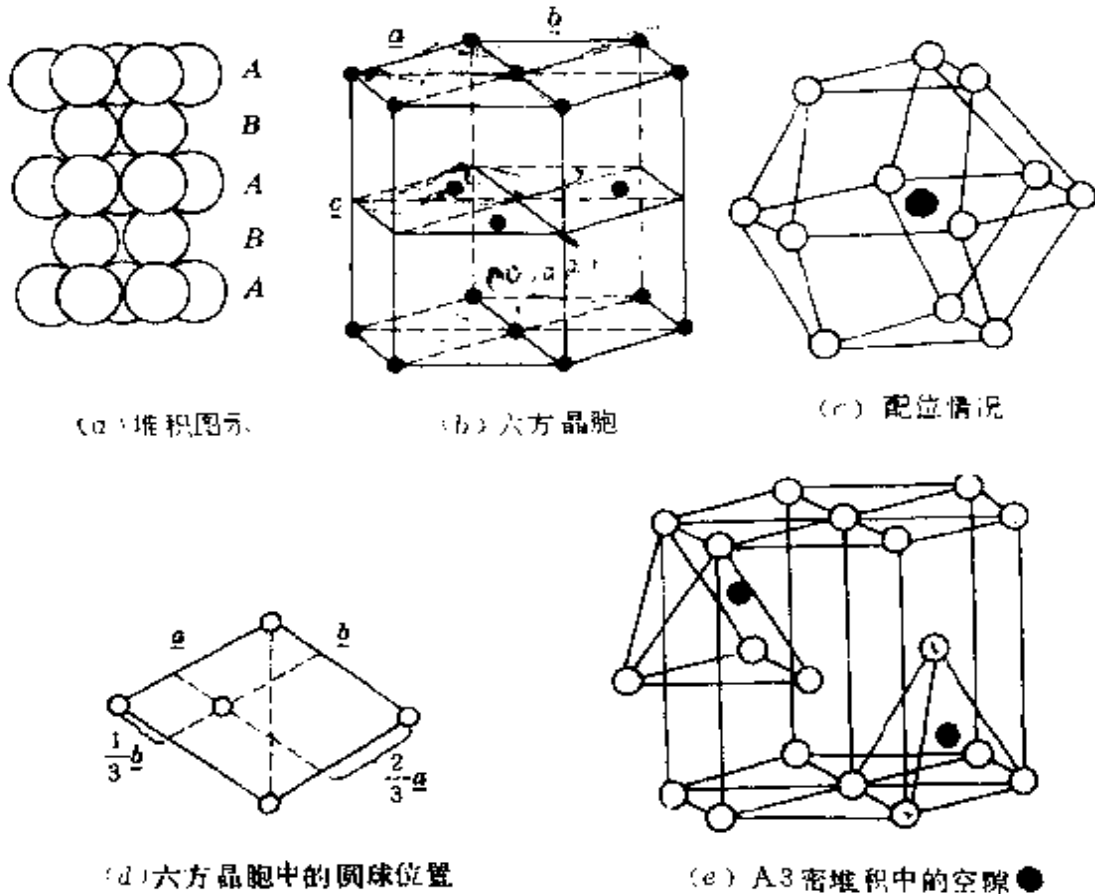


图 5-3.1 A3 型最密堆积及其晶胞

以上两种最密堆积每个球的配位数(邻接的球数目)均为12，晶胞中球的总体积与晶胞体积之比即空间利用率均为 74.06%；球数：正四面体空隙数：正八面体空隙数均为 1：2：1。但其堆积方向和对称性是不同的。A1 密堆积方向是立方体的体对角线方向， $\sqrt{3}$ 在体对角线上。立方体有 4 条体对角线，故有 4 个堆积方向(即 4 个 $\sqrt{3}$)。密置层 (111)、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 易朝不同方向滑动，故 A1 型金属在外力作用下容易变形，具有良好的延展性。A3 型密堆积方向只有一个在六方晶胞的 c 轴方向， $\sqrt{6}$ 也在 c 轴上。这种堆积其密置层 (001) 只能在一个方向滑动，故

A3型金属延展性较差、质地较脆。

除上述两种最密堆积外，在极少数金属单质晶体中尚存在|ABAC|等最密堆积型式。

(2) 体心立方密堆积 (A2) 和金刚石型堆积 (A4)

① 体心立方密堆积 (A2) A2密堆积不是最密堆积。其结构如图5-3.5所示，每个圆球均有8个最近的配位圆球，处在

边长为 a 的立方体的8个顶点处， $\left[\text{距离为 } d = \frac{\sqrt{3}}{2} a \right]$ ；另外还有6个稍远些的配位圆球，分别处于和这个立方晶胞相邻（前后左右上下）的六个立方体中心，距离为 $\frac{2}{\sqrt{3}} d = 1.15 d$ ，故其配位数也可看作14。空间利用率为68.02%（上述数据均请自行计算）。

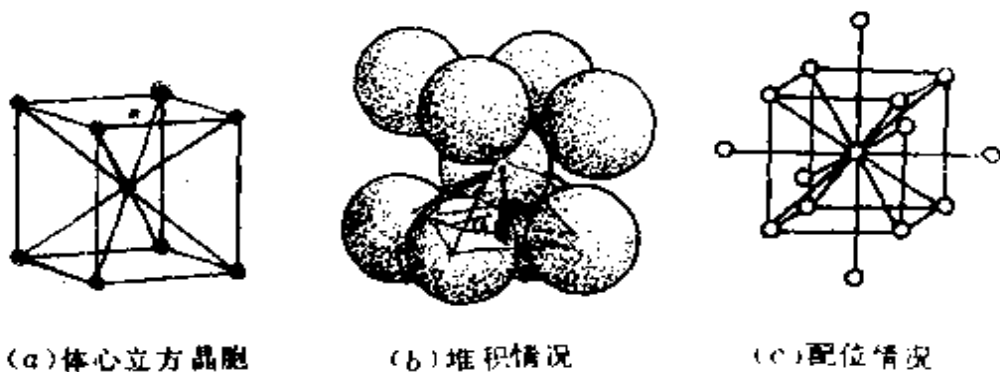


图 5-3.5 体心立方点阵及其晶胞

在体心立方结构中，存在由6个圆球围成的八面体空隙，空隙的中心处在晶胞的每个面心处和每条边的中心点上，如图5-3.6所示。这种八面体空隙不是正八面体形状，而是沿着一个轴压扁的八面体空隙，空隙中可容纳小球的半径 r 与堆积圆球的半径 R 之比为 $\frac{r}{R} = 0.154$ 。另一种空隙为变型的四面体空隙，中心处在

晶胞的面上，每个面有 4 个四面体中心。这种空隙的 $\frac{r}{R} = 0.291$ 。这些空隙的大小和分布特征直接影响到这种堆积结构的性质，在以后学习各种类型的晶体结构时，将会进一步认识其重要作用。

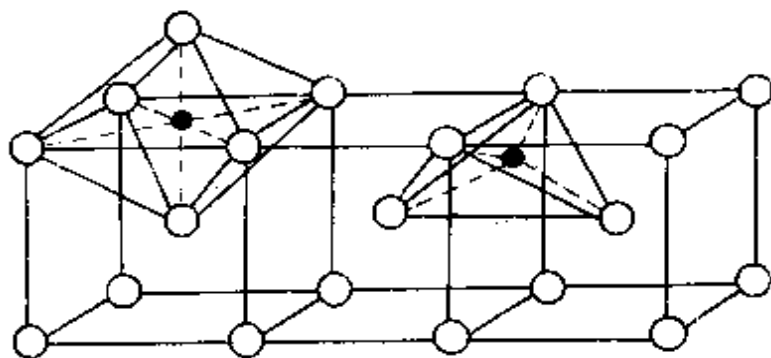


图 5-3.6 体心立方堆积中的空隙

② 金刚石（四面体）型堆积（A₄） 这种配位数为4的堆积，堆积密度较低，空间利用率只有 34.01%，不是密堆积。但这种结构在许多共价型的原子晶体中广泛存在，它之所以也是稳定的，完全是因为在这种堆积中，原子间存在着典型的共价键力，如硅、锗、锡等半导体物质的晶体结构即属 A₄。

图5-3.7为金刚石型堆积的立方体晶胞。这个立方体晶胞实质上是由八个相邻的小立方体并置堆砌而成，图中四个标有黑影的圆球是相互错开排列的四个小立方体的重心，其他各圆球均处在晶胞的 8 个顶点和 6 个面心的位置。设晶胞边长为 a ，则该立方体晶胞的体对角线 $l = \sqrt{3} a$ ；设 $OP = d$ ，则 d 为 A₄ 型堆积中一个正四面体的中心圆球心到配位圆球心的距离。那么，密集等径圆球的半径自然应该为该距离的一半，

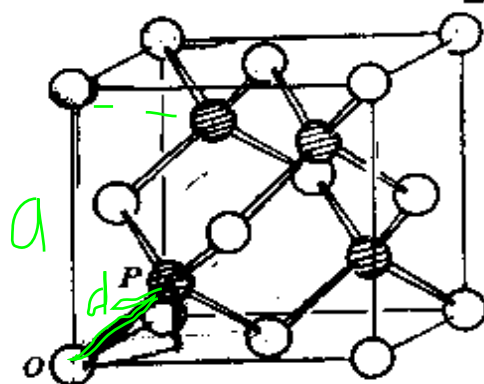


图 5-3.7 四面体型晶胞

即 $R = \frac{1}{2}d$ 。由于 O 点和 P 点的分数坐标分别为 $O(0, 0, 0)$

和 $P\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ ，所以

$$\text{因此 } \overline{OP} = d = \frac{1}{4}l = \frac{1}{4}\sqrt{3}a$$

$$R = \frac{1}{2}d = \frac{\sqrt{3}}{8}a$$

由此可知，在金刚石型堆积中，密集等径圆球的半径 R 应为晶胞边长 a 的 $\frac{\sqrt{3}}{8}$ 倍。又因为 A4 型单位晶胞共含有半径为 $\frac{\sqrt{3}}{8}a$ 的圆球。

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ (个)}$$

故而 A4 型堆积的空间利用率为

$$\frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3}{a^3} = 34.01\%$$

总结上述各种堆积型式，汇总数据于表 5-3.1。

表 5-3.1 几种主要堆积型式的数据

| 堆积名称 | 记号 | 空间利用率 | 配位数 | 空隙大小 | | 实例 |
|---------|----|-------|----------|--------------|--------------|--------|
| | | | | 八面体 | 四面体 | |
| 立方最密堆积 | A1 | 74.05 | 12 | $r = 0.414R$ | $r = 0.225R$ | Cu |
| 六方最密堆积 | A2 | 74.05 | 12 | $r = 0.414R$ | $r = 0.225R$ | Mg |
| 体心立方密堆积 | A3 | 68.02 | 8 (或 14) | $r = 0.151R$ | $r = 0.291R$ | K |
| 金刚石型堆积 | A4 | 34.01 | 4 | | $R = 0.433a$ | Sn, Ge |

注：表中 R 为堆积圆球的半径， r 为空隙小球的半径， a 为立方晶胞的边长。

组成晶体的微粒的堆积型式及其空隙的数目、大小和形状以

及分布特征，直接影响到这种堆积结构的性质，因而密堆积原理是晶体结构的普遍原理，对于研究金属晶体、离子晶体、分子晶体和共价键型晶体都是十分重要的。例如，在金属晶体中，绝大多数金属单质晶体（Cu、Mg等）、有序合金晶体（Cu₃Au等）都是最密堆积的结构；合金中的许多间隙化合物晶体（ γ -Fe等）、绝大多数离子晶体（NaCl、ZnS等），其结构也都是在较大原子（或离子）最密堆积的基础上，小的原子（或离子）全部或部分地填于空隙之中而形成；分子晶体中，稀有气体（He、Ne等）以及接近球形的分子（H₂、HCl等）形成的晶体也都采用最密堆积结构；共价键型晶体中，由于存在强的共价键使其结构趋于稳定，故部分共价键型晶体是A₄型结构。另外，由于堆积型式的改变引起空隙大小的变化，从而也引起化合物成分的改变和性质的差异。例如， α -Fe属体心立方堆积的结构，因为它的八面体空隙很小，较大的其它原子很难填入，所以 α -Fe中含碳量极少，C原子含量 $<0.02\%$ （重量），几乎是纯铁，只是在晶粒的缺陷处溶进少许C原子。在910℃时， α -Fe可转变为 γ -Fe， γ -Fe为面心立方最密堆积结构，八面体空隙较大，可以容纳C原子，故在720℃时含碳量可达0.9%（重量）。铁的这种溶解碳原子的性质，对于了解钢铁的结构和性能具有极其重要的意义。有关密堆积原理在各种类型的晶体中的具体应用，我们还将在以后各节中分别讨论。

2. 金属晶体的堆积型式和金属原子半径

对金属晶体结构测定的结果表明，绝大多数金属单质晶体都采用A₁、A₂或A₃型这些尽可能密堆积的结构型式，只有极少数金属单质，如锡（Sn）、锗（Ge）、锰（Mn）等，为A₄型或其它特殊结构型式。表5-3.2列出了各种金属单质的主要晶体结构类型。

金属晶体中原子的近似等径圆球的堆积方式，为推求金属原

子半径提供了方便。用X-射线衍射法测得金属晶体的晶胞参数，结合其点阵型式，容易计算紧邻金属原子间的距离。其一半数值即为金属的原子半径。例如，由X-射线结构分析测知金属钨具有体心立方晶胞，晶胞参数 $a = 3.163 \text{ \AA}$ 。如图5-3.5所示，立方体边长为 a ，体对角线长为 $\sqrt{3}a$ ，设钨原子的半径为 r ，则有

$$\sqrt{3}a = 4r$$

则
$$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 3.163 = 1.37 \text{ \AA}。$$

同一种金属元素，若有两种或两种以上的晶体结构，则不同型式中金属的原子半径也有差别。配位数高，半径显得大。配位数为8的A2型结构中的金属原子半径约为配位数为12的A1型或A3型的97%。因此，只有已知配位状况时比较不同元素的原子半径才有意义。表5-3.2所列数值是（或折合成）配位数为12的金属原子半径。本书附录所列 r_m 值则系最常见结构型式的金属原子半径。

从表中可以看出，在同一周期或同一族中，金属原子半径的变化是很有规律的，这种规律性的根源正如在无机化学中所讨论的，主要是原子核外电子排布的规律性。

最密堆积的结构最为稳定，但是从上述金属单质晶体的结构型式以及许多其它晶体的结构可知，尚有一些晶体并非最密堆积，而是采用像A2、A4这样的堆积型式。实际上在成键过程中原子会发生形变。因此，用不变形的圆球模型，讨论堆积密度就过于简单了。另外，这一现象也说明影响晶体结构的因素除堆积密度外，还有其它原因，例如参加成键的价电子数及其轨道的影响等。为了更全面地认识晶体的结构和性质，有必要进一步研究晶体中电子的运动情况及其规律性。

3. 晶体结构的能带理论

(1) 晶体结构的能带理论——BF-LCAO 建立在量子力

学基础上的晶体结构的能带理论是布洛赫 (Bloch) 和布里渊 (Brillouin) 在金属晶体自由电子势阱模型的基础上发展起来的。

自由电子的势阱模型 (见§1-4) 忽略了晶体中位能的周期性变化, 认为电子在金属内部受到的作用到处完全相同 ($V = \text{常数}$)。对于一维势阱, 其薛定谔方程为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E \cdot \psi(x) = 0 \quad (5-3.1)$$

令
$$\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} E = (2\pi k)^2 \quad (5-3.2)$$

则 (5-3.1) 式可写为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + (2\pi k)^2 \psi(x) = 0$$

该方程是一个二阶常系数线性齐次常微分方程 (与§1-7中的 Φ 方程形式相同), 其通解形式应为

$$\psi(x) = A e^{i(2\pi k)x} \quad (5-3.3)$$

根据一维势阱的边界条件和波函数的归一化条件, 则可求得其定态解 (三角函数形式) 和对应的能量 (§1-3)。当

$$k = \frac{n}{2l} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N) \quad (5-3.4)$$

则

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin 2k\pi x \quad (5-3.5)$$

$$E_k = \frac{k^2 h^2}{2m_e} \quad (5-3.6)$$

在 (5-3.4) 式中 n 是量子数, 故 k 也可看作量子数。

对于自由电子, $E = E_{\text{动}} = \frac{p^2}{2m_e}$, 代入 (5-3.2) 式得

$$|k| = \frac{|p|}{h} = \frac{h/\lambda}{h} = \frac{1}{\lambda} \quad (5-3.7)$$

λ 为自由电子的德布罗依波长, 故 k 代表其波数。可见, (5-3.3)

式代表一个在 \vec{k} 方向传播的波长为 $\frac{1}{k}$ 的平面波。其能量由 (5-

3.6) 式决定。 E_k 随 k 的关系为抛物线关系。

实际上金属电子在周期性势场 $V(x)$ 中运动, 且 $V(x+ma) = V(x)$, 式中 a 为一维点阵的素向量, m 是整数, $V(x)$ 是以 a 为周期的周期函数。 $V(x)$ 的周期性使哈密顿算符 \hat{H} 及对应的波函数 $\psi(x)$ 也是 a 的周期函数, 布洛赫证明 $\psi(x)$ 具有下列形式:

$$\psi(x) = u_k(x) e^{i2\pi kx} \quad (5-3.8)$$

式中 $u_k(x)$ 也是 a 的周期函数。

若 $u_k(x)$ 为一常数, 则 (5-3.8) 式还原成 (5-3.3) 式, 表示自由电子的运动状况; 若 $u_k(x)$ 是 a 的周期函数, 则 (5-3.8)

式表示在 \vec{k} 方向传播波长为 $\frac{1}{k}$ 并为 $u_k(x)$ 所调制的平面波, 以描述

晶体中电子在周期性势场中的运动状况。这种晶体轨道称为布洛赫函数 (BF)。

对于每一个布洛赫函数 $\psi_k(x)$, 其对应的能量因受周期性势场影响, 不能完全用 (5-3.6) 式表示。用微扰理论可求得

$$E_k = E_0 + E' = \begin{cases} \frac{k^2 h^2}{2m_e} & \left(k \neq \pm \frac{n}{2a}, E' = 0 \right) \\ \frac{k^2 h^2}{2m_e} + E' & \left(k = \pm \frac{n}{2a}, E' \neq 0 \right) \end{cases} \quad (5-3.9)$$

(此式的简单推导参看附录 5)。(5-3.9) 式表示在 $k \neq \pm \frac{n}{2a}$ 时,

E_k 与 k 的关系同自由电子（见图5-3.8中的虚线部分），又因晶体中电子数是宏观数量级，故可认为 k 是连续变化的；在 $k = \pm \frac{n}{2a}$ 时，能量的变化是从 E_0 跳到 $E_0 + E'$ ，而不能取这两者之间的值。从 E_0 到 $E_0 + E'$ 的范围称为禁带，禁带的宽度为 E' ， E' 与 E_0 都与 n 、 a 有关。这样 E_k 便被分裂成许多“能带”（图5-3.8的实线部分），能带内的能量变化遵循正弦或余弦曲线的规律。上述结论可推广到三维情况。

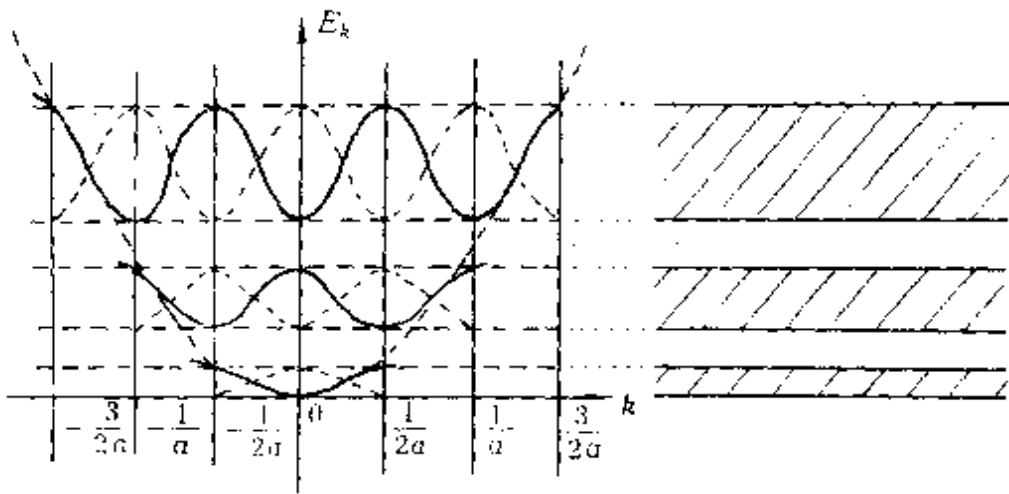


图 5-3.8 能带的形成

(2) 能带的类型及其与物性的关系 **BF**可由组成晶体的原子轨道线性组合而成（BF-LCAO）。为了能够形象地说明晶体能带的形成和类型，可将HMO法处理共轭多烯烃的结果加以推广。随着共轭原子数 N 的增加，分子轨道的能量分布越来越密，当 $N \rightarrow \infty$ 时，形成一个几乎连续的、宽度为 4β 的能带（图5-3.9），显然相互作用能 $|\beta|$ 越大，带的宽度越大。

晶体中的成键情况与此相似。现以直线分子 Li_2 、 Li_3 、 \dots 、 Li_n 为例说明Li价轨道 $2s$ 轨道的成键情况。如图5-3.10(a)所示。显然在 N 为 10^{23} 数量级的情况下，能级间极其接近而形成准连续状态的能带。

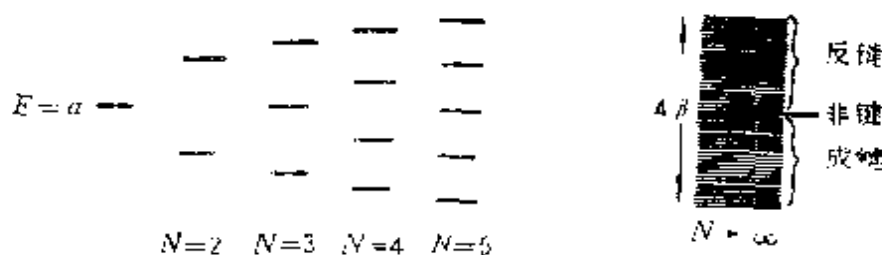


图 5-3.9 N 个原子共轭链的能级分布

根据成键三原则,进而考虑金属锂所有原子轨道的线性组合,即由 Li 的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 原子轨道组成的三个能带,如图 5-3.10(b)所示。由于孤立锂原子的 $1s$ 与 $2s$ 能量相差很大,所以锂晶体的 $1s$ 能带与 $2s$ 能带之间也有很大的间隔,即为禁带;又因 $1s$ 轨道是填满电子的,故 $1s$ 能带也是填满的称为满带; $2s$ 轨道中仅有一个电子,故 $2s$ 能带中仅能量较低的那一半能级上填有电子,这种未被电子完全填满的能带称为导带; $2p$ 能带是全空的称为空带;因为孤立 Li 原子的 $2s$ 与 $2p$ 轨道能相差不大,当有 10^{23} 个 Li 原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道分别组成 $2s$ 能带和 $2p$ 能带时, $2s$ 能带中的反键轨道高于孤立原子的 $2s$ 轨道, $2p$ 能带中的成键轨道低于孤立原子的 $2p$ 轨道,结果 $2s$ 能带与 $2p$ 能带部分重叠,称为叠带或重带。叠带也有满带、导带和空带之分。

在上述能带中凡是填有价电子的能带称为价带。价带和与其毗邻的空带以及两者之间的禁带是晶体能带中最重要的部分。价带中电子的填充情况(满或缺)决定了该晶体中电子的活跃程度,是晶体能否导电的根本原因。禁带的大小不仅决定价带与空带间电子跃迁的难易(半导体),而且也影响到晶体中成键的强弱(见 § 5-5)。价带以下的内层的能带皆为满带,它们一般对晶体的成键没有贡献,又因不毗邻空带,不可能发生能带之间的电子跃迁(如金属锂中的 $1s$ 能带)。此外,在金属晶体(或离子晶体)中,原

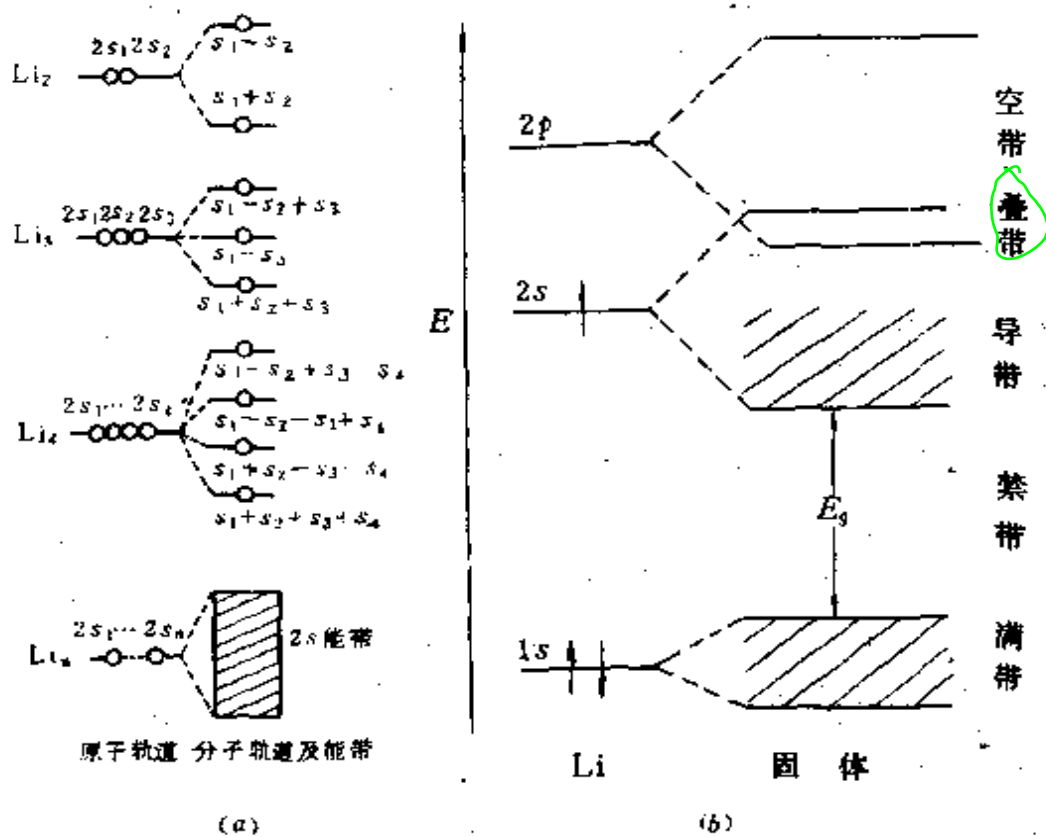


图 5-3.10 锂的离域分子轨道能带

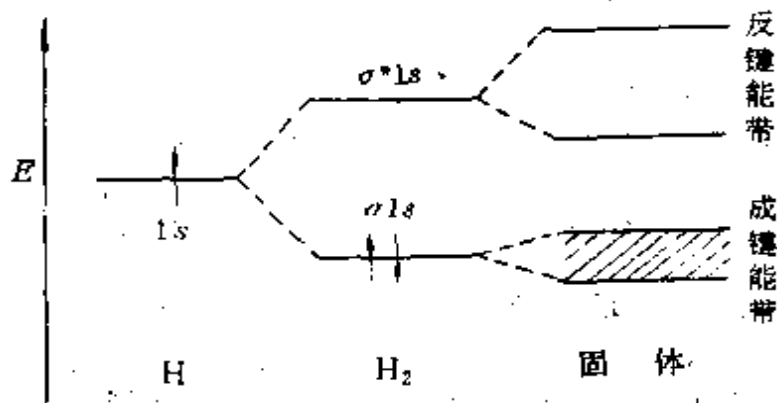


图 5-3.11 H₂ 晶体的能带结构

子轨道线性组合成晶体能带时，一般相应的成键轨道与反键轨道处于同一能带中，分不出成键能带与反键能带（见图5-3.10），但在共价键型晶体、分子晶体中，晶体的能带可看作分子轨道的再组合，分子轨道有成键和反键之分，故相应的晶体能带也有成键

能带和反键能带之分，如图5-3.11所示的 H_2 晶体的能带。

4. 金属键的本质和金属的一般性质

(1) 金属键的本质 金属晶体中原子间的结合能较大。由单原子气态钠转化成晶态钠所放出的能量为 108.8 kJ/mol ，而分子间作用能一般只有十几个 kJ/mol ，氢键的键能一般在 50kJ/mol 上下。因此，金属中的结合力是一种较强的化学键力。又因金属原子间并未形成典型的共价键，更不可能形成离子键，因此金属键是一种既不同于共价键又不同于离子键的特殊的化学键。

关于金属键的本质，最初是“古典自由电子论”，以后是由索莫菲尔德开创，建立在量子力学基础上的“自由电子理论”，在其基础上又发展了晶体的能带理论等。

综合关于金属键的各种理论，可以认为：金属键起源于金属原子的价电子公有化于整个金属大分子，在典型的金属中，根本没有定域的双原子键，在形成金属键时，电子由原子能级进入晶体能级（能带）形成了离域的 N 中心键，高度的离域，使体系的能量下降较大，从而形成了一种强烈的吸引作用。这就是金属键的本质。

应该注意的是，金属晶体中形成金属键的离域电子的分布情况和共价分子中共价轨道上离域电子的分布情况又是不同的，这个问题从金属中电子氛运动的统计性质分析则更为清楚。自旋为半整数（ $\frac{1}{2}$ 等）的电子是“费米子”，故金属中的“自由”电子氛服从费米—狄拉克（Fermi-Dirac）统计分布规律：

$$f_{F-D} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (5-3.10)$$

式中 f_{F-D} 为电子在能级 E 上的几率， E_F 为费米能级， k 为波尔兹曼常数， T 为热力学温度。根据(5-3.10)式，于 $T = 0 \text{ K}$ 时，有

$$\text{当 } \begin{cases} E < E_F \\ E > E_F \\ E = E_F \end{cases} \quad \text{则 } \begin{cases} f_{F-D} = 1 \\ f_{F-D} = 0 \\ f_{F-D} = \frac{1}{2} \end{cases}$$

由 f_{F-D} 的行为可以看出，能量 E_F 起着限制电子运动范围的作用， E_F 是在热力学温度零度 (0 K) 时金属内电子的最大能量。亦即只有 0 K 时，电子才能完全按能量最低原理充满整个低能级。当 $T > 0$ K 时，如 $E - E_F = kT$ 时， $f_{F-D} = 0.27$ 。由此可见，在一般温度下，金属中的电子在能级上的分布情况是：绝大部分较低能级被电子充满，但当一部分较高的能级在未被完全充满时，就有电子去占据更高能级了，如图 5-3.12 所示。显然金属键中离域电子的这个特点是与共价轨道中的离域电子不同的。这不仅是金属具有良好导电性的原因，也说明了金属键和共价键有着根本的不同。

(2) 金属的一般性质及其结构根源
 典型金属的空间密堆积型式说明在金属晶体中没有形成由共价键连结的原子集团，晶粒是由分立的原子以近似于等径圆球型式密堆积而成。因此，其能带都是直接由金属原子轨道线性组合而成。又因为金属原子只有极少的价电子，故其价层能带都具有导带，包括叠带形成的导带，如图 5-3.13 所示。导带中只有部分能级填有电子，而且带内各能级间能量差又极小，故当金属的两个区域之间加有电势差时，低能级上的电子被激发到同一能带内的未填能级之上，从而形成了电子的流动。这是典型金属均为良导体的根源。

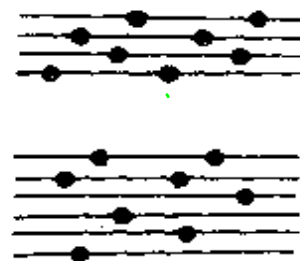


图 5-3.12 金属能带上电子的费米统计分布示意图

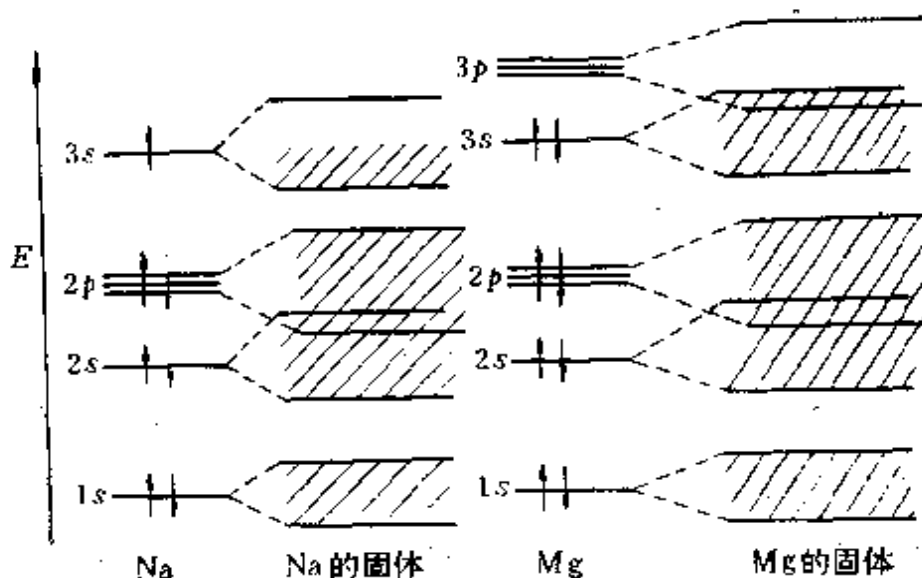


图 5-3.13 Na与Mg固体的能带

具有A4型结构的锗(Ge)、锡(Sn)等极少数金属,不再是等径圆球的空间密堆型式,而是形成由共价键连接的 $[Ge(Ge)_4]$ 原子集团在空间的连续排布,故其能带不是直接由金属原子轨道线性组合而成,而是由分子(原子集团)轨道再组合得到的,故其价带不是导带,它们不具备典型金属的性质,仅是半导体。根据价带是否是导带以及价带与空带之间禁带的大小,可将固体物质区分为导体、半导体和绝缘体,从而说明了金属和非金属导电性的根本不同。对此在§5-5中将予更详细地讨论。

金属晶体中自由电子(或离域电子)的存在使金属具有良好的传热性能;自由电子能够吸收可见光并能随即放出,使金属不透明、有光泽;金属原子近似等径圆球的堆积型式使得金属晶体受到外力作用时,原子间容易滑动,所以金属有良好的延展性和可塑性;金属之间能够形成各种组成的合金,也是由金属键的性质所决定的。

5. 合金的结构

所谓合金,是指两种或两种以上的金属,或金属和某些非金属经熔合后形成的宏观均匀体系。这里仅介绍二元合金。

按结构特点，合金可分为金属固溶体和金属化合物两大类。

(1) 金属固溶体 金属固溶体有填隙式和置换式两种类型。

填隙式固溶体一般是由氢、硼、碳、氮等原子半径较小的非金属元素的原子渗入到过渡金属晶体结构的间隙而形成的。其组成可在一定范围内变动，如图5-3.14。钢铁就是最典型最常见的填隙固溶体。填隙固溶体的结构特点是，较小的非金属原子填入金属晶体的间隙中，基本上不改变金属晶体的结构特征。同时，金属原子在相互形成金属键的基础上，还可以与非金属原子形成部分共价性的键。因此，填隙固溶体一般既具有导电性和金属光泽等金属特性，还具有与纯金属比较硬度大、熔点高等特性。因此，一些填隙固溶体在火箭材料、高级磨料和高速切削工具等方面有重要的应用。

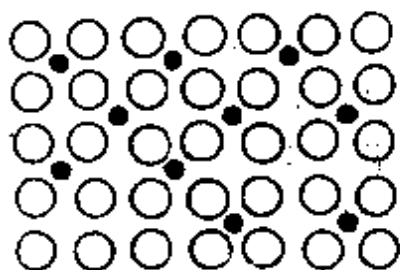


图 5-3.14 填隙式固溶体示意图

同时，金属原子在相互形成金属键的基础上，还可以与非金属原子形成部分共价性的键。因此，填隙固溶体一般既具有导电性和金属光泽等金属特性，还具有与纯金属比较硬度大、熔点高等特性。因此，一些填隙固溶体在火箭材料、高级磨料和高速切削工具等方面有重要的应用。

置换固溶体是溶剂金属结构点阵中的部分位置，被另一种金属原子所置换而形成的。例如，A、B两种金属原子，都可能占据金属晶体的同一个阵点位置。若A在固溶体中的原子分数为 x ，则其在每个阵点位置存在的几率也为 x 。同样，B在每个阵点位置存在的几率，等于其在固溶体中的原子分数 $(1-x)$ 。于是，每个阵点位置相当于占据着一个统计原子 $A_x B_{1-x}$ 。形成置换固溶体时，溶剂金属的点阵不变，但点阵常数或晶胞参数略有胀缩。

置换固溶体 $A_x B_{1-x}$ 中，按 x 的变化范围，又分为无限固溶体和有限固溶体两类。无限固溶体的 x 值变化范围为 $0 \sim 1$ ，即A和B可以任何比例完全互溶。有限固溶体的 x 值变化范围为 $0 < x < 1$ ，即A和B只能有限互溶。在两种金属互溶的程度方面，合金体系与液态溶液有相似的规律，即“相似者相溶”。因此，要形成无限固溶体，必须两种金属都具有相同的晶体结构类型，它们

的原子半径差小于15%，它们的价数也要相近，或在周期表中处于邻近的位置。例如，Ag-Au、Au-Cu、Mo-W、Cu-Ni、Ni-Fe、Fe-Cr、Au-Ni 等体系都能形成无限固溶体。不符合上述条件的，如Cu-Zn、Ag-Zn等体系，则只能形成有限固溶体。

无论有限固溶体或无限固溶体，都可能存在有序化状态。置换固溶体中，溶质原子无规则地占据晶格中的格点，叫做无序固溶体。但当温度较低时，溶质原子的无序排列将过渡到有序排列，即溶质原子占据晶格中固定的格点位置。这种过程叫做有序化。图5-3.15是 CuZn和 AuCu₃的有序化结构。固溶体从有序到无序的转变是一个突变过程，一般有一个转变温度，叫做居里点 T_c 。在转变温度附近，合金的许多物理性能，如比热、电阻率等都要发生突变。

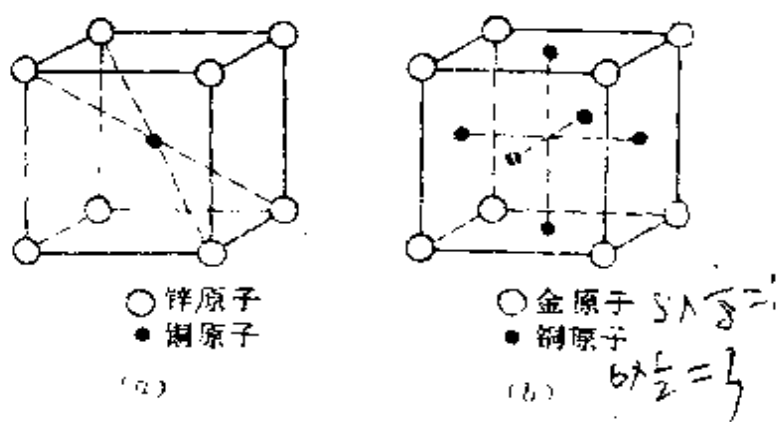


图 5-3.15 有序化结构
(a) CuZn (β -黄铜) (b) AuCu₃

(2) 金属化合物 当合金中不同金属原子的半径、电负性及其单质的结构型式差别较大时，则倾向于形成金属化合物。金属化合物一般又可分为组成固定的“正常价化合物”和组成可变的“电子化合物”两类。此外，上面讲的有序固溶体也可看成是金属化合物。

正常价化合物具有固定的组成。其晶体结构往往和纯金属不同，键合方式也具有不同类型。如电负性差别大的元素形成的化合物，还带有离子键的成份，其性质也有别于组成金属。如 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 $BaSe$ 、 Fe_4B_2 、 Cu_2MnSn 等都属于正常价化合物。周期表中IVB族两旁的金属元素所形成的化合物，通称为“III-V族化合物”，如 $InSb$ 等平均每个原子有四个价电子，其性质与硅、锗等半导体元素相近。

电子化合物的组成是可变的。但这种化合物中的价电子数和原子数之间有一定比例，即3:2、21:13、7:4等。每一比值对应于一定的晶体结构。这个比值被称为价电子浓度。所以，这类化合物的晶体结构决定于电子浓度。这也正是把这类化合物称作电子化合物的原因。电子浓度为3:2时，化合物具有体心立方晶胞结构，称为 β 相；电子浓度为21:13时，为复杂立方结构，单位晶胞中含有52个原子，称为 γ 相。如 α -Mn即属于这种结构。电子浓度为7:4时，具有密集六方结构，叫做 ϵ 相。

同一种合金体系，随着成份的变化，可以出现三个相。例如，铜锌合金中， $CuZn$ 为 β 相(电子浓度3:2)； Cu_5Zn_8 为 γ 相(电子浓度21:13)； $CuZn_3$ 为 ϵ 相(电子浓度7:4)。但须指出，电子化合物的上述三种组成只是近似的，不是完全确定的；它们还有一定的变化幅度。如铜锌合金中Zn的含量范围， β 相为46~51%， γ 相为58~67%， ϵ 相为78~86%。因此，可把电子化合物看成是介于正常价化合物和固溶体之间的“中间相”。

除了上述Cu-Zn体系外，Cu-Sn、Cu-Al、Cu-Si、Ag-Zn、Ag-Al、Au-Zn等体系，也可形成电子化合物。

§ 5-4 离子晶体和离子键

电负性较小的金属元素与电负性较大的非金属元素生成的化

合物，一般都是离子化合物。离子化合物种类繁多，结构复杂，但也有其一定的规律性。

1. 离子键及典型离子化合物

在离子化合物中，金属元素将价电子转移给非金属元素，形成具有较稳定的电子组态的正、负离子，正、负离子之间通过库仑作用结合在一起，这种化学键称为离子键。通常正、负离子都具有球形对称的电子云，故离子键也和金属键一样，没有方向性和饱和性。离子键向空间各方向发展，即形成离子晶体。与金属晶体类似，离子晶体中的正、负离子也采取密堆积方式，但与金属晶体不同的是正、负离子的大小不同，正、负离子可看成是不等径圆球，其密堆积方式应是：正、负离子各与尽可能多的异号离子接触。这样，可使体系的能量尽可能低，从而形成稳定结构。因此，离子晶体的配位数也比较高。

离子晶体的能带结构也可以由原子轨道推引得到。例如，NaCl晶体是由 Na^+ 和 Cl^- 组成，它们具有由 Cl^- 的 $3p$ 能级组成的满带和由 Na^+ 的空的 $3s$ 能级组成的空带，由于是两种不同原子的 $3s$ 和 $3p$ 能级，能量相差很大，故其禁带较宽，不可能重叠，电子很难激发跃迁，所以NaCl晶体是绝缘体。

值得注意的是，离子键实质上是共价键中极性键的极限情况。在实际晶体中，单纯的离子键很少，甚至那些很熟悉的离子化合物，共价键作用也非常重要，而且往往是几种键型兼而有之。

离子晶体的结构多种多样，而且有的很复杂。但复杂离子晶体的结构一般都是典型的简单结构型式的变形，故可将离子晶体的结构归结为几种典型的结构型式，见表5-4.1。

2. 离子键理论

(1) 点阵能 离子键的强弱可用点阵能的大小来表示。点阵能又叫晶格能，指在 0 K 时， 1 mol 离子化合物中的正、负离子由相互分离的气态结合成离子晶体时所放出的能量。若用化学反

表 5-4.1 几种AB型及AB₂型晶体构型

| 晶体构型 | 晶系 | 点阵 | 结构单元 (晶胞中结构单元数) | 配位比 | A | 分 | 数 | 坐标 | 点群 | 图号 |
|----------------------------|----|-----|----------------------------|-----|---|---|---|---|-----------------|----------|
| NaCl | 立方 | 立方F | NaCl (4个) | 6:6 | $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | | | B $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, 0,$ $0\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ 0$ | O _h | 5-4.1 |
| CaF ₂ | 立方 | 立方P | CaF ₂ (4个) | 8:8 | $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | | | 0 0 0 | O _h | 6-1.11 |
| 立方 ZnS | 立方 | 立方F | ZnS (4个) | 4:4 | $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | | | $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},$ $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ | T _d | 5-4.2(a) |
| 六方 ZnS | 六方 | 六方H | 2个ZnS (1个) | 4:4 | $0\ 0\ 0, \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$ | | | $0\ 0\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\ \frac{1}{2}$ | C _{2v} | 5-4.2(b) |
| 立方 CaF ₂ | 立方 | 立方F | CaF ₂ (4个) | 8:4 | $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | | | $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4},$ $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$ | O _h | 5-4.3 |
| 金红石 (TiO ₂) | 四方 | 四方P | 2个TiO ₂ (1个) | 6:3 | $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ | | | $u^*u\ 0, u^*u\ 0,$ $\frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2},$ $\frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}$ | D _{2h} | 5-4.4 |

* u为参数，不同化合物u值不同。金红石的u=0.31

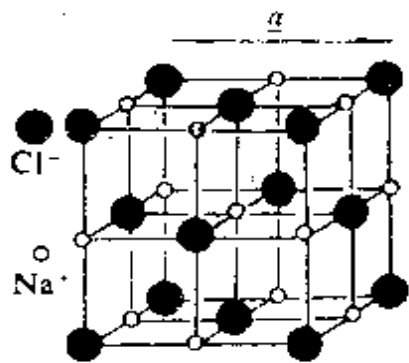
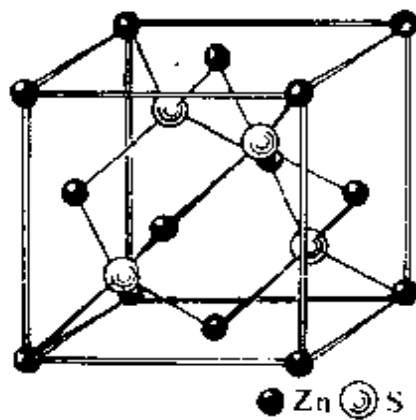
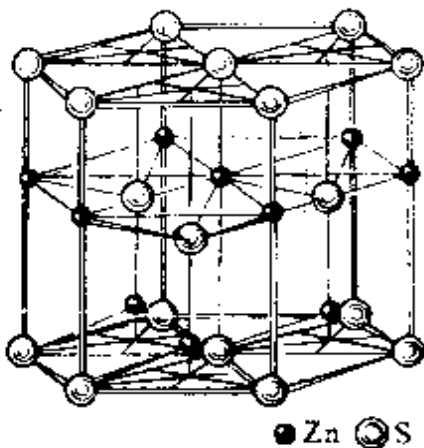


图 5-4.1 NaCl晶胞



(a)

图 5-4.2 (a)立方ZnS型



(b)

图 5-4.2 (b)六方ZnS型

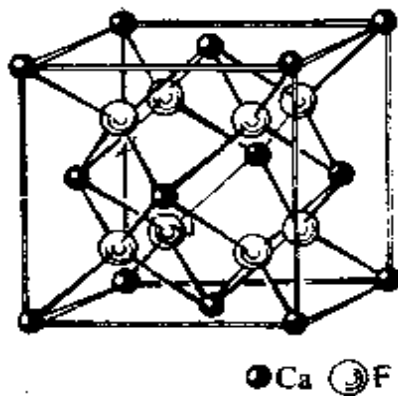


图 5-4.3 CaF₂型

$$\frac{1}{2} + \frac{2}{3}$$

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \times \frac{2}{3}$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{1}{3} =$$

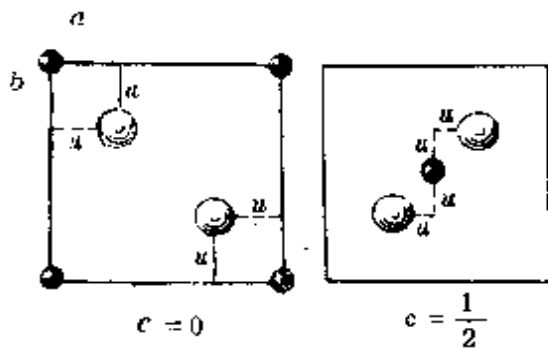
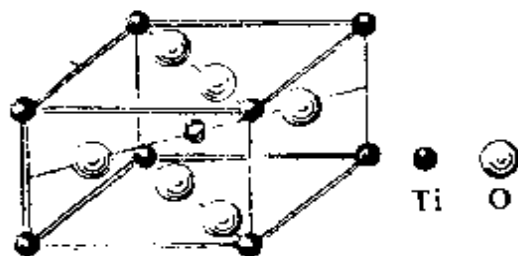
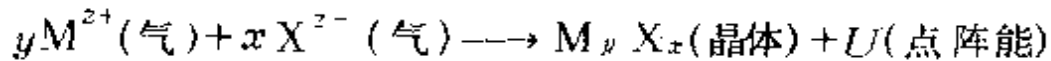


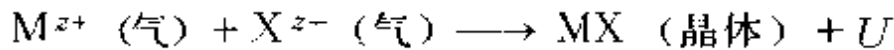
图 5-4.4 金红石TiO结构

应式表示，点阵能相当于下一反应的内能改变量



点阵能越大，表示离子键越强，晶体越稳定。

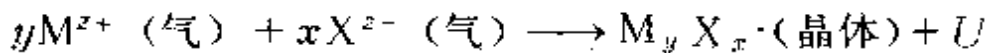
从离子晶体的特点出发，玻恩等假设离子晶体中的作用力主要是库仑(Coulomb)力，并根据库仑定律，从理论上导出了计算点阵能的公式。对于NaCl型离子晶体



其点阵能为

$$U = \frac{N_A \alpha z_+ z_- e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (5-4.1)$$

对于 $M_y X_x$ 晶体



其点阵能为

$$\begin{aligned} U &= \alpha' N_A e^2 \frac{z_+ z_- (y+x)}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \\ &= \alpha N_A e^2 \frac{z_+ z_-}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \\ &= \alpha'' N_A e^2 \frac{1}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \end{aligned} \quad (5-4.2)$$

上二式中， R_0 为紧邻正、负离子间的平衡距离； N_A 为阿伏加德罗常数； e 为电子电荷； z_+ 、 z_- 分别为正、负离子所带的电荷； m 叫做玻恩指数，按离子的电子构型采取5~12的数值（见表5-4.2），对碱金属卤化物 $m \approx 9$ 左右； ρ 为一常数，对于碱金属卤化物 $\rho = 0.31 \text{ \AA} = 0.031 \text{ nm}$ ； α 、 α' 、 α'' 均称为马德隆(Madlung)常数，它与晶体结构的类型有关，在不同的晶体结构型式中，其值不同。而且从(5-4.2)式可见，由于计算点阵能的表达式不同，该常数本身的定义也不同，使用时应先核对之。表5-4.3列出几种典型晶体结构型式的马德隆常数值。

表 5-4.2 玻恩指数 (m)

| 离子的电子构型 | He | Ne | Ar, Cu ⁺ | Kr, Ag ⁺ | Xe, Au ⁺ |
|---------|----|----|---------------------|---------------------|---------------------|
| m | 5 | 7 | 9 | 10 | 12 |

表 5-4.3 马德隆常数值

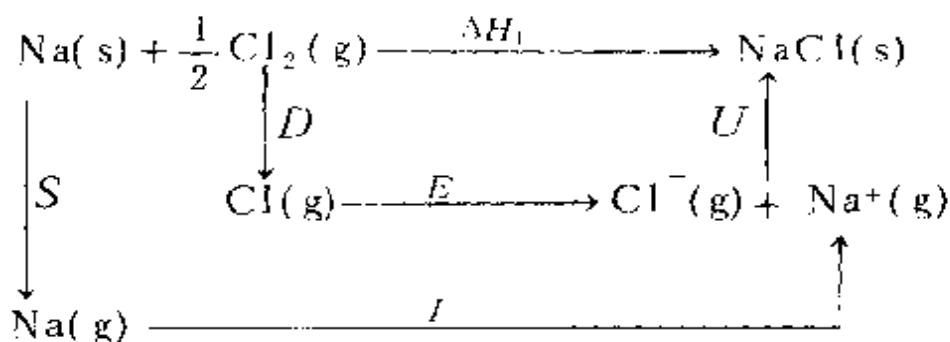
| 结构型式 | 马 德 隆 常 数 值 | | |
|------------------|-------------|---|---|
| | α' | $\alpha = \left(\frac{y+x}{2}\right) \alpha'$ | $\alpha'' = \frac{z+y(x+y)}{2} \alpha'$ |
| NaCl | 1.7476 | 1.7476 | 1.7476 |
| CsCl | 1.7627 | 1.7627 | 1.7627 |
| 立方 ZnS | 1.6381 | 1.6381 | 6.5522 |
| 六方 ZnS | 1.6413 | 1.6413 | 6.5653 |
| CaF ₂ | 1.6796 | 2.5194 | 5.0388 |
| 金红石 | 1.6053 | 2.4080 | 19.264 |

根据晶体的结构数据, 用(5-4.1)式或(5-4.2)式可方便地计算该离子晶体的点阵能。例如, 用 X-射线结构分析测得 NaCl 晶体立方面心结构的晶胞参数 $a = 5.628 \text{ \AA}$, 则 Na^+ 和 Cl^- 的平衡距离即键长 $R_0 = \frac{1}{2}a = 2.814 \text{ \AA}$, 可得 NaCl 晶体的点阵能 U

$$U = \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.7476 \times (4.8032 \times 10^{-10} \text{ esu})^2 \times 1 \times 1}{2.8197 \times 10^{-8} \text{ cm}} \times \left(1 - \frac{1}{9}\right)$$

$$= 7.655 \times 10^{12} \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} = 765.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

点阵能也可以根据热力学第一定律通过实验间接测定。这就是我们已在无机化学中学习过的玻恩-哈伯 (Haber) 循环。用此方法, NaCl 晶体的点阵能 U 可计算如下:



所以 $U = \Delta H_f - S - I - D - E$

$$\begin{aligned}
 &= (410.9 + 108.4 + 495.0 + 119.6 - 348.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 785.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

通过上述计算可以看出,点阵能的理论计算值与用玻恩-哈伯循环测定推求所得之值符合得很好,说明离子晶体中作用力(离子键)的本质是库仑力。如果对离子的极化等因素进行校正,结果将更好。

点阵能对离子晶体来说,应用极为广泛,有了点阵能的数据,就可用于估算诸如电子亲和能、质子亲和能、离子的溶剂化能以及非球形离子半径等这些不易测定的数据和分析化学反应性能。

(2) 离子的极化和键型变异现象 许多简单离子化合物的晶体结构,可以成功地用离子键模型加以处理。但是在实际晶体中,单纯的离子键很少。离子键、共价键和金属键只是三种极限键型,实际晶体中,少数是纯粹属于这三种键型之一,而多数晶体则往往偏离这三种典型的键型,使得几种键型兼而有之。因此,离子晶体结构的许多问题,也是和现代化学键的概念,和原子轨道及分子轨道的成键作用、电子的离域效应、离子的极化等因素密切相关的,只要某种条件具备,就会产生和这种条件相应的成键作用。

① 离子的极化 卤化银(AgX)的结构可作为由离子键向共价键过渡的例证。分析AgX的组成和离子半径,均应为配位数为

6的NaCl型结构,但AgI实际上却是配位数为4的ZnS型结构。这主要是由于离子的极化所致。

在无机化学课中,已学过离子极化的有关概念。根据静电理论,离子所带电荷越多,体积越小,产生的电场强度越大,其极化力也越大;一般地大致与 $\frac{\omega^2}{r}$ (ω 为电价数, r 为离子半径)成正比。另外,含有 d^n 电子的离子,比一般离子的极化力强。离子的可极化性或变形性则取决于该离子的核对外层电子束缚的程度,以及外层电子的数目和排布方式。

此外,离子在外电场作用下,产生诱导偶极矩 μ ,其大小与电场强度成正比。即

$$\mu = \alpha E$$

α 叫做诱导极化率,可简称为极化率。它等于离子在单位电场强度的电场作用下产生的诱导偶极矩。离子极化率的大小,是离子可极化性的量度。表5-4.4列出了一些离子的极化率和离子半径数值。由表列数据可总结出一些规律性:同价离子的半径越大,和与此相联系的负离子价数越高,正离子价数越低,极化率和可极化性越大。因此,正离子中的 Cs^+ ,负离子中的 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 等都具有较高的极化率和变形性。另外,含有 d^n 电子的正离子(如含有 d^{10} 电子的 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等),比半径相近的其它正离子具有较大的极化率和变形性。

② 键型变异现象 离子的极化对晶体的键型和结构型式将产生影响。极化力强和变形性大的离子之间,特别是含 d^n 电子的正离子(如 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 等),与极化率大的负离子(如 S^{2-} 、 I^- 、 Br^- 等)之间,产生较大的相互极化,导致离子键向共价键过渡,这种现象称为键型变异现象。相应地,也产生配位数降低的效应(如 AgX 中AgI晶体的配位数由6降低到4)。同时,随着键型和结构型式的变异,键长也相应地比离子键长的理论值(即

表 5-4.4 离子的极化率

| 离子 | 极化率 $\alpha/\text{Å}^3$ | 半 径 $r/\text{Å}$ | 离子 | 极化率 $\alpha/\text{Å}^3$ | 半 径 $r/\text{Å}$ | 离子 | 极化率 $\alpha/\text{Å}^3$ | 半 径 $r/\text{Å}$ |
|------------------|----------------------------|---------------------|------------------|----------------------------|---------------------|------------------|----------------------------|---------------------|
| Li ⁺ | 0.031 | 0.60 | Ba ²⁺ | 1.55 | 1.35 | Ce ⁴⁺ | 0.73 | 1.01 |
| Na ⁺ | 0.179 | 0.95 | B ³⁺ | 0.003 | 0.20 | F ⁻ | 1.04 | 1.36 |
| K ⁺ | 0.83 | 1.33 | Al ³⁺ | 0.052 | 0.50 | Cl ⁻ | 3.66 | 1.81 |
| Rb ⁺ | 1.40 | 1.49 | Sc ³⁺ | 0.286 | 0.81 | Br ⁻ | 4.77 | 1.95 |
| Cs ⁺ | 2.42 | 1.69 | Y ³⁺ | 0.55 | 0.93 | I ⁻ | 7.10 | 2.16 |
| Be ²⁺ | 0.008 | 0.31 | La ³⁺ | 1.04 | 1.04 | O ²⁻ | 3.88 | 1.40 |
| Mg ²⁺ | 0.094 | 0.66 | C ²⁺ | 0.0013 | 0.15 | S ²⁻ | 10.2 | 1.84 |
| Ca ²⁺ | 0.47 | 0.99 | Si ²⁺ | 0.0165 | 0.41 | Se ²⁻ | 10.5 | 1.98 |
| Sr ²⁺ | 0.86 | 1.33 | Ti ⁴⁺ | 0.185 | 0.68 | Te ²⁻ | 14.0 | 2.21 |

离子半径和) 逐渐缩短。这就又进一步使得键能和点阵能增大。由此也可解释卤化银中只有 AgF 可溶于水, 而 AgCl、AgBr 和 AgI 的溶解度显著下降。因为随着键型中共价性成份的增多, 在溶剂水作用下, 将键拆开也越来越困难。同时也可明显地看出, 如前面讲离子键的结构型式时所说的, ZnS 晶体中的键是共价键而不是离子键。

在 d 轨道参加成键的条件下, 有时会出现多种多样的键型, 甚至有时很难确切说明是什么键。一种元素的原子在不同的化合物中, 可以出现多种键型, 甚至在一种化合物中, 同种原子也有多种键型。

总之, 在化合物中各个原子之间只要满足成键的条件, 就可形成多种型式的化学键通过这些成键作用, 促使原子轨道互相有效地重叠, 促进异号电荷间的吸引力加强, 从而使分子和晶体的势能降低, 稳定性增加。

③ 晶体化学定律 哥希密特(Goldschmidt) 对上述决定和影响离子晶体结构型式和配位数的因素做了简明扼要的规律性概括。他指出: “晶体的结构型式, 取决于其结构基元(原子、离子或原子团) 的数量关系、离子的大小关系和极化作用的性质。”这一概括叫做哥希密特晶体化学定律。此一定律不仅适用于离子晶

体，也适用于其它晶体。

晶体化学定律指出了影响结构型式的三个主要因素。(1)晶体的化学组成类型。对无机化合物晶体，一般按 AB 型、 AB_2 型等类型来讨论其结构型式。化学组成类型不同，晶体结构型式一般也不同。(2)结构基元的相对大小（如离子晶体的半径比 r_+/r_- ）不同，晶体结构型式也会受其影响。(3)结构基元的极化作用大小不同，晶体结构也可能产生差异。晶体化学定律中所指出的，决定晶体结构的三个因素是一个整体，不应分裂开来看待。但在某些情况下，三者之中可能某一方面起主要作用，这要根据具体情况而定。

晶体化学定律是晶体化学中的普遍规律之一。它不仅是前述一些事实和规律的总结概括，而且还可以解释晶体化学的其它一些现象和规律。我们在不久前新合成了一系列镧系 $Ln-Sb-S$ 三元化合物，并测定了它们的晶体结构，发现它们的结构型式也毫无例外地符合“晶体化学定律”的一般规律^①。这些三元化合物实际是在高温下 Sb 从 Ln_2S_3 或 Ln_3S_4 或 LnS_2 （三者均属立方晶系，后者还有正交晶系变体）中置换出部分的 Ln 后所形成。由 Ln^{3+} 和 S^{2-} 的半径比可知 Ln^{3+} 的配位数应为6，考虑到强的极化作用，其实际配位数为6或4。而 $r_{Sb^{3+}}/r_{S^{2-}}=0.413$ ， Sb^{3+} 的配位数应为4，由于强的极化作用实际为3。在这些三元化合物的结构中的确存在 SbS_3 基团。随着 Sb^{3+} 置换 Ln^{3+} 的程度增加和配位数的降低，必然引起晶体结构的变化，晶体对称性也逐渐降低。如 $Pr_8Sb_2S_{15}$ 属四方晶系， $La_3Sb_3S_{10}$ 属单斜晶系等。

类质同晶现象和同质多晶现象，也与晶体化学定律有一定联系。

所谓类质同晶现象，是指一些化学式相似的物质，具有相似

① 高锦章，张昌言，西北师范学院学报(自然)，4, 33(1986)。

的晶体外形。具有同晶现象的各物质叫做同晶体。例如， KH_2PO_4 和 KH_2AsO_4 ， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， CaCO_3 和 NaNO_3 等分别是同晶体。产生类质同晶现象的原因，一方面是具有相同的化学组成（或化学式）类型；另一方面是相应离子的半径相近或离子半径比相近。这样的物质具有相同的结构类型，才有相似的晶体外形。可见，决定同晶现象的主要因素，正是结晶化学定律所指出的第一、二两个因素。至于离子极化的因素，在这里也存在，不过居于次要地位。但在某些情况下，极化作用也可能成为主要的决定因素。如在通常条件下，由于 NaCl 和 CsCl 的离子半径比相差较大，不可能形成类质同晶体。但在高温下，由于温度升高，离子的振动加剧，离子之间的极化作用随之增强，高配位数的 CsCl 向低配位数过渡。以致在 445°C 以上， CsCl 也具有配位数为 6 的面心立方结构。在这种条件下， NaCl 和 CsCl 即成为同晶体。

同质多晶现象指的是同一种化学组成的物质，可以形成多种晶体结构类型的变体。产生同质多晶现象的原因比较复杂。简单说起来，至少有以下两种情况：

一是由于化学组成类型和离子半径比一定，决定了正、负离子有一定的配位数。在此前提下，负离子可以有不同的密堆积方式，从而有不同的晶体结构类型。例如，前面提到离子晶体的简单结构型式中，有立方 ZnS 型和六方 ZnS 型，即是 ZnS 的两种同质多晶体。这两种变体的来源，类似于金属晶体，负离子可采取 A1 型和 A3 型两种密堆积方式。又正、负离子半径比决定了晶体中正、负离子的配位数都是 4。负离子取 A1 堆积，同时又满足正离子配位数等于 4 的要求，就产生了立方 ZnS 型结构。同理，负离子的 A3 型堆积和配位数等于 4 两方面结合，即产生六方 ZnS 型结构。同样， TiCl_3 晶体中， Cl^- 可采取 A1 和 A3 两种密堆积方式，而化学式类型和半径比决定了 Ti^{3+} 的配位数是 6，而 Cl^-

的配位数是2。于是 Ti^{3+} 只能占据 Cl^- 的八面体的 $\frac{1}{3}$ 空隙位置，并可有不同的占据方式。于是就产生了 α 、 β 、 γ 、 δ 等 TiCl_3 晶体的同质多晶现象。

另一种情况是，同一物质在不同温度等条件下，产生的同质多晶变体。对于这种情况，除了如上述，可以有不同堆积方式外，还有极化作用的变化因素在起作用。上面列举过的 CsCl 就是这方面的一个例子。

(3) 离子半径 晶体中正、负离子具有或接近具有球对称的电子云，它们可被看成是不等径的圆球。离子键的键长也可被看成是正、负离子的不等径圆球相切时的核间距。因此，离子半径是指离子在晶体中的“接触”半径，即离子键的键长是相邻正、负离子的半径和。但离子并非刚性球，同一离子在不同晶型式式中表现的“接触”半径也有不同。因此，离子半径的概念实际上并不具有确定的意义。一般所说的离子半径，是以 NaCl 型离子晶体为标准的数值。

NaCl 型离子晶体，属立方面心结构，正、负离子相间排列。

从立方晶胞的一个面来看，如图5-4.5，可以有三种情况。若通过测定晶胞常数，能确定某离子晶体属于图中(a)的情况，由于 $4r_- = \sqrt{2}a$ ，便可计算 r_- ；在已知 r_- 的情况下，再通过结构型式(c)，可进而计算 r_+ 。

例如，表5-4.5列出了几种 NaCl 型晶体的晶胞参数。由表中数据可见，三种正离子和两种负离子的半径大小有如下顺序：

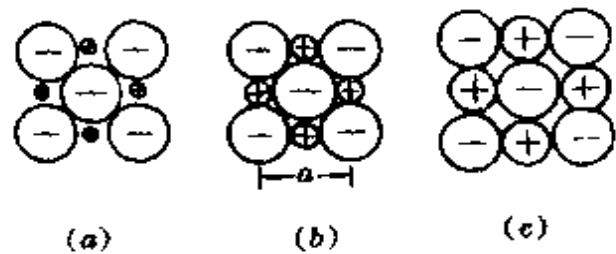


图 5-4.5 立方面心晶胞中正、负离子的接触情况：
 (a) 负离子相互接触，正负离子不相接触；
 (b) 负离子之间及正负离子之间都相接触；
 (c) 正负离子之间相互接触，负离子之间不接触

表 5-4.5 一些 NaCl 型晶体的点阵常数

| 晶 体 | MgO | MnO | CaO | MgS | MnS | CaS |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| $a/\text{Å}$ | 4.21 | 4.44 | 4.80 | 5.19 | 5.21 | 5.68 |

$$r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Mn}^{2+}} < r_{\text{Ca}^{2+}}, \quad r_{\text{O}^{2-}} < r_{\text{S}^{2-}}$$

还可看出，在三种氧化物中，至少 MnO 和 CaO 中的 O^{2-} 已被正离子撑开，而属于图 5-4.5(c) 的情形。而 MgS 和 MnS 的晶胞参数几乎相等，但 $r_{\text{Mg}^{2+}} < r_{\text{Mn}^{2+}}$ ，说明 MnS 中的 Mn^{2+} 还没有将 S^{2-} 撑开；至少 MgS 属于图 5-4.5(a) 的情形，MnS 则属于图 5-4.5(a) 或 (b)，即它们中的负离子与负离子接触。此时

$$4r_{\text{S}^{2-}} = \sqrt{2}a$$

$$r_{\text{S}^{2-}} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 5.21 = 1.84 \text{ Å}$$

在 CaS 晶体中， S^{2-} 已明显被 Ca^{2+} 撑开，即正离子与负离子相接触。此时

$$2r_{\text{Ca}^{2+}} + 2r_{\text{S}^{2-}} = a$$

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{a}{2} - r_{\text{S}^{2-}} = \frac{5.68}{2} - 1.84 = 1.00 \text{ Å}$$

CaO 既属于图 5-4.5(c)，则利用上述算得的 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ ，又可求得 $r_{\text{O}^{2-}}$ 。其它离子半径也可依此推算。如由表 5-4.4 中的数据，还可以推算 $r_{\text{Mg}^{2+}}$ ，并证明 MgO 亦属于图 5-4.5(c) 的情况。

哥希密特按上述方法，并以测定值 $r_{\text{F}^{-}} = 1.33 \text{ Å}$ 、 $r_{\text{O}^{2-}} = 1.32 \text{ Å}$ 为基准，确定了八十多种离子的半径值，被称为哥希密特离子半径。

泡令考虑到离子的半径，与离子核外电子的排布情况和核对电子的作用大小有关；并认为，对于电子组态相同的不同离子，其半径大小与作用于最外层电子的有效核电荷成反比。由此出发，结合一些晶体中的离子接触距离值，泡令推算出了另一套离子半径。

径数值，叫做晶体半径。

近年来，沙农(Shannon)等^①在实验测定数据的基础上，以泡令提出的配位数为6的 O^{2-} 半径为 1.40 \AA ， F^- 半径为 1.33 \AA 作为出发点，用哥希密特方法划分离子间距离为离子半径，提出了一套较完整的离子半径的数据，称为有效离子半径。所谓“有效”，是指这些数据是由实验测定的数据所推得，并且离子半径之和又与实验测定的离子间的距离符合得极好。有效离子半径的具体数据列于附录A-8，它与哥希密特半径和泡令半径基本一致。

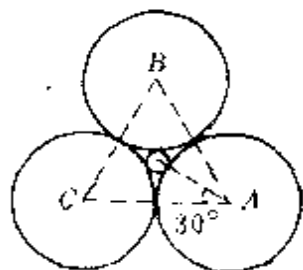
哥希密特离子半径和泡令晶体半径数值均列于附录5表中。表中数值可见，对大多数离子，二者的数值很接近。在应用离子半径的表值时，如不特别注明，一般系指泡令晶体半径。

由附表还可看出，周期表中各元素的离子半径具有如下一些变化规律：(1)同一周期的离子半径随价数的增加而减小；(2)同族元素的离子半径从上到下逐渐增大；(3)周期表中左上方和右下方对角线上元素的相应价态离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Y^{3+} ； Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 和 W^{6+} ； Li^+ 和 Mg^{2+} 等）的离子半径较相近；(4)同一元素的正离子，价态越高，半径越小；(5)同价镧系元素的离子半径随原子序数增加而减小。这种现象叫做镧系收缩。原子半径也具有镧系收缩效应。由于镧系收缩，使得镧系后元素与前一周期的同族元素（如锆与铪，铌与钽，钼与钨等），具有大致相等的原子半径和离子半径。

正、负离子半径的相对大小，直接影响到离子的堆积方式和离子晶体的结构型式。每个离子都力求与尽可能多的异号离子接触，以使体系的能量尽可能低。一般说来，负离子较大，正离子较小；离子的堆积，一般是负离子按一定方式堆积起来，而较小的正离子则嵌入到负离子之间的空隙中去。这样，一个正离子周

^① R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 751(1976).

围配位的负离子数(配位数), 将受到正、负离子半径比 r_+/r_- 的限制。如图5-4.6, 若三个负离子堆积成一个正三角形, 在其空隙中嵌入一个正离子, 恰与三个负离子相切, 配位数为3。由图中的小三角形可知



$$\frac{r_+ + r_-}{r_-} = \sec 30^\circ = \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{r_+}{r_-} + 1$$

所以 $\frac{r_+}{r_-} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0.155$

图 5-4.6 三角形构型

对于 NaCl 型晶体, 若为图5-4.5(b),

配位数为6。不难计算得 $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ 。同样, 可算得当负离子堆积成正四面体, 其空隙处恰好嵌入一个正离子(配位数为4), 则半径比 $\frac{r_+}{r_-} = 0.225$ 。

以上是正、负离子和负、负离子均接触的情况。若 $0.155 < \frac{r_+}{r_-} < 0.225$, 则正离子将会把如图5-4.6中的三个负离子撑开, 但配位数仍保持为3, 还不足以形成配位数为4的正四面体型; 否则正、负离子不能接触。按此, 可总结出离子半径比跟离子晶体中配位数的关系, 如表5-4.6。根据这种关系, 可解释为什么性质相似的离子化合物有不同的结构型式, 也可根据离子半径的表值预测离子化合物的晶体结构型式。例如:

NaCl: $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.95}{1.81} = 0.53$, 故配位数为6, 应为面心立方结构;

CsCl: $\frac{r_+}{r_-} = \frac{1.69}{1.81} = 0.94$, 故配位数为8, 应为体心立方结构。

3. 复杂离子化合物及其结构简介

此前讨论的离子晶体的结构都比较简单, 事实上像硅酸盐晶

表 5-4.6 离子半径比与配位数的关系

| r_+/r_- | 配位数 | 配位多面体构型 |
|---------------|-----|-------------|
| 0.155 ~ 0.225 | 3 | 三角形 |
| 0.225 ~ 0.414 | 4 | 四面体 |
| 0.414 ~ 0.732 | 6 | 八面体 (NaCl型) |
| 0.732 ~ 1.000 | 8 | 立方体 (CsCl型) |
| 1.000 | 12 | 最密堆积 |

体等许多离子晶体其结构是相当复杂的，故仅有上述有关离子晶体结构的规律还不足以说明这些复杂的结构。1928年，泡令总结出关于多元复杂离子晶体结构的几条规则——泡令规则^①后，使离子晶体结构的研究得以更加深入地展开。

(1) 离子配位多面体和泡令规则 泡令规则适用于各种简单和复杂的离子晶体，或主要是离子性的晶体。泡令规则包括下述四条规则：

第一规则：“在每个正离子的周围，形成了负离子的配位多面体。正、负离子的距离取决于半径之和；而正离子的配位数取决于半径比。”此一规则指明了围绕着正离子的负离子配位多面体的性质。此规则的内容，实际上已在离子半径小节中讲过了。离子半径比与配位数和配位多面体构型的关系，主要地已列入表5-4.6。此外，还有配位数为7和9的构型，以及配位数为8的正方反棱柱等配位多面体构型。但不多见，这里不再赘述。

第二规则——静电键规则：“在稳定的离子结构中，每个负离子的电价数，等于或近乎等于这个负离子与其邻近正离子之间各静电键强度的总和。”

静电键强度 S 定义为：正离子电价数 z_+ 与其配位数 n_+ 之比，即

^① 泡令著，卢嘉锡等译《化学键的本质》第三版(1960年)，上海科学技术出版社，第531页。

$$S = \frac{z_+}{n_-} \quad (5-4.3)$$

于是，按第二规则，负离子的电价数为

$$z_- = \sum_i S_i = \sum_i \left(\frac{z_+}{n_-} \right)_i \quad (5-4.4)$$

此式是对与一个负离子键连的所有正离子 i 求和。因此，这一规则指明了一个负离子与几个正离子相键连。或者说，第二规则是关于几个配位多面体公用顶点的规则。配位多面体是每个正离子周围直接与其配位的负离子所形成的多面体（图5-4.7）。

对于简单二元离子晶体，(5-4.4) 式成为

$$z_- = \sum_i S_i = n_- S = n_- \frac{z_+}{n_+}$$

式中 n_- 为负离子的配位数，即

$$\frac{n_+}{n_-} = \frac{z_+}{z_-} \quad (5-4.5)$$

例如，NaCl晶体， Na^+ 的配位数为6，配位体构型为八面体，如图5-4.7。又

$$z_+ = z_- = 1$$

$$n_+ = 6$$

按(5-4.3)式， Na^+ 、 Cl^- 的静电键强度为

$$S_{\text{Na}^+ - \text{Cl}^-} = \frac{z_+}{n_+} = \frac{1}{6}$$

则

$$z_- = n_- S = n_- \times 1/6 = 1$$

$$n_- = 6$$

故每个 Cl^- 为六个配位八面体的公共顶点。

静电键强度是离子键强度，也是晶体结构稳定性的标志。且静电键强度也可近似地衡量正离子对配位多面体顶点处的正电位所作的贡献。在具有大正电位的地方，放置带有大负电荷的负

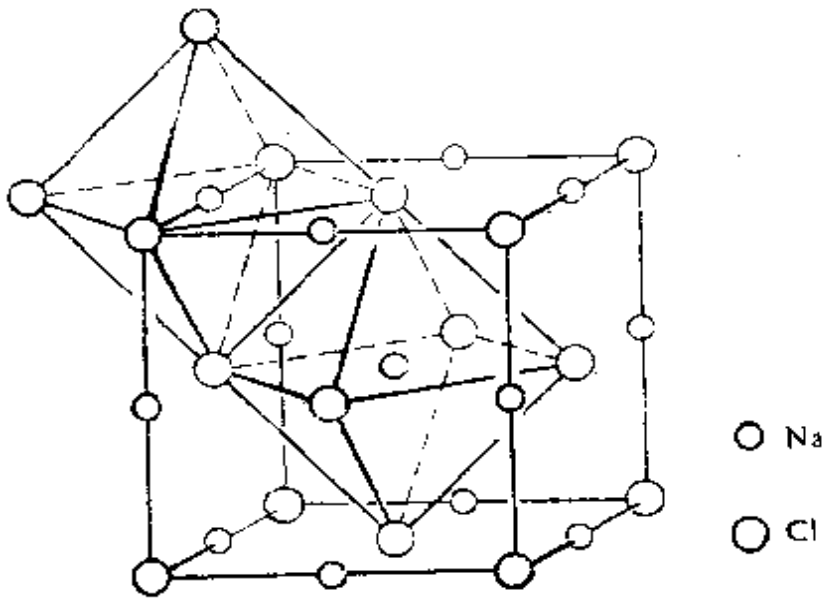


图 5-4.7 NaCl 晶体中的配位八面体

离子，将使晶体的结构趋于稳定。这也正是第二规则所反映的物理实质。

第三规则：“在一个配位结构中，公用棱边，特别是公用平面，会使结构的稳定性降低；正离子的价数越大，配位数越小，这一效应越显著。”

第二规则讨论的是公用同一个顶点的配位多面体的数目；而第三规则讨论的是两个配位多面体间公用一个或几个顶点的问题。公用两个顶点，即公用一个棱边；公用三个顶点或更多的顶点，即公用一个确定的平面，如图5-4.8。

此一规则的物理实质在于，随着两个配位多面体公用顶点数的增加，两个正离子之间的距离即逐渐缩短，正离子之间的静电斥力逐渐增大，从而稳定性逐渐降低。例如，四面体中心正离子间的距离之比，在公用一个、二个和三个顶点时为1:0.58:0.33；对八面体则为1:0.71:0.58。由此也可看出，第三规则对四面体型比对八面体型更为突出。在实测的结构中，配位八面体公用一个面者为数很少；配位四面体公用一个面者尚未发现。而且，可

以预期，当较高价正离子的配位多面体公用棱边或平面时，正离子间的排斥力将使多面体发生畸变，而使正离子间的距离增大，相应地负离子间的距离会缩短。

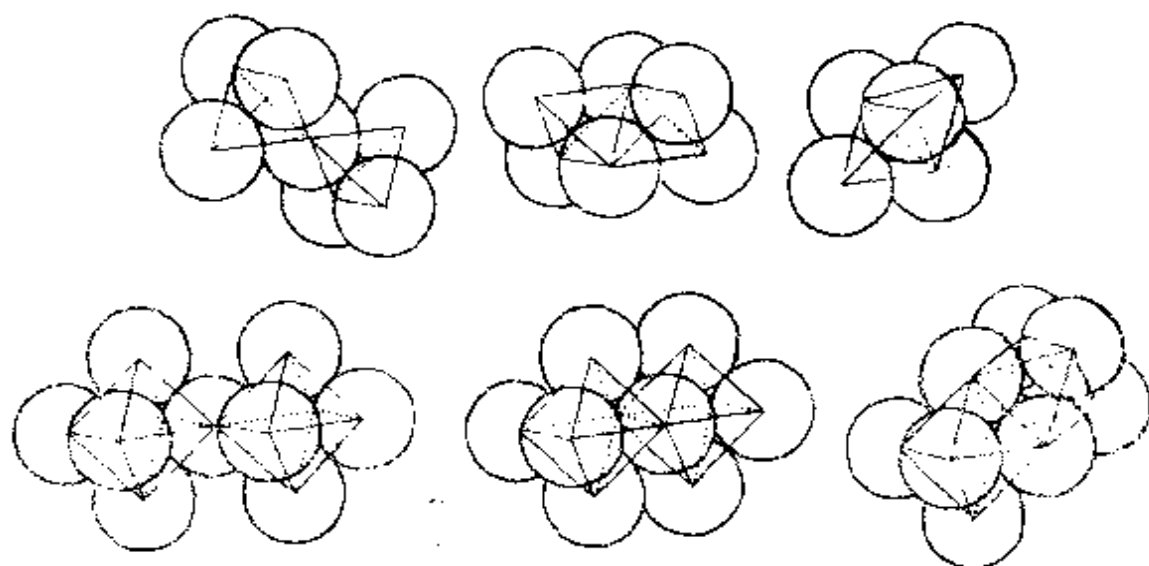


图 5-4.8 四面体和八面体分别公用顶点、棱和面的情况

第四规则：“在含有多种不同正离子的晶体中，价数大而配位数小的正离子，倾向于彼此间不共有配位多面体的任何几何要素”。此一规则与第三规则密切相关，具有共同的物理实质；也可以说是第三规则的推广。它反映了高价正离子间力求保持较大的距离，以降低彼此间的斥力。

(2) 硅酸盐晶体结构和分子筛。硅酸盐晶体中的主要成份是硅和氧。它们之间的结合是形成硅酸盐晶体中的骨干。根据泡令第一规则，硅、氧离子半径比

$$\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0.41}{1.40} = 0.293$$

由表5-4.6，硅的配位数应为4。即硅氧骨干的基本型式是 Si^{4+} 周围形成 O^{2-} 的配位四面体。

Si^{4+} (2) 键长应等于离子半径和

$$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Si}^{4+}} = 1.40 + 0.41 = 1.81 \text{ \AA}$$

但由于 Si^{4+} 很小且电价很高，产生较强的极化，而使 $\text{Si}-\text{O}$ 键带有一定程度的共价成份。相应地，键长也缩短。实例 $\text{Si}-\text{O}$ 键长为 1.62 \AA ， $\text{O}-\text{O}$ 间距为 2.64 \AA 。这说明 $\text{Si}-\text{O}$ 键结合较强。因此，硅、氧之间的结合，形成硅酸盐晶体中的结构骨干是合理的。

根据泡令第二规则，硅氧键的静电键强度为

$$S_{\text{Si-O}} = \frac{z_+}{n_+} = \frac{4}{4} = 1$$

而
$$z = 2 = \sum S_i = n_- \times 1$$

$$n_- = 2$$

故每个 O^{2-} 有可能为二个 SiO_4 四面体所公用。

根据第三规则，若两个相邻 SiO_4 四面体公用棱或面，将使体系极不稳定。迄今为止，尚未发现硅酸盐晶体结构中，有公用四面体棱边和平面的情况。

根据第四规则，由于 Si^{4+} 的高电价和低配位数， SiO_4 四面体倾向于不公用任何几何要素。实际上，当硅酸盐中氧、硅原子数比值等于或大于 4 时， SiO_4 四面体相互间确实很少共有几何要素。当氧、硅原子比小于 4 时，便会有公用四面体一个顶点的情况存在。

硅酸盐晶体结构的另一特征是， Si^{4+} 与 Si^{4+} 间不存在直接的键；它们之间是通过 O^{2-} 来连结的。这是与硅有机化合物的重要区别。

按硅氧骨干的型式，可将硅酸盐晶体分类，如表 5-4.7。表中括弧内数字，是硅氧骨干中硅、氧原子数之比，硅氧四面体以外的氧（如 OH 基和结晶水中的氧等）未计。有时，硅氧四面体中的硅，可有少部分被其它金属离子（如 Al^{3+} 、 B^{3+} 等）代替，形

表 5-4.7 硅酸盐晶体按硅氧骨干的分类

| | | |
|---------|-----|---|
| 有限硅氧骨干 | 非环状 | SiO_3^{4-} (1:4), $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (2:7) |
| | 环状 | $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ (1:3) |
| 非有限硅氧骨干 | 链状 | 单链 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ (1:3) |
| | | 双链 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ (4:11) |
| | 层状 | $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ (2:5) |
| | 架状 | $(\text{SiO}_2)_n$ (1:2) |

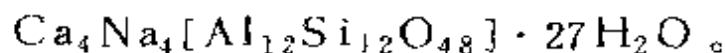
成铝硅酸盐类等。但一般仍把它们同硅氧骨干未被置换的硅酸盐归在一起，不另分类。

值得指出的是，一些天然或人工合成的泡沸石型水合铝硅酸盐晶体，叫做分子筛。它们的骨架结构很空旷，有很多孔径均匀的通道和排列整齐的内表面很大的孔穴，能使直径小于孔径的分子进入孔穴，从而可使不同大小和形状分子彼此分开，像筛子一般。故叫做分子筛。

分子筛有A型、X型、Y型和绿光沸石等多种型式。每一型式又可分为几种。如A型中有3A、4A、5A等。人工合成的分子筛已有几十个品种。它们的组成通式为



如5A型分子筛的典型组成为



分子筛除可用作分离剂(如组份分离剂、干燥剂、吸附剂等)外，还可用作催化剂或催化剂载体。近年来，分子筛催化剂方面的应用发展很快。

§ 5-5 共价键型晶体和混合键型晶体

普通非金属元素形成的原子晶体的结构以及存在键型变异等现象的部分化合物晶体的结构都比较复杂。在这些晶体中，原子和原子之间的作用主要是共价键力，某些晶体同时还可能存在其它类型的作用。

1. 共价型原子晶体——金刚石的结构

所谓共价型晶体就是以共价键形成的晶体，即在点阵结构中处于阵点位置的原子通过共价键结合而成的晶体。关于共价键本身的理论我们已在第二章中进行了详细讨论，在此我们主要介绍这种类型的晶体的结构特征及其与性质的关系。

(1) 共价键型晶体的结构特征与一般性质 由于共价键既不同于金属键，又不同于离子键；它本身既具有饱和性，又具有方向性。因而在共价型晶体中，在微粒间相互配置的关系上，就既不可能象金属晶体那样，主要按照等径圆球尽可能密堆积的规律，尽量以高配位数互相配置；又不可能象离子晶体那样，主要根据正、负离子的半径大小和数量比的不同取其可能的密堆积方式，以一定的配位数比互相配置。共价键的饱和性和方向性在晶体结构中表现出十分明显的决定性作用。首先，在这种类型晶体中，微粒（原子）的配位数由具有饱和性的键的数量所决定。其次，原子间的联结（键合），都必采取一定的方向。这样，就从根本上确定了晶体结构的空间构型。可见共价键型晶体的结构特征是键的饱和性和方向性，它也决定了其配位数一般比金属晶体或离子晶体的都要小。

毫无疑问，共价型晶体的结构特征也必决定这类晶体性质的特殊性。由于共价型晶体内键的饱和性和方向性，决定了这类晶体不具有象金属那样的延性、展性和良好的导电性、导热性；又

由于共价键的结合力比离子键的结合力强，一般说来其硬度较大、熔点较高。这些都是共价型晶体所表现出的基本特性。

注意本节所介绍的共价键型晶体，主要是指由同种非金属元素或由异种元素的原子以共价键结合而成的无限分子的晶体。如果原子间是以共价键形成有限分子，再以分子作为结构基元构成的晶体，则其微粒间的键型已不再是共价键，我们把这类晶体称为分子晶体；另外，如果虽是由原子形成无限分子，但原子间的键型并不纯属共价键，则应划归混合键型晶体。这些都不属于本节所讨论的共价型晶体范围，而将在后边几节分别予以介绍。因此，本节所讨论的这类晶体称为共价型原子晶体。

(2) 典型共价型原子晶体的主要结构类型及原子的共价半径根据以上所述，不难理解，真正典型的共价型原子晶体实际上是为数不多的。最典型的共价原子晶体就是众所熟知的立方金刚石。它是由碳原子以共价单键结合而成的，其中每一个碳原子都通过

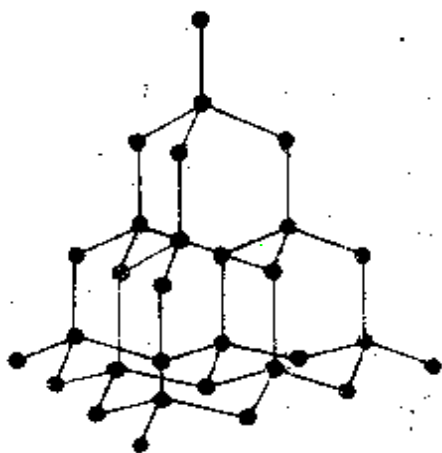


图 5-5.1 金刚石的结构

sp^3 杂化轨道与相邻的四个碳原子形成典型的共价键基团 CC_4 ，所有的 CC_4 在空间连续分布，每个 C 配位数均为 4，如图 5-5.1 所示。这种结构符合于等径圆球的 A4 型堆积型式，即四面体堆积（或金刚石堆积）。若从图中所示的金刚石结构中取出一个立方单位，即得到图 5-3.7。

将图 5-3.7 与图 5-4.2 (a) 所示的立方 ZnS 的晶体结构相比较，可以看出它们完全相似，只不过前者是将后者中不等径的球（Zn 离子与 S 离子）全都改换成等径圆球（C 原子）而已。可见金刚石属于立方 ZnS 型结构（即闪锌矿结构）。从图 5-5.2 中很容易找到金刚石晶胞中存在的菱形滑移面 d ，以及在该立方晶胞的三个

方向都存在着的 4_1 和 4_3 螺旋轴。

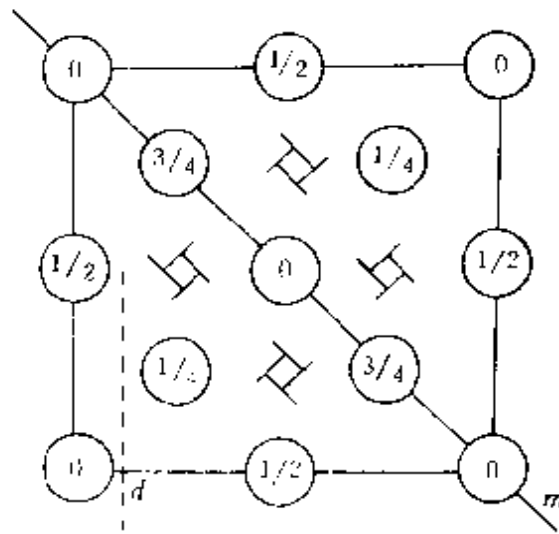


图 5-5.2 金刚石晶胞中的 4_1 、 4_3 和 d

在典型共价键晶体金刚石的结构中，所有的化学键都是典型的 C—C 共价单键，键长都是 1.54 \AA ；每两个键间的夹角（即键角）都是 $109^\circ 28'$ ；以每个 C 原子为中心，与其直接键合的相邻的四个 C 原子都形成正四面体结构。这样的典型结构也就决定了金刚石具有典型的共价晶体特性，即高的硬度、高的熔点和低的导电性及低的导热性。

Si、Ge、Sn 等单质形成的晶体，也具有与金刚石类似的 A_4 型结构，它们也都是共价键型原子晶体。

此外，在立方 ZnS 晶体中的化学键是具有极性的共价键也属于共价键型晶体，常称之为 AB 型共价键晶体。属于这种类型的还有六方 ZnS 晶体。另外，如 AgI、铜的四种卤化物 (CuX) 以及金刚砂 (SiC) 等的晶体也都是具有立方 ZnS 型结构的 AB 型共价键晶体，它们的配位数比都是 4:4，这里不再一一赘述。

至于 AB_2 型共价键晶体，典型的例子是白硅石 SiO_2 。它的结构如图 5-5.3 所示。可以看出，它相当于将立方金刚石中的 C

原子（或立方ZnS中的Zn原子和S原子）全都改换为Si原子，同时在每两个Si原子中心联线的中间增添一个O原子。其配位数为4:2。属于这一类型结构的晶体化合物，还有BeF₂等。

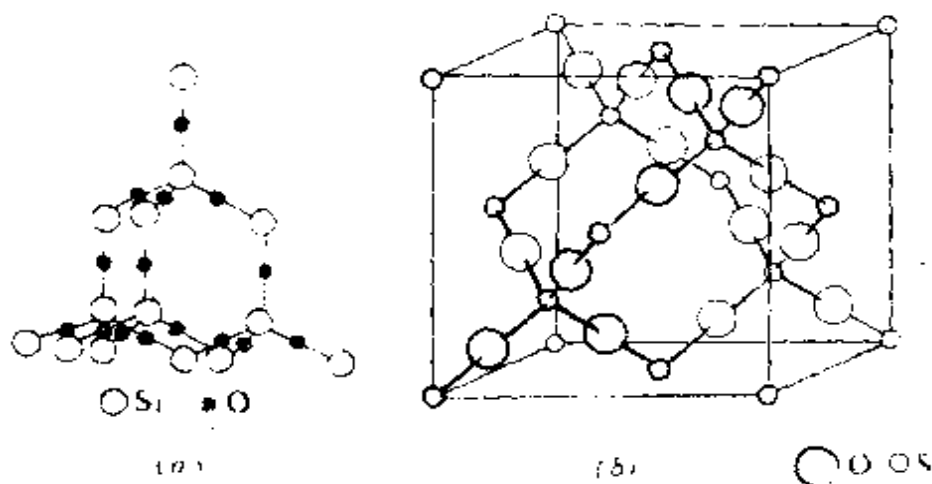


图 5-5.3 白硅石的结构

由于共价型晶体独有的结构特征，决定了这种类型的晶体中原子的共价半径并不受密堆积的制约。在共价型晶体中，原子的共价半径与共价键分子中完全一致。例如，在金刚石的结构中，C原子的共价半径就等于C—C键长的一半，即 $1.54 \text{ \AA} \div 2 = 0.77 \text{ \AA}$ 。这一数值与饱和烃中C—C单键的C原子共价半径的数据很为接近。

对于其它共价型晶体，如ZnS、AgI、SiC、SiO₂等AB型或AB₂型共价晶体来说，也是以A—B键的键长分配给A原子和B原子，分别作为它们的共价半径（即A原子与B原子共价半径之和等于这两个相邻原子中心之间的距离）。其推求方法可以同离子半径（见§ 5-4）的求法相类似，但其含义却有所不同。离子半径是指离子晶体中正、负离子的“接触半径”；而共价半径却是指形成共价键的各原子的“表观半径”。显然，即使对于同一元素而言，它的离子半径和共价半径的数值也是不相同的（可参阅本书附录A-8的 r_i 与 r_c ）。

(3) 共价型晶体的能带结构及其与物性的关系 晶体结构的能带理论能很好地解释共价型晶体的结构及其与物性的关系。

在金刚石中，对于每个 CC_4 四面体基团来说，中心碳原子以 4 个 sp^3 杂化轨道与 4 个邻近的碳原子成键，共形成 4 个 σ 键和 4 个 σ^* 键。来自中心碳原子的 4 个电子与来自每个近邻碳原子的 1 个电子(共 8 个电子)正好填满这 4 个 σ 轨道，对应的 4 个 σ^* 反键轨道是全空的。当 CC_4 基团形成金刚石结构时，则 σ 和 σ^* 轨道分别形成了金刚石晶体的最高满带和最低空带，两个能带间隔着一个较宽的禁带 ($E_g = 7eV$)，故金刚石为极好的绝缘体。

在金刚石类型的晶体的能带结构中，如果能将满带(σ 带)上的电子激发到空带(σ^* 带)，则会产生导电性。但是这种激发比同一能带(导带)中不同能级之间的激发来得难，即该种晶体的电阻率大，故只能是半导体。另一方面，这种激发是将成键轨道的电子激发跃迁到反键轨道之中，由于反键轨道 σ^* 上有了电子，意味着键的强度削弱，可见禁带宽度与键的强弱密切相关。在金刚石型结构的晶体中，若原子基团中键的强度越弱，则其禁带越窄，越易使电子跨越禁带而跃迁，以至有半导体性。硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)等第四族元素的晶体，均具有金刚石型的结构，但其相应键的强度均比 C—C 键弱，故其禁带宽度也比金刚石小得多(见表 5-5.1)，所以硅、锗、锡等都是典型的半导体。

表 5-5.1 碳、硅、锗、锡诸晶体的键长与禁带宽度

| 晶体种类 | 金刚石 | 硅晶体 | 锗晶体 | 锡晶体 |
|---------|-------|--------|--------|-------|
| 键长/Å | 1.544 | 2.3515 | 2.4497 | 2.810 |
| 禁带宽度/eV | 7 | 1.11 | 0.72 | 0.1 |

在半导体晶体中，如果掺入杂质，其电子能级恰好处于禁带的位置，则使禁带变窄，对掺杂的半导体提供较小的电势即可达

到导电的目的，从而改变材料的导电性能。例如，在锗中掺入少量的V族元素如砷、锑等，锗晶体点阵的几个晶格点处被杂质元素砷或锑所取代，于是就多余了一个价电子，且在能量上必定处于禁带区，故该电子较容易进入锗的空带而形成导带并使自身离子化。这种结果，使锗的电导性适当增强，半导体性能得到改善。

2. 混合键型晶体——石墨的结构

内部结构包含有两种以上键型的晶体，可统称为混合键型晶体。这类晶体中的典型例子就是石墨晶体。图5-5.4绘出了石墨型C的晶体结构。

由图中可以看出，石墨晶体中的C原子通过 sp^2 杂化轨道以共价 σ 键与其它C原子连接成六元环形的蜂窝式层状结构，在层中C原子的配位数为3，每两个相邻C原子间的键长为 1.42 \AA ；另外，每个C原子还有一个垂直于层平面的 p 轨道，可以形成贯穿全层的多原子（原子数近于阿伏加德罗数量级）的大 π 键（其结构与芳香族有机化合物的苯环非常类似），因而具有良导电性。层与层间的距离为 3.40 \AA ，远大于一般的C—C键长，实际上是由范德华力相互连结。由于范德华力远较化学键弱，使得层与层之间易于滑动，表现出了石墨晶体所特有的滑腻性质（工业上常用其作固体润滑剂和铅笔芯原料）。

与石墨晶体结构相类似的还有 CdI_2 、 CaI_2 、 MgI_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等化合物晶体，它们均为共价型离子键与范德华力混合而成的混合键型晶体，称为 AB_2 型混合键型晶体。

如图5-5.5所示，在 CdI_2 这种 AB_2 型的晶体中，I与Cd分别以不同大小的两种等径圆球各排列成单球层，每两层I密置层之间夹入一层Cd，配位数比为6:3，形成较厚的层状结构。每一厚层内，Cd与I间的键型称为“共价性离子键”或“强极性共价键”。（因实测得Cd—I键长为 2.98 \AA ；而Cd与I的离子半径之和为

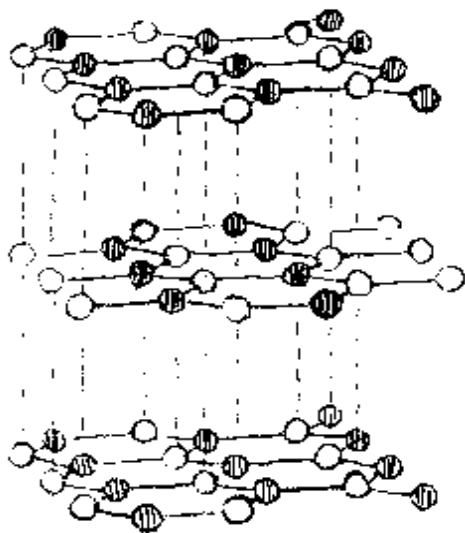


图 5-5.4 石墨晶体结构

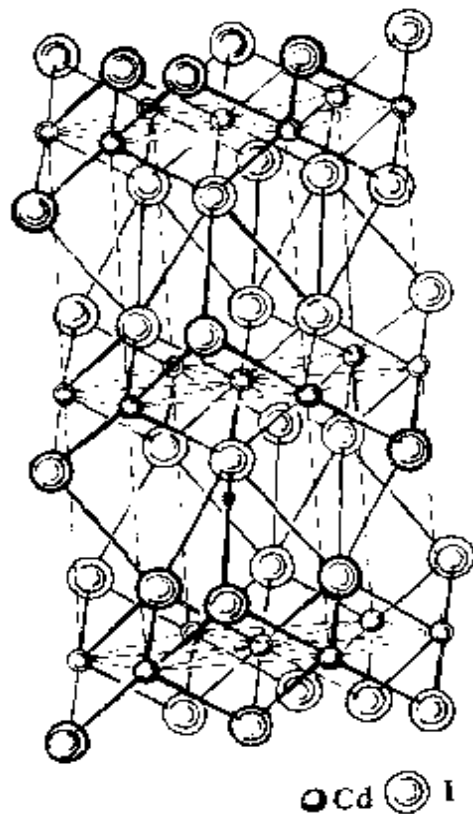


图 5-5.5 CdI_2 晶体结构

3.23 Å，其共价半径之和为2.74 Å。根据此三数据估计，这种键型的离子性与共价性几乎均等。)每两厚层间(即上一厚层下方的I与下一厚层上方的I之间)距离较大，以范德华力互相连结，使整个晶体成为含有混合键型的、属于六方晶系的层状晶型结构。

除了上述单质和简单化合物的混合键型晶体实例以外，还有其它的亦属于混合键型的晶体，例如石棉的纤维状晶体就是其中之一，因其结构较复杂，这里不作叙述。

§ 5-6 分子型晶体和分子间作用力

前几节讨论过的原子(或离子)间成键的三种类型(金属键、离子键和共价键)都不能阐明固态的惰性元素间的凝聚力和有机晶体中分子间的结合力。事实上，所有晶体中，原子之间和分子

之间都存在着极弱的吸引力。这种吸引力与共价键、离子键和金属键相比是如此之弱，以致当它与这些较强的键中的任何一种共同存在于晶体结构中时，它的效应在很大程度上被掩盖，因此，当定性讨论这样的结构时，它的影响常常被忽略。然而，定量处理上述各种晶体，以及讨论象惰性元素晶体和有机晶体这样的分子晶体时，这种作用力的影响则是必须要考虑的。这种力就是分子间作用力，也叫范德华力。

1. 分子型晶体和原子（或基团）的范德华半径

(1) 分子型晶体 单原子分子或以共价键结合的有限分子，由范德华力凝聚而成的晶体，是典型的分子晶体。正如我们在前两节中所讨论，由于在许多晶体中可能有好几种键型同时存在；因此，只有惰性元素在足够低的温度下凝聚而成的晶体才是可供单独地研究范德华力性质的唯一的分子晶体。

惰性元素的晶体具有熔点很低、热膨胀系数大和升华热低等物理化学性质，这些都表明范德华力是极弱的。在典型的分子型晶体中，分子间的相互作用能大都在几到几十千焦每摩尔的范围内，比其它化学键的键能（约为一百到几百千焦每摩尔）小得多。

从结构上看，范德华力形式上和金属键极为相似。分子型晶体中，每个原子周围的配位数是不确定的，空间分布上也没有一定的取向，这种力的作用范围约为3—5 Å，可见范德华力一般不具有饱和性和方向性。所以，分子型晶体都采用尽可能密的堆积结构。

所有惰性元素的晶体，都具有和典型金属一样的最密堆积结构。氦(He)晶体为六方最密堆积(A3)，其余惰性元素(Ne、Ar、Kr、Xe等)晶体均为立方最密堆积(A1)。

接近球形的分子或通过旋转呈球形的分子形成的晶体，往往也为最密堆积的结构型式。例如，H₂晶体为六方最密堆积，HCl和H₂S等晶体为立方最密堆积。

CO₂晶体是典型分子晶体的一个实例。如图5-6.1所示，晶体中分立的直线型O—C—O分子以碳原子排列在立方晶胞的顶点和面心位置上，形成了以分子的中心作立方密堆积排列；同时，CO₂分子的轴平行于立方体体对角线，使分子本身尽量适应分子的非球形形状而紧凑堆积。相邻分子的氧原子间距约为3.2 Å。

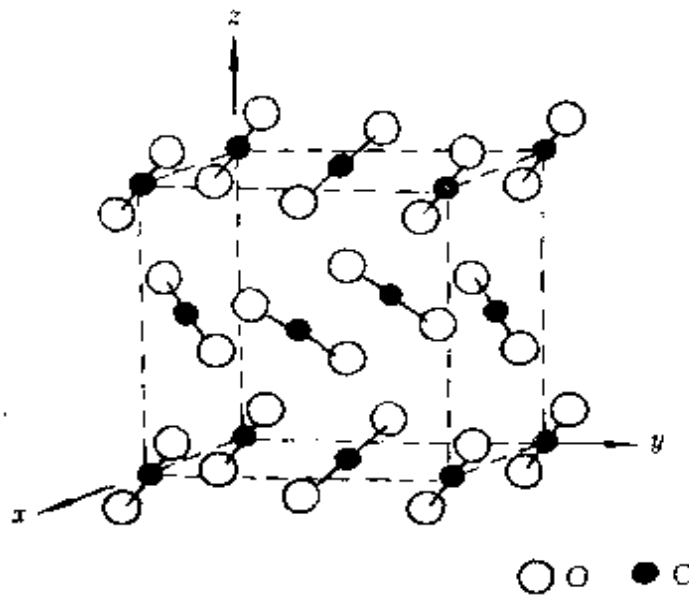


图 5-6.1 CO₂分子晶体结构

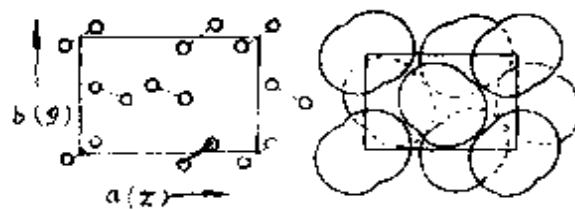


图 5-6.2 n-C₂₀H₆₀的晶体结构

有机分子尽管在形状上极不规则，但在有机分子晶体中，分子排布的致密程度往往是和它们的不规则形状协调一致的。无论成行(一维)，还是行与行成层(二维)，层与层成三维堆积结构，一般都是这个分子的凸出部位趋于另一分子的凹陷部位，尽可能形成密堆积结构。根据实验数据，有机分子晶体中，分子体积通

常占晶体体积的60—80%。

长链烷烃是最重要的有机长分子化合物，如图5-6.2所示是正-C₂₉H₆₀晶体堆积从烃链的一端透视过去所得的情况，其每个正交单位中有四个链状分子，分子链与未绘出的垂直于纸面的c轴平行。各种正烷烃晶体中正交单位的a轴和b轴的变化都很小，而c轴的长度则随分子链的增长而增大。

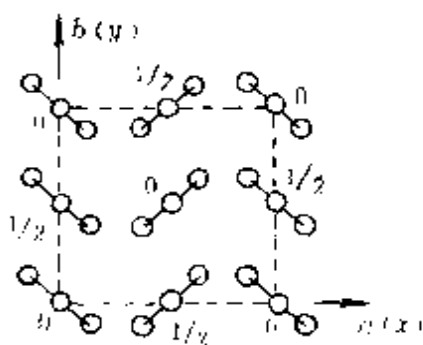


图 5-6.3 苯分子的晶体结构

芳香族有机化合物这一类平面型分子堆积成的晶体，可以苯分子晶体的结构为例来予以说明。固体苯的正交结构如图5-6.3所示，每个苯分子的平面几乎与晶胞的z轴平行，但分子在差不多互成直角的两个方向上倾斜于该轴。分子的中心位于晶胞的顶点和面心，这种排列可看作变形的立方密堆积排列，以容纳非球形分子。相邻分子的最近距离约为3.8 Å。从固体苯的正交结构(为D_{2h}群)和苯分子的正六边形结构(为D_{6h}群)可以看出，晶体的对称性和组成它的分子的对称性并非一回事，两者不必一致。

(2) 原子(或基团)的范德华半径 物质分子之间因有范德华力而相互吸引，而分子接近到一定程度时其电子云又要互相排斥，当引力与斥力达到动态平衡时，分子间保持着一定的“接触距离”。因此在液体或固体中，可认为每个分子各占有一定的体积，或认为每个微粒具有一定的“半径”。所谓“范德华半径”，就是指当分子以范德华力(也有人称之为“范德华键”)结合时，两邻近分子的相互“接触”的原子所表现出的半径。例如，由Cl₂分子或其它含Cl的分子所组成的晶体中，两邻近分子的相互“接触”的两个Cl原子间的距离，经实验测定约为3.6 Å，它的一半1.8 Å就是Cl的范德华半径。这一数值比Cl的共价半径0.99 Å要大得多，

而与Cl的负离子(Cl^-)半径 1.81 \AA 相接近。表5-6.1中列出了一些原子和原子基团的范德华半径数值。由于范德华力比化学键要弱得多，因而范德华半径可能变动的范围要比共价半径的为大。

表 5-6.1 一些原子和基团的范德华半径 (单位 Å)

| | | | | | | | | |
|------|------|------|------|---------------------------|-----|--------|------|------|
| H | N | P | As | Sb | O | S | Se | Te |
| 1.2 | 1.5 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | 1.4 | 1.85 | 2.00 | 2.22 |
| F | Cl | Br | I | 甲基 C^-H_3 | | 芳环厚度之半 | | |
| 1.35 | 1.80 | 1.95 | 2.15 | 2.0 | | 1.7 | | |

截至本节，我们已介绍过了四种不同的粒子半径：金属原子半径、离子半径（又包括哥希密特和泡令的两种半径）、共价半径和范德华半径。这几种半径的含义是各不相同的，它们分别所指的是在以不同的键合型式或粒子间不同的相互作用而结合起来的各种粒子所表现出的不同大小。虽然有的“半径”，从概念上严格地讲，并不是十分确切的（实际上可以说都不是真正的“球体”的“半径”，而是将相互邻近、结合或“接触”的两个粒子之间的距离按一定的比率分配给各个粒子，就称之为“半径”），但这些半径的数据都有很重要的理论的和实际的意义。因由键型或相互作用的不同决定了粒子表现出不同的半径，反之，如已测知了某种半径的数值也就可据以判定粒子间的结合属于何种相互作用或键型，这二者之间是有密切联系的。（例如上节所指出过的，立方 ZnS 晶体中的化学键不是离子键而是极性共价键，就可以由半径数据计算来给予证明。因 Zn 和 S 的共价半径之和为 2.37 \AA ，其离子半径之和为 2.57 \AA ；而由实验测得的 $\text{Zn}-\text{S}$ 间距为 2.35 \AA ，与前一数据相近，可说明 Zn 与 S 间的结合属于共价键型。）可见几种半径概念的提出，对于物质结构的研究及其发展是起着重要作用的。各元素的四种粒子半径数据及相对大小示意图形，见本书附录A-8。

利用有关的半径和键角等数据，就可以搭出各种单个分子和由不同粒子堆积成晶体的立体模型，从而进一步了解清楚它们的具体结构。例如在分子型晶体中，分子内原子间的距离是由共价半径决定的，而分子的边界及相邻分子的间距则是由范德华半径决定的。搭出各种立体模型对于研究物质的结构与性能之间的关系，也有很大的助益。例如弄清楚了分子内基团的空间障碍效应和分子的形状、大小以及分子筛的孔径大小等问题，对于研究分子筛对那些分子的吸附性能，显然是十分有用的。

2. 氢键和氢键型晶体

粒子间的相互作用，除了化学键和范德华力外，还可能有氢键的形成，在无机化学中对于氢键及其形成的原因、本质和对物质性质的影响等都已有了介绍；这里只着重对于分子间氢键及其在构成氢键型晶体时所起的重要作用再作简要的叙述。

如所已知，氢键是一种由于氢原子结构上的特殊性所仅能形成的特异键型，它主要是因为当H原子与电负性大的X原子形成共价键时，在H原子上有剩余作用力，可与另一电负性大的Y原子形成一种“较强的、具有方向性的范德华力”。如X—H…Y中，X—H是具有极性的共价键，而H…Y就是所谓的氢键。分析氢键的本质，它具有与共价键相似的方向性、饱和性，而键能却比共价键小，比范德华力大，因而氢键是一种特异的键型。因氢键的键能介乎一般共价键能与范德华作用力之间，故其键长也介乎一般的键长与H和Y两原子的范德华半径和之间。由于氢键具有一定的方向性，如在分子之间形成氢键时，必然要对由这些分子堆积而成的晶体的构型发生重要的影响。在氢键型晶体中，有的因分子间氢键而连接成链状，有的连成层状，有的则形成骨架型结构。

图5-6.4给出了冰的四面体向的骨架结构示意图，从这种非常典型的氢键结构可以看出，氢键对于晶体结构的影响是很明显

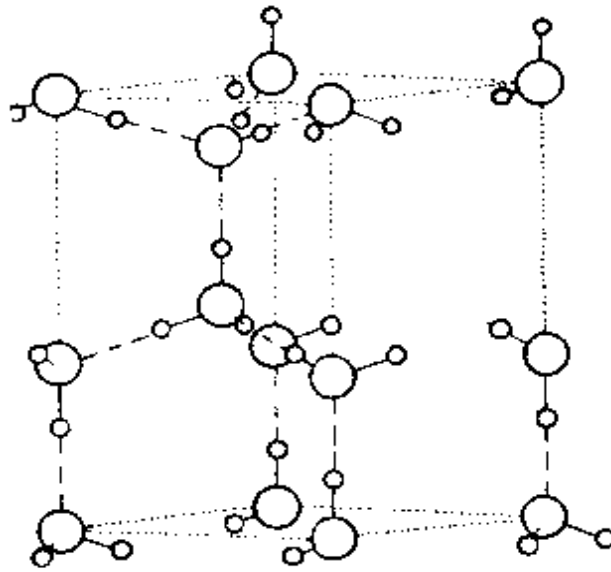


图 5-6.4 冰的结构

的。在整个冰的晶体结构中每个H原子都参与了氢键的形成，这是因为它服从“最大限度生成氢键原理”，尽可能多地生成氢键，可以最大限度地降低体系的能量，以增强晶体结构的稳定性。这样，每个O原子周围都有4个H原子，由图可以看出，2个H距O较近，以共价键结合；另2个H距O较远，则是以氢键相连。O的配位数为4，为了形成较稳定的四面体型结构，水分子中原有的键角(105°)也稍稍扩张，使各键之间都成为四面体角($109^\circ 28'$)。这种结构是比较疏松的，因此冰表现出密度比水小的特殊性质。当冰熔化成水时，部分氢键遭到破坏，而水中仍保持有许多运动自由的氢键结合成的小集团，且不断地变动改组。由于这些小集团可以堆积得较为紧密，因而冰熔化时体积反而缩小。冰的结构属于六方晶系，从冰的这种六方晶系结构模型出发，即不难推想出雪花为六角晶形由来的基本内在因素。

我们已讨论了晶体中起凝聚作用的四类主要的键型，并通过

实例说明了由不同类型的键起作用的简单典型的晶体结构和它们的若干特征性质，现总结于表5-6.7中，表中还附带列出了某些我们未作详细讨论的物理性质，以供参考。

表 5-6.2 与四种键型相联系的物理性质和结构性质

| 性 质 | 离 子 键 | 共 价 键 | 金 属 键 | 范 德 华 力 |
|-------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 结 构 | 无方向性，得到高配位数的结构 | 有空间分布方向性和配位数的限制，得到低配位、低密度的结构 | 无方向性，得到很高配位数和高密度的结构 | 形式上类似于金属键 |
| 力 学 | 强，得到硬晶体 | 强，得到硬晶体 | 可变强度，常发生滑移 | 弱，得到软晶体 |
| 热 学 | 熔点相当高，膨胀系数小，熔融态是离子 | 熔点高，膨胀系数小，熔融态是分子 | 熔点可变化，液态区间长 | 熔点低，膨胀系数大 |
| 电 学 | 中等的绝缘体，在熔融态由离子导电 | 固态和熔融态都是绝缘体 | 导体，由电子流动导电 | 绝缘体 |
| 光学和磁学 | 吸收，其它性质主要是个别离子的性质，因此，与溶液中的性质相似 | 高折射指数，光的吸收与在溶液中或气态时的吸收很不相同 | 不透明，和液态的性质相似 | 各种性质来源于独立的分子，因此，与液态或气态的性质相似 |

通过以上总结，我们可以看出，晶体内微粒间的键型可以是多种多样的；而且有时不同键型之间的界限区分，又并不一定是足够明晰的。除了一部分典型的金属晶体、离子晶体和共价型晶体以外，相当多数的晶体内部，可能含有两种或两种以上的键型（包括分子间作用力或范德华力）；而且有不少键型并不够典型，可能有的是介乎两种键型之间的过渡性键型，或者说是某种键又兼有其它种键的性质。似乎我们可以认为：“键型可以在不同结构类型的晶体之间过渡”。键型的过渡决定着晶体性质的变化。结构决定着性能，晶体结构中的这种内在的、微观的键型过渡，可以由晶体的宏观性质的变化作出反映；而对于在某种晶体结构中键

型过渡的具体状况，可以运用几种粒子半径有关数据的估算来得出大致的验证。因此，我们在考虑晶体中的键型时，不应将不同类型的键截然地、机械地分割开来；而应以可过渡的、可转变的亦即运动形式变化的观点来看待它们。因为晶体是大量物质微粒的聚集状态之一，它所特具的点阵结构不同于单个的、有限的分子的键合结构；所以研究形成分子的化学键理论问题，与研究晶体内微粒间的键型问题，不可能是完全同一的。它们二者间的关系，应当是既有极紧密的联系，又有很明显的差异。当然，只有掌握好有关分子结构的化学键科学理论，才能为晶体内键型的研究提供可靠的基础；反之，也只有弄清楚晶体中的键型问题，才能对分子结构的化学键理论得到更全面、更深刻的理解。例如：离子键、金属键和范德华力的不具有方向性和饱和性，事实上就只有在晶体结构中才能具体体现出来，而若仅就某一单个的、有限的分子而言，是颇不易提供有足够的说服力的依据的。

§ 5-7 X-射线晶体结构分析原理

研究晶体中微粒（原子、离子、分子等）三维阵列的几何性质和微粒本身的性质的最有用的技术是X-射线衍射。

这种方法最先于1912年由劳埃(M. Von Laue)提出。同时，即由其学生夫里德里克(W. Friedrich)和尼平(P. Knipping)首先用实验证实了X-射线在晶体中的衍射现象。紧接着W. H. 布拉格(W. H. Bragg)和他的儿子W. L. 布拉格(W. L. Bragg)第一次用X-射线衍射法测定了NaCl晶体的结构。以上工作奠定了X-射线晶体结构分析的基础，为晶体结构研究开创了新的历史。为此，劳埃师生和布拉格父子分别获得1914年和1915年的诺贝尔奖金，在科学史上被传为佳话。半个多世纪以来，X-射线衍射法在使用的过程中得到了不断的充实、提高和更新，由

H·赫普特曼(H. Hauptman)和J·卡尔勒(J. Karle) 等人发展起来的“直接法”又获1985年的诺贝尔奖。多次获奖足以说明这种实验技术的成功和重要,事实上,到目前为止它确实是能提供晶体结构详细资料的重要方法。

X-射线结构分析方法对晶体结构的测定主要是确定晶胞的大小、形状以及晶胞中原子(或离子)的位置(晶胞二要素)。因为X-射线在晶体中的衍射有其一定的方向和强度,从衍射方向可研究点阵结构的周期性;从衍射强度可研究晶胞中原子的分布情况。

1. X-射线在晶体中的衍射

(1) X-射线与晶体光栅 从X-射线是波长在 $1 \sim 10 \text{ \AA}$ 之间的一种电磁辐射(见第四章中波区划分图),这个波长范围正好与晶体中的原子间距(1 \AA)数量级相同,因此,可以用晶体来作为X-射线的天然的衍射光栅,从对衍射现象的分析,我们可以得到有关晶体结构的信息。

(2) X-射线在晶体中的衍射方向 当X-射线照射晶体时,X-射线与晶体相互作用所产生的物理效应比较复杂,其中相干散射效应则是X-射线在晶体中产生衍射的基础。如图5-7.1所示,所用入射的X-射线通常是一种平面电磁波,晶体中原子周围的电子,受X-射线周期变化的电场作用而振动,从而使每个电子(也可以说是整个原子)都变为发射球面电磁波的次生波源。由于是次生波源,所发射的球面波的频率、位相均与入射的X-射线相一致,但又因为由平面波变成了球面波,故其传播方向部分发生了改变,这样的现象叫散射。散射引起的波与波之间的加强或削弱作用叫波的相干,故将上述散射称作相干散射。由于原子核质量较大,在X-射线作用下产生的位移极小,散射效应也很小,故相干散射主要是X-射线作用于电子而发生的。

为了说明X-射线在晶体中的衍射方向,我们先分析晶体中的

直线点阵对 X-射线的相干散射。如图5-7.1, X-射线从垂直于直线点阵的方向射入, 每个原子的核外电子产生的相干波彼此发生干涉。当每两个相邻波源在某一方向的光程差 Δ 等于波长 λ 的整数倍时, 它们的波峰与波峰将互相叠加而得到最大限度的加强。这种波的加强叫做衍射; 相应的方向叫衍射方向; 在衍射方向上前进的波叫衍射波。 $\Delta = 0$ 的衍射方向与入射线的方向一致, 叫零次衍射; $\Delta = \lambda$ 的衍射叫一次衍射; \dots ; $\Delta = n\lambda$ 的衍射叫 n 次衍射。显然, n 不同, 衍射方向也不相同。图5-7.1表明, 在晶体的点阵结构中, 具有周期性排列的原子或电子散射的次生 X-射线间互相干涉的结果, 决定了 X-射线在晶体中衍射的方向。所以, 通过对衍射方向的测定, 可从中得到晶体的点阵结构或晶胞的大小和形状的信息。

(3) X-射线在晶体中的衍射强度 晶胞内部各原子或电子所散射的次生 X-射线间相互干涉, 可能会使部分衍射波减弱, 甚至相互抵消。如图5-7.2, 设有一直线点阵的周期为 a , 一个结构基

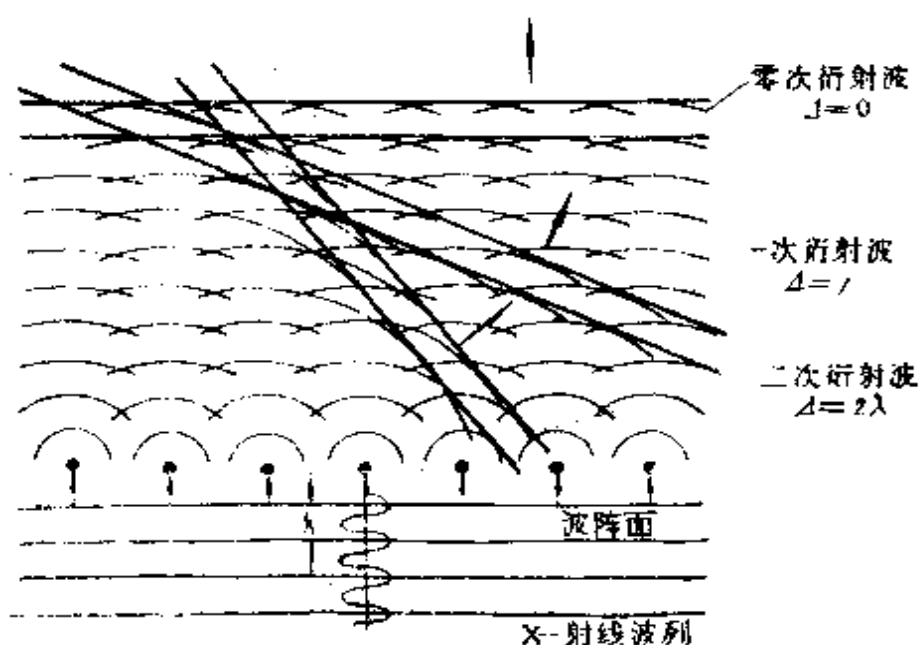


图 5-7.1 直线点阵的衍射原理示意图

元中有两个原子 A 、 B ， B 位置在以 A 为原点的 $\frac{1}{4}a$ 处。设入射 X-射线的方向与 a 垂直，在 A 与 A 、 B 与 B 原子间散射的次生 X-射线的波程差为波长的整数倍（即 $\Delta_{AA} = h\lambda$ 与 $\Delta_{BB} = h\lambda$ ， $h=0, 1, 2, \dots$ ）的方向，波相互得到最大加强。对结构基元中原子 A 与原子 B 所散射的次生 X-射线来说，当 $h=0, 4, \dots$ 时，也是相互加强的。但当 $h=1$ 时，二者的 $\Delta_{AB} = \frac{1}{4}\lambda$ ，由图可见，二波间发生干涉而减弱；当 $h=2$ 时， $\Delta_{AB} = \frac{1}{2}\lambda$ ，正好波峰与波谷叠加，相

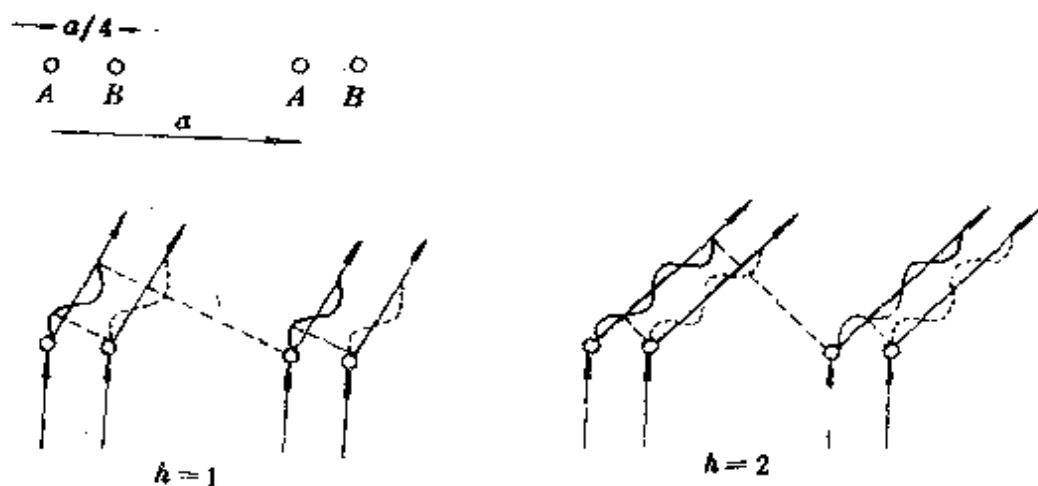


图 5-7.2 相干波的加强和减弱

互完全抵消。可见，由于晶胞中原子的存在，对各衍射方向的衍射强度会产生影响，晶胞中原子的数目和位置不同，对各衍射线强度的影响也不同。因此，对各衍射方向的衍射强度进行测量和分析，可以获得晶胞中原子排列方式的信息。

2. 衍射方向与晶胞参数

空间点阵既可看成是互不平行的三组直线点阵的组合，又可看作是由互相平行且间距相等的一系列平面点阵所组成。根据对空间点阵的不同分析，可用不同的方法研究衍射方向与晶胞参数等的关系。

(1) 劳埃(Laue)方程 若把空间点阵看成互不平行的三组直线点阵的组合, 则可以把衍射方向(hkl)与三组直线点阵的点阵常数(a, b, c)联系起来。

首先看直线点阵的衍射条件。如图5-7.3(a), 组成直线点阵的二相邻原子间的距离为 a , S_0 和 S 分别代表入射方向和衍射方向的X-射线。由于次生X-射线为球面波, 故 S 的方向是以直线点阵为轴, 交角为 α (顶角为 2α)的圆锥面。如图5-7.3(b)。 S_0 、 S 与直线点阵的交角分别为 α_0 、 α , S_0 与 S 的光程差 Δ 应为波长 λ 的整数倍, 即

$$\Delta = PA - OB = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda \quad h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5-7.1)$$

当 $\alpha_0 \neq 90^\circ$ 时, $h = \pm n (n = 1, 2, 3, \dots)$ 的两套圆锥面不对称; 而当 $\alpha_0 = 90^\circ$ 时, $h = 0$ 的圆锥面成为垂直于直线点阵的平面。此时, $h = \pm n$ 的两套圆锥面成为对称的。若在与直线点阵平行的方向放置一平面照像底板, 将摄得一组双曲线。如图5-7.3(b)。

再考虑平面点阵对X-射线的衍射条件。设平面点阵的周期为 a 和 b , 点阵方向为 x 和 y 。入射X-射线与 x 和 y 的交角分别为 α_0 和 β_0 , 衍射X-射线与 x 和 y 的交角为 α 和 β 。此平面点阵是由 x 和 y 方向的直线点阵所组成。X-射线在每个方向的衍射都应满足直线点阵的衍射条件。则平面点阵的衍射条件应为

$$\left. \begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda \end{aligned} \right\} \quad h, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5-7.2)$$

平面点阵的衍射方向必须同时满足 x 和 y 方向的衍射条件, 故应为两个方向的圆锥面的交线方向, 如图5-7.4, S_0 是入射方向, S_1 和 S_2 是衍射方向。

同理, 可以推得三维空间点阵的衍射条件。设空间点阵中三个方向的直线点阵的周期分别为 a, b 和 c , X-射线对三个方向的

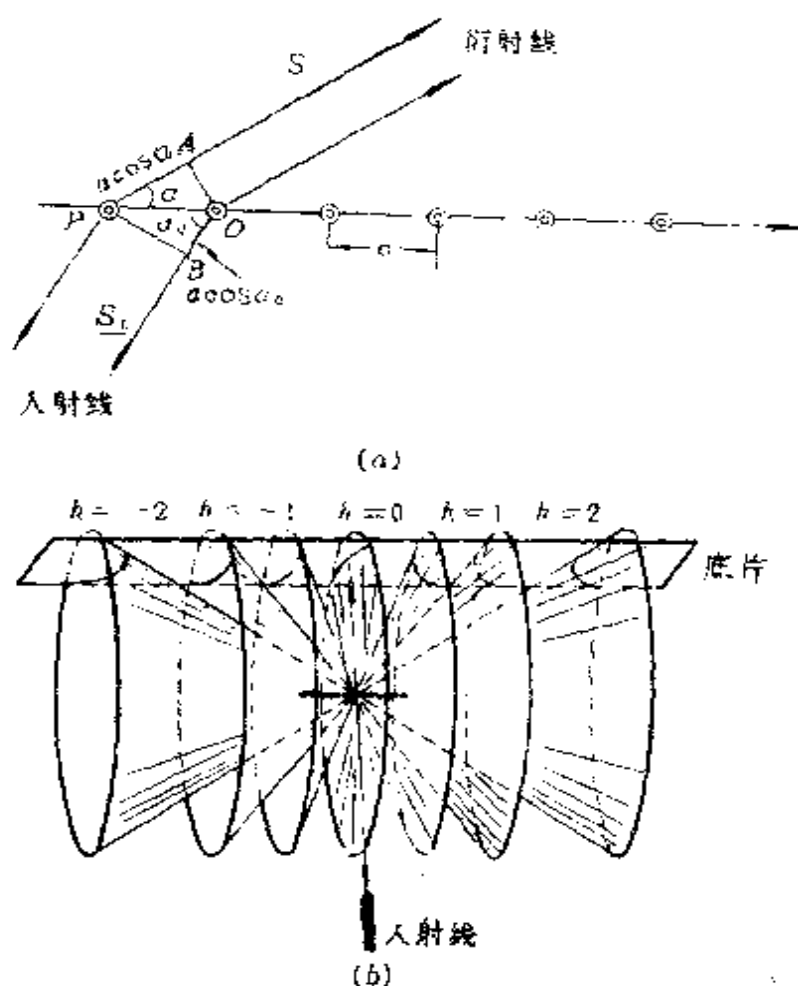


图 5-7.3 直线点阵的衍射方向

入射角分别为 α_0 、 β_0 和 γ_0 。衍射角分别为 α 、 β 和 γ ，则衍射条件应为

$$\left. \begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h \lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= k \lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l \lambda \end{aligned} \right\} \quad h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

(5-7.3)

此(5-7.3)式叫做劳埃方程。它决定了空间点阵的衍射方向。 h 、 k 、 l 叫衍射指标。衍射指标 h 、 k 、 l 与晶面指标 h^* 、 k^* 、 l^* 不同，后者是一组互质的整数，而前者是任意整数的组合。每一组 (hkl) 值代表一个衍射方向。衍射指标的整数性决定了各衍射方向是彼此分

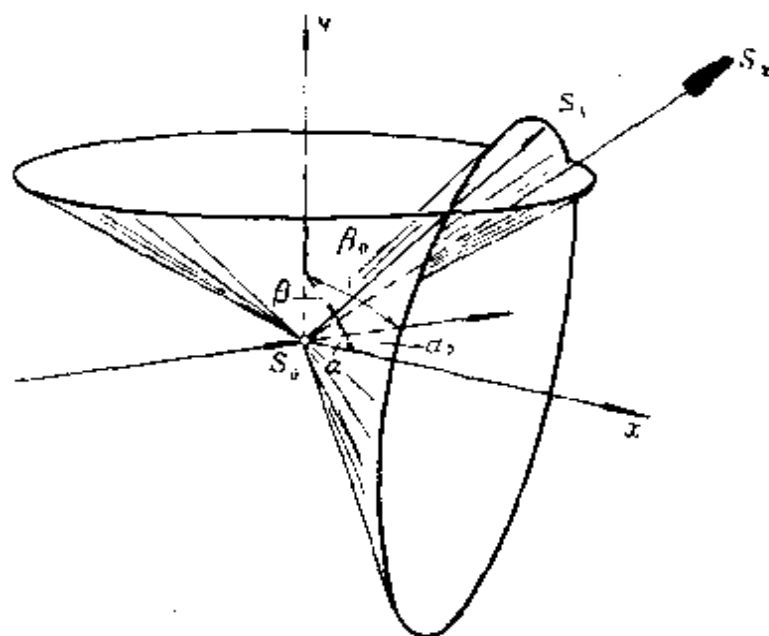


图 5-7.4 平面点阵的衍射方向

立的。

可以想见，空间点阵的衍射方向应是分别以三个互不平行的直线点阵为轴的三组圆锥面的共交线。但三个圆锥面不一定保证有共交线，这可以从分析劳埃方程有无确定的解来理解。

(5-7.3)式中晶胞参数 a, b, c 是定值；若入射X-射线的波长和方向也一定时， λ 和 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 也是定值；对于某一衍射方向，衍射指标 h, k, l 也是定值；则决定该衍射方向的衍射角 α, β, γ 似应可由(5-7.3)式解出。可是， α, β, γ 三个角量不是彼此完全独立的，它们之间还存在一定的函数关系。例如，当晶胞中三个直线点阵的方向互相垂直时，设衍射方向为 \overline{OP} （如图5-7.5）有

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (5-7.4)$$

此式连同劳埃方程共有四个方程，联系三个未知变量，一般得不到解。欲得解，即欲得到衍射图，必须增加变数。增加变数可以通过两种途径来实现：一是使晶体不动（即 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 固

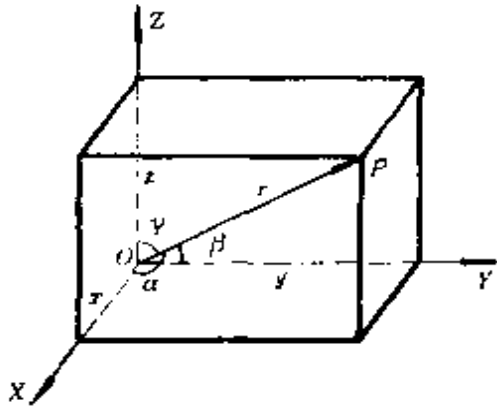


图 5-7.5 三个衍射角的关系

定), 而让 X-射线的波长 λ 发生变化, 即采用有多种波长混合的“白色”X-射线。所谓劳埃摄谱法就是采用这种办法来获得衍射图。另一是采用单色 X-射线(固定 λ) 而改变 $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 中的一个或两个。回转晶体法和多晶粉末法就是采用这种办法来获取衍射图。

总之, 劳埃方程把由衍射指标 h, k, l 表征的衍射方向和晶胞参数 a, b, c 定量地联系起来。

(2) 布拉格(Bragg)方程 若将空间点阵看成由互相平行且间距相等的一系列平面点阵所组成, 则可得布拉格方程。劳埃方程与布拉格方程有着内在的联系, 可将劳埃方程转化为布拉格方程。

衍射指标 (hkl) 是一组任意整数, 而晶面指标 $(h^*k^*l^*)$ 则是一组互质的整数。二者之间存在 $h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$ 的关系。利用劳埃方程可以证明, 在 $h = nh^*, k = nk^*, l = nl^*$ 的衍射中, 晶面指标为 $(h^*k^*l^*)$ 的平面点阵组中的每一个点阵平面都是反射面^①; 另外, 劳埃方程已经说明, 任意一直线点阵中相邻二阵点衍射的 X-射线的光程差 Δ 应是波长 λ 的整数倍 ($\Delta = n\lambda$)。当将空间点阵划分为平面点阵组时, 在二相邻平面上任意各取一个阵点, 该二阵点构成一直线点阵, 并为相邻阵点, 如图 5-7.6, 故其衍射线的光程差 Δ 也一定是波长 λ 的整数倍。

在图 5-7.6 中, \underline{S}_0 和 \underline{S} 分别是 X-射线在入射方向和衍射(反射)方向的单位向量, 与 $(h^*k^*l^*)$ 平面点阵组所成半衍射角为

① 在衍射 $nh^*nk^*nl^*$ 中, 对平面点阵组 $(h^*k^*l^*)$ 来说, 衍射仿佛反射。

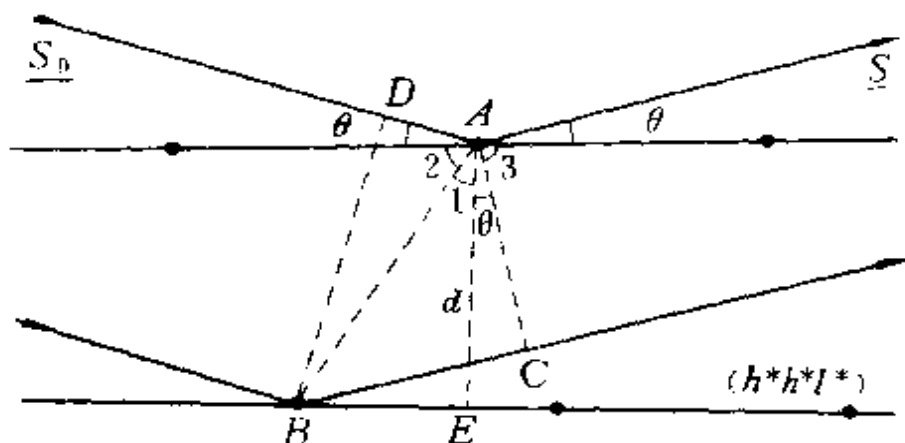


图 5-7.6 $(h^*k^*l^*)$ 平面点阵组的反射

$\theta_{nh^*nk^*nl^*}$ (以下证明过程为了书写方便, 简写为 θ); 阵点 A 和阵点 B 是 $(h^*k^*l^*)$ 平面点阵组中二相邻平面上各任意选取的一个阵点, A 与 B 二阵点组成了直线点阵 [其与 $(h^*k^*l^*)$ 不一定必须垂直]。由图可知

$$AE = d_{h^*k^*l^*}$$

$$\Delta = BC - AD = n\lambda$$

显然

$$\angle CAE = \theta$$

在直角三角形 ABD 中

$$AB = \frac{AD}{\cos(\angle 2 + \theta)} \quad (5-7.5)$$

在直角三角形 ABC 中

$$AB = \frac{BC}{\sin(\angle 1 + \theta)} \quad (5-7.6)$$

在直角三角形 ABE 中

$$AB = \frac{d_{h^*k^*l^*}}{\cos \angle 1} \quad (5-7.7)$$

由(5-7.6)与(5-7.7)式可得

$$BC = \frac{d_{h^*k^*l^*} \cdot \sin(\angle 1 + \theta)}{\cos \angle 1}$$

由(5-7.5)与(5-7.7)式可得

$$AD = \frac{d_{h^*k^*l^*} \cdot \cos(\angle 2 + \theta)}{\cos \angle 1}$$

$$\text{所以 } \Delta = BC - AD = \frac{d_{h^*k^*l^*}}{\cos \angle 1} [\sin(\angle 1 + \theta) - \cos(\angle 2 + \theta)] \quad (5-7.8)$$

因为 $\angle 1 + \angle 2 = 90^\circ$

所以 $\cos \angle 2 = \sin \angle 1 \quad (5-7.9)$

$\sin \angle 2 = \cos \angle 1 \quad (5-7.10)$

代入(5-7.8)式，整理后即得

$$\Delta = d_{h^*k^*l^*} \cdot 2 \sin \theta$$

即得

$$2 d_{h^*k^*l^*} \sin \theta_{nh^*nk^*nl^*} = n \lambda \quad (5-7.11)$$

此即布拉格方程。在该方程中，半衍射角 $\theta_{nh^*nk^*nl^*} = \theta_{hkl}$ ，又叫布拉格角；整数 n 即为衍射级数。

布拉格方程表明，当入射方向 S_0 改变，或使晶面在空间的取向变化，即使入射角 θ 改变时， $(h^*k^*l^*)$ 晶面只对某些 θ 角的入射线进行反射，即衍射线的方向必须满足 $hkl = nh^*nk^*nl^*$ 的条件。可见，这样得到的衍射线只能是分立的，而不是连续的。基于上述原理，布拉格方程成为多晶粉末衍射法的理论基础。

布拉格方程中的晶面间距 $d_{h^*k^*l^*}$ 实际也是晶体中某一方向的直线点阵的周期，它与我们所需要的正当晶胞的晶胞参数有一定关系。因此，布拉格方程与劳埃方程一样，都是联系衍射方向和晶胞参数的重要方程。

3. 衍射强度与晶胞中原子的分布

(1) 散射因子 为了便于理解晶体衍射 X-射线的强度变化规律,我们先从电子散射 X-射线的强度规律开始。如图 5-7.7, O 处的电子在 X-射线照射下, 叠加一受迫振动, 从而发生散射。物理学已证明, 电子散射的 X-射线在 P 点的强度可用下式表示:

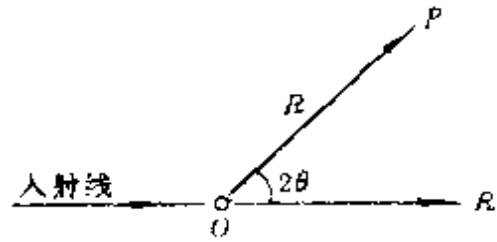


图 5-7.7 电子对 X-射线的散射

$$I_e = \frac{e^4 I_0}{R^2 m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (5-7.12)$$

式中 e 和 m 分别为电子的电荷和质量, c 为光速, I_0 为入射 X-射线的强度。

(5-7.12) 式是一个电子散射 X-射线的强度公式。若有某一原子, 原子序数为 Z , 核外即有 Z 个电子。如果设想这 Z 个电子都集中在—起, 成为一个带 $-Ze$ 电量的点电荷, 则其散射 X-射线的强度公式应与—个电子的类似, 只要将 (5-7.12) 式中的 e 换为 Ze , m 换为 Zm 即可。与 (5-7.12) 式比较, 则此时原子散射 X-射线的强度公式应为

$$I'_a = Z^2 \cdot I_e \quad (5-7.13)$$

但是, 实际上各个电子并非集中在一起, 因而它们各自散射的 X-射线在同一方向上的位相不同, 将会相互发生干涉, 而使其散射强度有不同程度的减弱。所以, 原子实际散射 X-射线的强度 I_a 一般都比 I'_a 小。可令

$$I_a = f^2 \cdot I_e \quad (5-7.14)$$

f 相当于原子散射 X-射线的有效电子数, 其数值一般比 Z 小。即原子散射 X-射线的实际强度相当于把 f 个电子集中于一点时所散射 X-射线的应有强度。 f 被称为原子的散射因子, 它对于某个给定的原子来说, 并不是一个常数, 而是一个与散射方向和 X-射线的波长有关的函数。一般说来, 原子序数越大的原子, 核外电

子数越多，其散射X-射线的的能力越大，即在给定方向对波长为一定的X-射线的散射强度越大。

(2) 结构因子 同样，可以推论晶体对X-射线的衍射强度。由于具有周期性的点阵结构在衍射方向上是互相加强的，整个晶体在各方向的衍射强度，实际上是一个晶胞的衍射强度的若干倍。因此，讨论晶体对X-射线的衍射强度，只要对一个晶胞来进行讨论就行了。

对于复晶胞来说，一个晶胞所含原子数多于一个，它们各自散射的X-射线在衍射方向可能发生干涉而削弱甚至抵消。类似原子对X-射线的散射强度，若将晶胞作为一个散射X-射线的整体来看待，则它们在衍射方向(hkl)散射X-射线的强度 I_c 可表示为

$$I_c = I_0 \cdot |F(hkl)|^2 \quad (5-7.15)$$

(5-7.15)式表明晶胞在衍射方向(hkl)散射X-射线的强度与 $|F(hkl)|^2$ 成正比。电磁波理论指出，电磁波的强度与波的振幅的平方成正比。因此， $|F(hkl)|$ 与衍射波的振幅有直接关系。又因为衍射强度也与晶胞中原子的空间排布有关，即与晶体的结构有关，故 $F(hkl)$ 被称为结构因子， $|F(hkl)|$ 则叫做结构振幅。

(3) 结构因子与衍射强度的关系 $|F(hkl)|$ 与(5-7.14)式中的 f 类似，它相当于在衍射方向上每个晶胞散射X-射线的有效电子数。若为素晶胞，即一个晶胞中只含有一个原子，则 $|F(hkl)|$ 即相当于原子的散射因子 f 。故 $|F(hkl)|$ 也可理解为晶胞的散射因子。 $F(hkl)$ 与晶胞中各原子的散射因子 f_j 有关。设晶胞中含有 A_1 、 A_2 、 \dots 、 A_q 等 q 个原子，原子 A_i 的散射因子为 f_j ， $F(hkl)$ 与 f_j 的关系可简单推导如下。

由(5-7.14)式可得 $I_a \propto f^2$ ，而电磁理论告诉我们， $I \propto A^2$ (A 为电磁波振幅)，可见散射因子 f 相当于振幅 A 。任何波动又可用方程表示为

$$\psi = A e^{i \left[2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \phi \right]} \quad (5-7.16)$$

原子对 X-射线的实际散射，既是波动，且可用 f 代替振幅 A ，故复晶胞中第 j 个原子 (A_j) 散射波 \tilde{f}_j 可表示为

$$\tilde{f}_j = f_j e^{i \left[2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \phi_j \right]} \quad (5-7.17)$$

我们将复晶胞中 q 个原子散射的波叠加得到的合成波用 \tilde{F} 表示，因为是相干散射，每个原子散射波的波长、频率以及周期之间都分别相等，只是因原子在晶胞中的位置不同而使各自散射波的位相不一致，因而出现了叠加后波的加强和削弱。所以，合成波 \tilde{F} 的波长、频率和周期与每个原子的散射波的完全相同，仅位相角不同。设 \tilde{F} 相应的位相角为 Φ ，则

$$\tilde{F} = |F(hkl)| e^{i \left[2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \Phi \right]} = \sum_j f_j e^{i \left[2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \phi_j \right]}$$

$$\text{即 } |F(hkl)| e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \Phi} = \sum_j f_j e^{i 2\pi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{x}{\lambda} \right) + \phi_j}$$

由于 $|F(hkl)|$ 代表模量，所以

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\Phi} = \sum_j f_j e^{i\phi_j} \quad (5-7.18)$$

如上所述， $F(hkl)$ 之所以称为结构因子，是与诸原子在晶胞中的分布位置密切相关的。设原子 A_j 对原点 O 的分数坐标为 x_j 、 y_j 、 z_j ，见图 5-7.8，当 X-射线投射到晶胞中的相邻原子 A_j 和 O 时， \underline{S}_0 和 \underline{S} 分别为入射方向和衍射方向的单位向量； \underline{r}_j 是 O 到 A_j 的向量 (r_j 相当于该直线点阵二相邻原子间距离)； \angle_j 为 O 与

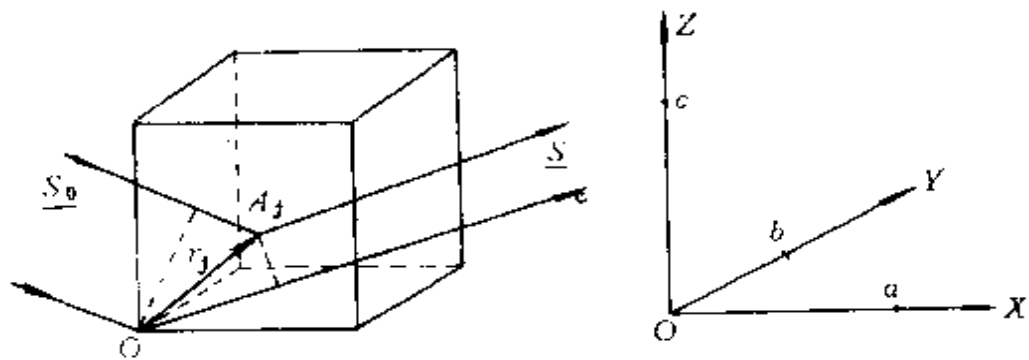


图 5-7.8 晶胞中的原子对 X-射线的散射

A_j 处在衍射方向散射 X-射线的光程差，则

$$\underline{r}_j = x_j \underline{a} + y_j \underline{b} + z_j \underline{c}$$

因为
$$\Delta_x = \underline{a}(\underline{S} - \underline{S}_0) = \underline{a} \cdot \underline{S} - \underline{a} \cdot \underline{S}_0$$

$$= a \cdot S \cdot \cos \alpha - a \cdot S_0 \cdot \cos \alpha_0$$

$$\underline{S}, \underline{S}_0 \text{ 为单位向量} \quad a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda$$

(劳埃方程)

所以
$$\Delta_j = \underline{r}_j(\underline{S} - \underline{S}_0) = (x_j \underline{a} + y_j \underline{b} + z_j \underline{c})(\underline{S} - \underline{S}_0)$$

又因
$$\phi_j = 2\pi \tilde{\nu}_j \quad (\tilde{\nu}_j \text{ 为 } \Delta_j \text{ 相应的波数})$$

$$\tilde{\nu}_j = \Delta_j \cdot \frac{1}{\lambda}$$

所以
$$\phi_j = 2\pi \Delta_j \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} (x_j \underline{a} + y_j \underline{b} + z_j \underline{c})(\underline{S} - \underline{S}_0)$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} [x_j \underline{a}(\underline{S} - \underline{S}_0) + y_j \underline{b}(\underline{S} - \underline{S}_0) + z_j \underline{c}(\underline{S} - \underline{S}_0)]$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} (x_j h \lambda + y_j k \lambda + z_j l \lambda)$$

故得
$$\phi_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (5-7.19)$$

将 (5-7.19) 式代入 (5-7.18) 式得

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5-7.20)$$

可见结构因子 $F(hkl)$ 一方面与衍射指标 (hkl) 有关, 另一方面又与原子 A_j 在晶胞中的位置 (x_j, y_j, z_j) 有关。

结合 (5-7.15) 式与 (5-7.20) 式即得

$$\begin{aligned} I(hkl) &\propto |F(hkl)|^2 \\ &= \left[\sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right] \cdot \left[\sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right] \\ &= \left[\sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 \end{aligned} \quad (5-7.21)$$

(5-7.21) 式就是衍射强度与结构因子的关系式, 是计算晶胞在各衍射方向衍射 X-射线的相对强度的重要公式。该公式把衍射的相对强度与晶胞中原子的位置联系起来, 通过对衍射强度的测定, 则可得到晶胞中原子分布的信息。

(4) 利用衍射强度分析晶胞结构——系统消光 对某一晶体, 先假设一个可能的结构, 并用 (5-7.21) 式推算出不同衍射指标 (hkl) 所代表的各衍射方向的 $|F(hkl)|^2$ 值, 也就是这些不同衍射的相对强度。将此推算结果与实测结果进行比较, 若二者一致, 即证明所假设的可能结构即为晶体的真实结构; 若不一致, 再另设一个可能结构来推算和比较。如此不断推算和比较, 直至一致为止。

例如,对于具有体心立方点阵型式的晶体(如金属钠或钨等),晶胞内含有两个原子:立方体中心一个原子,其分数坐标为 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;八个顶点上各含 $\frac{1}{8}$ 个原子,共一个原子,以处于坐标原点的一个原子为代表,其分数坐标为 $(0, 0, 0)$ 。又二原子是同一种原子,其散射因子 f 相同。代入(5-7.20)式得

$$\begin{aligned} F(hkl) &= fe^{i2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)} + fe^{i2\pi(0+0+0)} \\ &= f[1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \\ &= f[1 + \cos\pi(h+k+l) + i\sin\pi(h+k+l)] \end{aligned}$$

因为 h, k, l 均为整数,则不论 $h+k+l$ 等于奇数或偶数,都有 $\sin\pi(h+k+l)=0$;而当 $h+k+l=$ 奇数时, $\cos\pi(h+k+l)=-1$,当 $h+k+l=$ 偶数时, $\cos\pi(h+k+l)=1$ 。则上式计算结果应为

$$F(hkl) = \begin{cases} 0 & (h+k+l = \text{奇数}) \\ 2f & (h+k+l = \text{偶数}) \end{cases}$$

或

$$|F(hkl)|^2 = \begin{cases} 0 & (h+k+l = \text{奇数}) \\ 4f^2 & (h+k+l = \text{偶数}) \end{cases}$$

这个结果说明,当 $h+k+l=$ 奇数的衍射方向实际不出现衍射。这就是说明晶体结构中如果存在着带心的点阵(或滑移面、螺旋轴)时,晶体结构按劳埃方程或布拉格方程原应该产生的部分衍射会成群地或系统地消失,这种现象叫系统消光。系统消光与晶体的点阵型式有关。现将部分点阵型式的系统消光条件列于表5-7.1。晶体的系统消光现象还与晶体所属的空间群有关,这里不再详述。

结构因子 $F(hkl)$ 除如上述可计算衍射强度,从而确定晶体的

表 5-7.1 点阵型式与系统消光条件

| 点 阵 型 式 | 消 光 条 件 |
|------------|-----------------------------|
| 体心点阵 (I) | $h + k + l = \text{奇数}$ |
| 面心点阵 (F) | h, k, l 奇偶混杂 [●] |
| 底心点阵 (C) | $h + k = \text{奇数}$ |
| A面侧心点阵 (A) | $k + l = \text{奇数}$ |
| B面侧心点阵 (B) | $h + l = \text{奇数}$ |
| 简单点阵 (P) | 无消光现象 |

● 0 作为偶数。

点阵型式和空间群等外,还可用来计算晶体的电子密度分布函数,并可作图显示出晶体中各种原子的具体分布情况。因此,它是晶体结构分析中的一个重要参量。

4. 晶体结构分析方法简介

用 X-射线衍射法测定晶体结构有多种方法,单晶结构分析中最常用的有回转晶体法、劳埃法;多晶结构分析最常用的是粉末衍射法。其中单晶结构分析的回转晶体法使用尤为普遍,截至目前为止,大量的晶体结构资料主要是通过这种方法取得的。不论哪种方法,它们根本的理论依据都是劳埃方程和布拉格方程。具体的测定方法将于结构化学实验中学习。

如前所述, X-射线衍射法测定晶体结构并不能得到结构的直接图象,我们对晶体模型的进一步验证是间接的,它是基于下述事实,即所有晶体结构的理论分析,绝大多数都和实验结果相符。值得注意的是,有关晶体结构的直接测定,自二十世纪以来,已经取得了一些可喜的成果。例如,利用电子显微镜拍摄到的酞花青铂晶体结构的照片(见图 5-7.9 所附照片),已可分辨出晶体中的原子平面,证实了原子平面的三维堆积;利用场离子显微技术拍摄得到了金属铌晶体表面的图象(见图 5-7.10 所附照片),该照片充分显示了金属铌表面各点排列得很有规则;尤其是 1982 年问

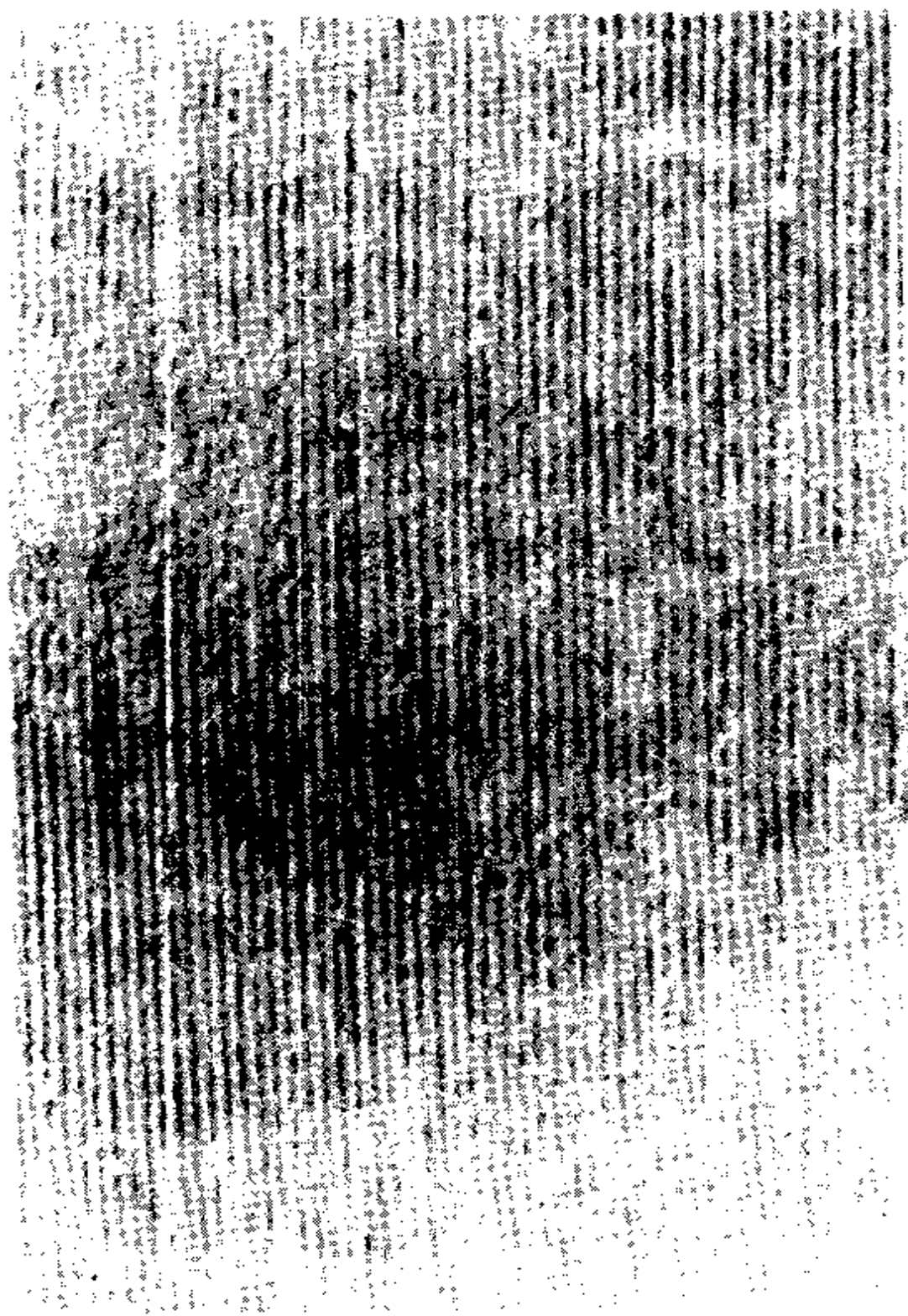


图 5-7.9 石墨晶体中的分子间距有规则的平面，它们由晶体中的分子形成。这种平面即为点阵平面

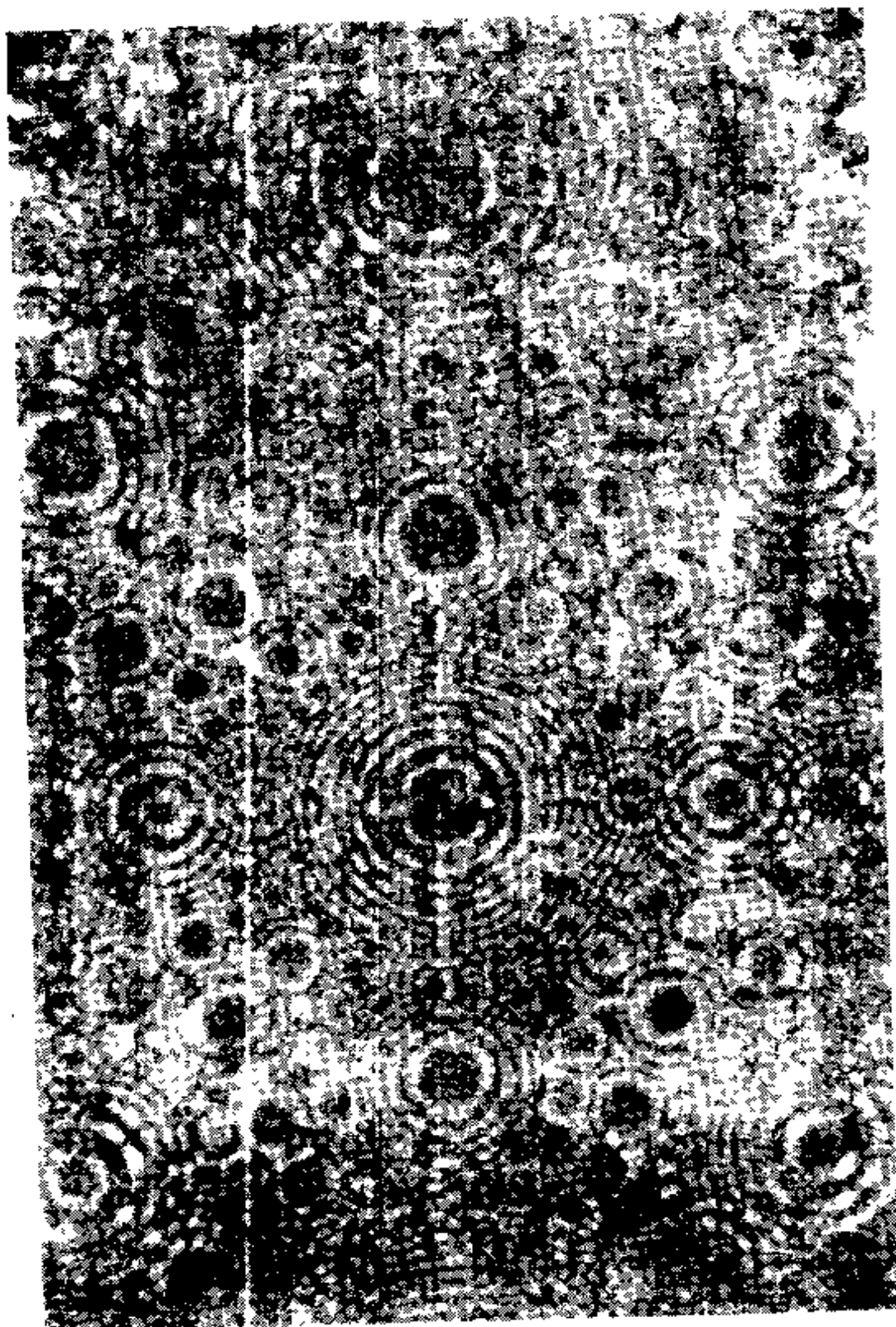


图 5-7.10 钨的场离子显微图
(这张一个针尖的照片显示原子有规则的排列)

世的电子显微镜家族的新成员——扫描隧道显微镜，更是本领非凡，它的放大倍数可达3亿倍，最小可分辨的两点间距离仅为原子直径的十分之一，这种显微镜可以直接清楚地显示单个原子的分布图象。它的问世引起了科技界的轰动，被迅速地应用于材料科学、表面化学、表面物理和生物学、医学等研究领域，并取得巨大成功。扫描隧道显微镜的诞生是电子显微技术发展进程中的一个重要里程碑，为此，发明电子显微镜和扫描隧道显微镜的三位科学家恩斯特·鲁斯卡和格尔德·宾尼格、海因里希·罗雷尔共同获得了1986年的诺贝尔物理学奖。我们相信，随着科学技术的发展和实验手段的提高，有关晶体结构的研究将会取得更加完善的结果。

思考题与习题

1. 在空间点阵中，是否一定能够选出素单位（不论平行六面体的形状如何）？立方面心点阵能否选出？怎样选法？
2. 根据划分点阵正当单位的基本原则，论证平面点阵的四种类型中只有矩形单位有带心和不带心的两种型式，而其它均无带心的型式。
3. 以二维图形为例，论证非并置堆砌不符合平移群的要求。
4. 点阵结构与晶体有何对应关系？空间格子与晶格是对应关系还是同一回事？
5. 为什么有立方面心，而无四方面心点阵型式？
6. 用晶体结构的能带理论解释导体、半导体和绝缘体的区别。
7. 金属键和共价键中离域电子有何本质不同？试用费米能级解释之。
8. 金属固溶体和金属化合物有何区别与联系？
9. 离子晶体有几种基本结构型式？分别与堆积结构有何联系？
10. 什么是结晶化学定律？试举实例说明结晶化学定律所阐述的具体内容。
11. 泡令规则包含哪些内容？怎样用泡令规则说明硅酸盐晶体结构的特征和硅氧骨干的型式？

12. 对于同一离子晶体, 马德隆常数的数值有时为何不同? 由此可知, 利用该常数进行计算时, 应该注意什么?

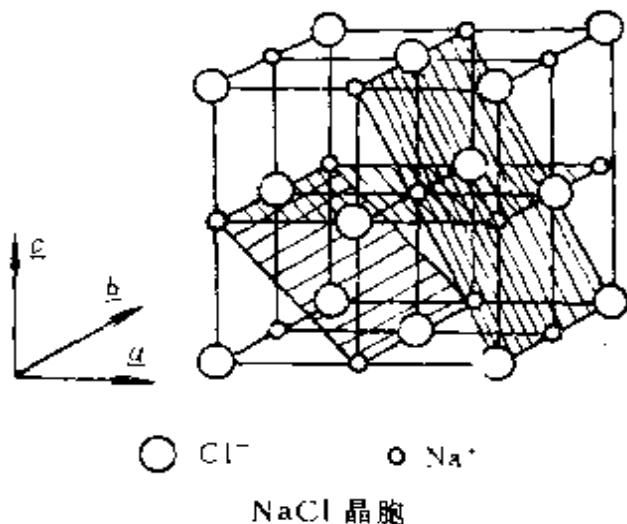
13. 已知 R_2NOH 是强碱, 而 R_3NHOH 和氨水是弱碱。试用氢键理论讨论之。

14. 衍射指标与晶面指标有何区别与联系?

15. 如图 5-1.2 所示, 对于层形石墨分子形成的二维晶体, 其结构基元除了图中的选法外, 还可怎样选择? 各种选法所得的结构基元中都包含几个 C? 几个 C-C 键?

16. 根据群群的性质, 证明二维点阵符合平移群: $T_{nn} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$ 的要求。

17. NaCl 晶胞如图所示, 试计算晶胞中 Na^+ 、 Cl^- 数和 NaCl 粒子数;



并推求出带阴影的三个晶面的晶面指标。

18. 所谓晶面交角就是二晶面的法线交成的锐角。已知黄铁矿 (FeS_2 , 即“愚人金”) 属立方晶系, 试作图 (取 c 与纸面垂直) 示出其晶面 (100)、(010)、(110)、(210) 的取向, 并由图计算出各晶面间相应的晶面交角。

19. 利用立方体图形计算 CH_4 正四面体结构中 C-H 键的夹角是 $109^\circ 28'$ 。

20. 试用三角函数的方法证明由于点阵结构的制约, 晶体结构中不存在 5_2 、 7_2 及更高次轴。

21. 根据正当晶胞的要求, 绘图证明十四种空间点阵型式中有正交底心, 而无四方底心和立方底心型式。

22. 举例说明点群的国际符号的意义; 用国际符号确定出属于 O_h 和

T_d 点群的晶系的所有对称元素。

23. 试计算六方最密堆积 (A3型) 中长短轴之比。

24. 试计算立方体心密堆积 (A2型) 的空间利用率。

25. 试证明配位数、离子半径比和构型之间存在的下述关系:

| R^+/R^- | 配位数 | 构型 |
|-------------|-----|------|
| 0.155—0.225 | 3 | 正三角形 |
| 0.225—0.414 | 4 | 正四面体 |
| 0.414—0.732 | 6 | 正八面体 |

26. 利用晶体结构的能带理论解释金刚石和石墨性质的不同。

27. 绘图指出金红石 (TiO_2) 晶体中的 4_2 螺旋轴。

28. 已知如下有关数据 (单位 kcal/mol):

$$\Delta H_{KCl(\text{生成})} = -104, \quad \Delta H_{K(\text{升华})} = 20$$

$$\Delta H_{Cl_2(\text{分解})} = 58, \quad I_K = 100, \quad Y_{Cl} = 88$$

试用玻恩-哈伯循环法求KCl的点阵能。

29. 已知KCl晶体属NaCl型, 晶胞常数 $a = 6.28 \text{ \AA}$, 求KCl晶体的点阵能, 与上法计算结果比较。

30. 为什么 H_2O 在常温下为液体, 且在 $4^\circ C$ 时密度最大? 而 H_2S 的分子结构与 H_2O 类似, 且 H_2S 的分子量还更大些, 为什么却表现为气体?

31. 对直线点阵与晶面组($h^*k^*l^*$)垂直的情况, 推证出布拉格方程。

32. 晶胞二要素是什么? X-射线在晶体中衍射的二要素是什么? 二者有何联系? 分别通过什么方程或公式联系起来? 并解释之。

33. Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au等金属都属于立方面心结构。试证明它们对于X-射线的衍射, 只有当衍射指标 hkl 都是奇数或都是偶数时, 衍射才能出现; 而当 hkl 为奇偶混杂时, 则衍射不能出现。

34. 在简单立方晶胞中, 原子的坐标(以 a 为单位)为(0 0 0)、(0 1 0)、(0 0 1)、(0 1 1)、(1 0 0)、(1 1 0)、(1 0 1)和(1 1 1), 按照所有原子相同的情况计算结构因子 $F(hkl)$; 并讨论其与散射因子 f 的关系。

本章主要参考书目

- [1] 唐有祺,《结晶化学》,人民教育出版社,1963。
- [2] 周公度,《无机结构化学》,科学出版社,1982。
- [3] 谢有畅、邵美成,《结构化学》,人民教育出版社,1979。
- [4] 何福城、朱正和,《结构化学》,人民教育出版社,1979。
- [5] 吉林大学等校,《物理化学基本原理》(下),人民教育出版社,1977。
- [6] 游效曾,《结构分析导论》,科学出版社,1980。
- [7] 苟清泉,《固体物理学简明教程》,人民教育出版社,1978。
- [8] 王文亮,《结晶化学》,人民教育出版社,1961。
- [9] 周公度,《晶体结构测定》,科学出版社,1981。
- [10] R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd ed, Cambridge University Press, 1976.
- [11] R. L. Dekock, H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*, 1980.
- [12] Walter J. Moore, *Physical Chemistry*, 5th ed, New imppn, 1976.
- [13] B. E. Newnhan, *Structure-Property Relations*, 1975.
- [14] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-ray Crystallography*, Cambridge University Press, 1978.
- [15] C. A. 库尔森原著, R. 麦克威尼修订, 余敬曾译,《原子价》(第二版),科学出版社,1986。
- [16] (苏)A. A. 莱文著, 徐晓白译,《固体量子化学》,科学出版社,1982。
- [17] (日)细失治夫 丸山有成著, 方小钰译,《结构与物性》,上海科学技术出版社,1979。

附 录

A-1 一些基本的物理常数以国际 单位制基本单位(SI Base Units)

表达的数值 (a. u. 代表原子单位)①

| | |
|------------------|---|
| 普朗克常数 | $h = 6.62618 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{Hz}^{-1}$ |
| 阿伏加德罗常数 | $N_A = 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| 玻尔兹曼常数 | $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| 光速 | $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 真空电容率 | $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ |
| 电子电量(电荷 a. u.) | $e = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| 电子质量(质量 a. u.) | $m_e = 0.91095 \times 10^{-30} \text{ kg}$ |
| 玻尔半径(长度 a. u.) | $a_0 = 0.52918 \times 10^{-10} \text{ m}$ |
| 玻尔磁子(磁矩 a. u.) | $\mu_B = 9.27408 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ ② |
| 核磁子 | $\mu_N = 5.05082 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ |
| 电子伏特 | $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$ $= 96.4846 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 1 哈特里 (能量 a. u.) | $= 27.21165 \text{ eV}$ $= 4.35982 \times 10^{-18} \text{ J}$ $= 2625.505 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

① 根据 R. C. Weast 等, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 66 (th ed, pp. F-195, 196 CRC Press, Inc. Raton, Florida (1985~1986)).

② 磁感应强度 B 的 SI 单位是特斯拉(T), 特斯拉 = 韦伯·米⁻², 在高斯制中用高斯表示, 1 特斯拉 = 10⁴ 高斯。

能量为 1 eV 的光子的波长 = 1239.85 nm

$$\begin{aligned} \text{波数} &= 8.06547 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \\ &= 8.06547 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

A-2 自由粒子波函数归一化系数及动能

平均值计算公式(1-3.5)式的简易推导

1. 自由粒子波函数(1-2.1)式的归一化系数为 $A = h^{-\frac{3}{2}}$ 的证明:

(1-2.1)式可写为

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) &= A_{\vec{p}} \exp\left[\frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) \right] = \\ &= \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) \exp\left[\frac{2\pi i}{h} Et \right] \quad (\text{A-2.1a}) \end{aligned}$$

其中 $\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = A_{\vec{p}} \exp\left(\frac{2\pi i}{h} \vec{p} \cdot \vec{r} \right)$

由于 $(\exp\left[\frac{2\pi i}{h} Et \right])^* (\exp\left[\frac{2\pi i}{h} Et \right]) = 1$

故 $A_{\vec{p}}$ 即 $\phi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 的归一化系数。但

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} A_{\vec{p}}^* A_{\vec{p}} d\tau = \infty$$

故 $\phi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 是一个平方不可积的函数。对于这一类函数的归一化问题要在考查积分

$$\int \phi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d\tau$$

的性质基础上加以讨论, 其中 \vec{p}' 为与 \vec{p} 有差别的向 \vec{p} 逼近的可变动量。先从一维函数的考查入手

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p_x'}(x) dx =$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\exp \frac{-2\pi i}{h} p_x \cdot x \right] \left[\exp \frac{2\pi i}{h} p_x' \cdot x \right] dx$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (p_x' - p_x) x \right] dx$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} \frac{h}{2\pi i} \frac{\exp \frac{2\pi i}{h} (p_x' - p_x) x}{(p_x' - p_x)} \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty}$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} h \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi i}$$

$$\frac{\exp \frac{2\pi i}{h} (p_x' - p_x) m - \exp \frac{2\pi i}{h} (p_x' - p_x) m}{(p_x' - p_x)}$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} h \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \frac{2\pi m}{h} (p_x' - p_x)}{p_x' - p_x}$$

$$= A_{p_x}^* A_{p_x'} h \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha (p_x' - p_x)}{(p_x' - p_x)}$$

式中 $\alpha = \frac{2\pi m}{h}$, 上面用了 $\exp i\alpha = \cos \alpha + i \sin \alpha$, $\sin(-\alpha) =$

$-\sin \alpha$ 的关系。若令 $y = p_x' - p_x$, 则上式可写成

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p_x'}(x) dx = A_{p_x}^* A_{p_x'} h \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y}$$

(A-2.1)

式中 $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y}$ 当 $y = 0$ 时为 ∞ 。这是因为

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y} \Big|_{y=0} &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \left[\lim_{y \rightarrow 0} \left(\frac{\sin \alpha y}{\alpha y} \right) \cdot \alpha \right] \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\pi} = \infty \end{aligned}$$

$$\text{设 } f(y) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y} \quad (\text{A-2.2})$$

$$\text{则有 } f(0) = \infty \quad (\text{A-2.2a})$$

根据 $y = p'_x - p_x, y=0$ 就意味着 $p'_x = p_x$, 此时(A-2.1)式的积分值是 ∞ , 也就是上面所说 $\phi_{p_x}(x)$ (或 $\phi_{\bar{p}}(\bar{r})$) 是平方不可积的意思。

另外, 查定积分表可知

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \xi}{\xi} d\xi = \pi$$

故有

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin m \xi}{\xi} d\xi &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(m \xi)}{(m \xi)} d(m \xi) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \eta}{\eta} d\eta = \pi \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \alpha y}{y} dy = 1 \quad (\text{A-2.3})$$

为要仔细研究(A-2.3)定积分的性质, 特把 $\frac{\sin \alpha y}{y}$ 对 y 的关系用

图 A-2.1 表示。由图可明显地看出，函数 $\frac{\sin \alpha y}{y}$ 是以 $\frac{2\pi}{\alpha}$ 为周期向 y 的左右两个方向都震荡着且衰减着。可明显地看出，对 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy$ 定积分值的贡献为 $y=0$ ，两侧由 $y = -\frac{\pi}{\alpha}$ 到 $y = +\frac{\pi}{\alpha}$ 这一周期内为最大。再向左或向右每一周期内正负值相消，致使其对

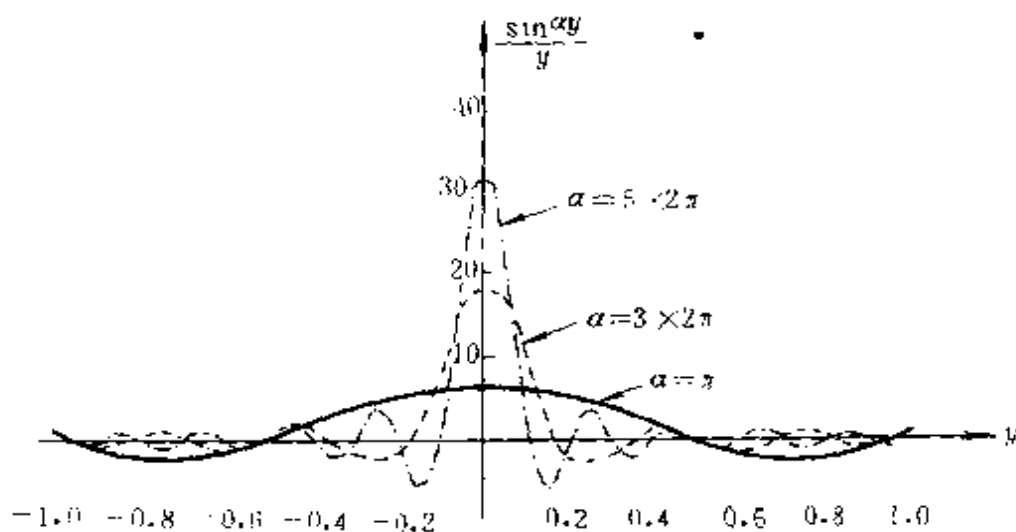


图 A-2.1 $\frac{\sin \alpha y}{y}$ 对 y 的关系图

积分值的贡献迅速降低到可以忽略不计。由此不难得出结论：当

$\alpha \rightarrow \infty$ 时，由于 $f(0) \rightarrow \infty$ ，故对 $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \alpha y}{y} dy$ 定积分的数值，只

有紧靠 $y=0$ 两侧几个趋近无穷小的周期内才是有贡献的，当指定任何非零数值 ϵ_0 时， $|y| > \epsilon_0$ 区域内的贡献都为无穷小，因而可忽略不计。故 (A-2.3) 式可写为

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 范围内包括 } 0, \text{ 则 } \int_a^b f(y) dy = 1 \\ \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 范围内不包括 } 0, \text{ 则 } \int_a^b f(y) dy = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{A-2.3a})$$

由此不难得出结论, 如 $g(y)$ 为 y 的连续可导的函数, 则

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 范围内包括 } 0 \text{ 则 } \int_a^b g(y) f(y) dy = g(0) \\ \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 范围内不包括 } 0 \text{ 则 } \int_a^b g(y) f(y) dy = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{A-2.4})$$

由于 $f(y) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y}$ 具有 (A-2.2)、(A-2.3a)、(A-2.4)

这些性质, 人们就把它称之为 δ 函数, 这是狄拉克 (P. A. M. Dirac) 首倡的。因此可把以上诸式改写如下:

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin \alpha y}{y} = \delta(y) \quad (\text{A-2.5})$$

$$\delta(0) = \infty \quad (\text{A-2.6})$$

$$\int_a^b \delta(y) dy = 1, \int_a^b g(y) \delta(y) dy = g(0) \quad \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 包括 } 0, \\ g(y) \text{ 连续可导} \quad (\text{A-2.7})$$

$$\int_a^b \delta(y) dy = 0, \int_a^b g(y) \delta(y) dy = 0 \quad \text{若 } a \leftrightarrow b \text{ 不包括 } 0 \\ g(y) \text{ 连续可导} \quad (\text{A-2.8})$$

因此, 利用 (A-2.5) 式关系可使 (A-2.1) 式表示如下:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p_x'}(x) dx = A_{p_x}^* A_{p_x'} h \delta(p_x' - p_x)$$

由于 δ 函数的上述性质, (A-2.7) 及 (A-2.8) 式, $\phi_{p_x}(x)$ 与 $\phi_{p_x'}(x)$ 正交归一化条件可定义为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{p_x}^*(x) \phi_{p_x'}(x) dx = \delta(p_x' - p_x) \quad (\text{A-2.9})$$

这要求 $A_{p_x}^* A_{p_x} h = 1$

故得 $\phi_{p_x}(x)$ 的归一化系数为 $A_{p_x} = h^{-\frac{1}{2}}$ 。 (A-2.10)

同理可得 $\phi_{p_y}(y)$ 、 $\phi_{p_z}(z)$ 的归一化系数也为 $h^{-\frac{1}{2}}$ ，也满足 (A-2.9) 式，故得

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{p}}(\vec{r}) &= A \exp \frac{2\pi i}{h} (\vec{p} \cdot \vec{r}) = A \exp \frac{2\pi i}{h} (p_x x + p_y y + p_z z) \\ &= \phi_{p_x}(x) \cdot \phi_{p_y}(y) \cdot \phi_{p_z}(z) \end{aligned}$$

故得 $\phi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 的归一化系数为 $h^{-\frac{3}{2}}$ 。

2. 如何把定态波函数展开为自由粒子波函数(1-2.1)式的线性叠加

由于只考虑定态波函数 $\psi(\vec{r})$ ，故只需将其用 $\phi_{\vec{p}}(\vec{r})$ 加以展开，先考虑一维的情况，根据态的叠加原理可把任意一维定态波函数 $\psi(x)$ 作下列展开

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_{\Delta p_x \rightarrow 0} \phi(p_x) \phi_{p_x}(x) \Delta p_x = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) \phi_{p_x}(x) dp_x \end{aligned} \quad (\text{A-2.11})$$

这主要是因为对自由粒子而言，其 p_x 等都可取 $-\infty \leftrightarrow +\infty$ 中任一定值，即可连续变化的。(A-2.11) 式中 $\phi(p_x)$ 为用 p_x 做变量表达的波函数，与 $\psi(x)$ 代表同一个态。由于不确定关系 x 与 p_x 不可能同时有确定值，故对某个特定态，或者用 $\psi(x)$ 表示，或者用 $\phi(p_x)$ 表示。不可能用一个既含 p_x 又含 x 作为自变量的波函数加以表示。通常把 $\phi(p_x)$ 称之为此态的动表象， $\psi(x)$ 则称之为坐标表象，它们是代表同一个态，因而必可互相变换，(A-2.11) 表示如何由

动量表象变换为同一态的坐标表象,其中 $\phi(p_x)$ 应由 $\psi(x)$ 所决定,这就是说(A-2.11)式中 $\psi(x)$ 的展开的方式,必有一种,且只有一种,(参看§ 1-3.1)。现已知这种方式为

$$\phi(p_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \phi_{p_x}^*(x) dx \quad (\text{A-2.12})$$

这可证明如下:

由(A-2.11)式可知

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p'_x) \phi_{p'_x}(x) dp'_x$$

代入(A-2.12)的右边得

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p'_x) \phi_{p'_x}(x) dp'_x \right] \phi_{p_x}^*(x) dx = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p'_x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{p'_x}(x) \phi_{p_x}^*(x) dx \right] dp'_x \end{aligned}$$

这里只是交换积分顺序,数学上可以严格证明。由(A-2.9)式及(A-2.7)式可得上式的右边即

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p'_x) \delta(p'_x - p_x) dp'_x = \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p'_x) \delta(p'_x - p_x) d(p'_x - p_x) = \phi(p_x) \end{aligned}$$

即与(A-2.12)式的左边相等。

3. 由定态波函数 $\psi(\vec{r})$ 计算动能平均值(1-3.5)式的推导

先讨论如何由 $\psi(x)$ 计算 p_x^n 的平均值 $\overline{p_x^n}$ 。由 §1-3.1 引入 (1-3.5) 式的讨论可知, 可以用 $\overline{p_x^n}(x)$ 表示 x 处 p_x^n 的平均值。已知 $\psi^*(x)\psi(x)dx$ 表示在 x 处 dx 内电子出现的机率, 这当然也是 $\overline{p_x^n}(x)$ 出现的机率。故在定态 $\psi(x)$ 中 p_x^n 的平均值 $\overline{p_x^n}$ 为

$$\begin{aligned}\overline{p_x^n} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{p_x^n}(x) \psi^*(x) \psi(x) dx \\ &= \int \psi^*(x) \overline{p_x^n}(x) \psi(x) dx\end{aligned}\quad (\text{A-2.13})$$

现可证明, $\overline{p_x^n}(x)$ 可由 $\psi(x)$ 用动量算符 $\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ 计算, 即

$$\overline{p_x^n}(x) = (\hat{p}_x)^n \psi(x) / \psi(x) \quad (\text{A-2.14})$$

将上式等号右侧乘以 $\psi^*(x)\psi(x)dx$ 后积分之, 得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (\hat{p}_x)^n \psi(x) dx$$

$$\underline{\text{根据(A-2.11)}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (\hat{p}_x)^n \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) \phi_{p_x}(x) dp_x \right] dx$$

$$\underline{\text{根据(A-2.9)}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) p_x^n \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x) \phi_{p_x}(x) dp_x \right] dx$$

这是因为 $\hat{p}_x \phi_{p_x}(x) = p_x \phi_{p_x}(x)$, 故 $(\hat{p}_x)^n \phi_{p_x}(x) = p_x^n \phi_{p_x}(x)$ 。在上式中改变积分顺序, 先对 x 积分则得

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \phi_{p_x}(x) dx \right] p_x^n \phi(p_x^n) dp_x$$

其中

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \phi_{p_x}(x) dx = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \phi_{p_x}^*(x) dx \right] \stackrel{*(A-2.12)}{=} \phi^*(p_x)$$

故得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (\hat{p}_x)^n \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p_x) p_x^n \phi(p_x) dp_x = \overline{p_x^n} \quad (A-2.15)$$

这是因为 $\phi^*(p_x) \phi(p_x) dp_x$ 为 p_x^n 出现的机率。

比较 (A-2.15) 与 (A-2.13) 式可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) (\hat{p}_x)^n \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \overline{p_x^n}(x) \psi(x) dx$$

故得

$$(\hat{p}_x)^n \psi(x) = \overline{p_x^n}(x) \psi(x) \quad (A-2.14a)$$

两边除以 $\psi(x)$ 便得 (A-2.14) 式。由于 \hat{p}_x 只含有 $\frac{\partial}{\partial x}$ ，故 (A-2.14a)

式可推广成

$$(\hat{p}_x)^n \psi(\vec{r}) = \overline{p_x^n}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (A-2.16a)$$

仿此可得 $(\hat{p}_y)^n \psi(\vec{r}) = \overline{p_y^n}(\vec{r}) \psi(\vec{r})$ (A-2.16b)

$$(\hat{p}_z)^n \psi(\vec{r}) = \overline{p_z^n}(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (A-2.16c)$$

对 (A-2.16a, b, c) 两侧取 $n=2$ ，且各除以 $2m$ 相加得

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi(\vec{r})$$

$$= \frac{1}{2m} [\overline{p_x^2}(\vec{r}) + \overline{p_y^2}(\vec{r}) + \overline{p_z^2}(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = \overline{E_{kin}}(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

其中 $\overline{E_{kin}}(\vec{r})$ 表示 \vec{r} 处粒子的平均动能。故 (1-3.5) 式即得到证明。

A-3 ∇^2 算符的球极坐标变换

这里介绍一种比较简便的方法。先从二维极坐标出发，得到二维空间内，对直角坐标的二次偏导之和与二维极坐标二次偏导之间的变换关系，然后再重复进行一次，即得三维空间的变换公式。

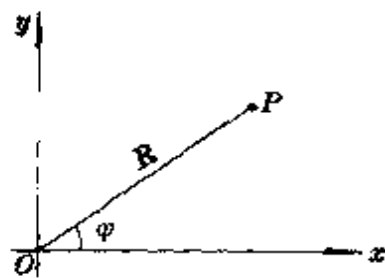
假定平面上一点 P 可以用二维极坐标 (R, φ) 来标记，则它们和直角坐标的关系为

$$\begin{cases} x = R \cos \varphi \\ y = R \sin \varphi \end{cases} \quad \begin{cases} R = \sqrt{x^2 + y^2} \\ \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x} \end{cases}$$

于是可以得到

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \frac{x}{R} = \cos \varphi, \quad \frac{\partial R}{\partial y} = \frac{y}{R} = \sin \varphi$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{R}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{R}$$



根据复合函数求导公式，如果设 $\psi = \psi(x, y)$ ，则

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \cos \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \frac{\sin \varphi}{R}$$

(A-3.1)

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \frac{\cos \varphi}{R}$$

(A-3.2)

再进行二次求导, 可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \cdot \frac{\partial R}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \cos^2 \varphi - 2 \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{R} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial R \partial \varphi} + 2 \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{R^2} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ &\quad + \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} \sin^2 \varphi + 2 \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{R} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial R \partial \varphi} \\ &\quad - 2 \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{R^2} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial R} \cdot \frac{\cos^2 \varphi}{R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{\cos^2 \varphi}{R^2} \end{aligned}$$

将两式相加可得

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R}$$

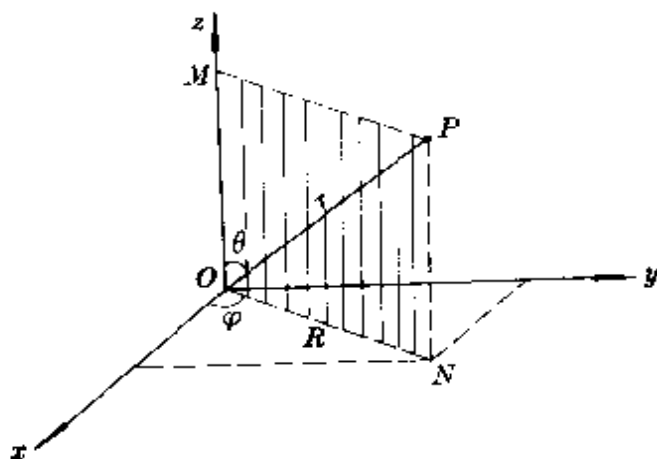
(A-3.3)

如果我们想象将上述变换, 再在 MON 平面内重复进行一次。

这样，一个空间极坐标变换就可分解为二个平面极坐标变换之综合，即

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = R \cos \varphi \\ y = R \sin \varphi \\ z = z \end{cases} \text{ 和 } \begin{cases} R = r \sin \theta \\ z = r \cos \theta \\ \varphi = \varphi \end{cases}$$

于是，第二次变换中的 z , R , θ , r 就分别和第一次变换中的 x , y , φ , R 相当，故由 (A-3.3) 式即得



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \quad (\text{A-3.4})$$

由 (A-3.2) 式即得

$$\frac{\partial \psi}{\partial R} = \frac{\partial \psi}{\partial r} \sin \theta + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \cdot \frac{\cos \theta}{r} \quad (\text{A-3.5})$$

将 (A-3.4)、(A-3.5) 式代入 (A-3.3) 式，于是对于 $\psi = \psi(x, y, z)$ ，就有

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \\ &+ \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \end{aligned}$$

这时 ψ 已变成是 r 、 θ 、 φ 的函数了。

由此即得拉普拉斯 (Laplace) 算符 ∇^2 的球极坐标变换形式:

$$\begin{aligned}\nabla^2 &\equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\end{aligned}$$

A-4 积分 S_{ab} 、 H_{aa} 和 H_{ab} 的计算

在 2-1 节中, 我们利用变分法得到了 H_2^+ 的基态和第一激发态所相应的能量 E_1 和 E_2 , 在能量表示式中所涉及到的积分 S_{ab} 、 H_{aa} 、 H_{ab} 只给出结果, 此处将采用椭圆坐标计算这些积分。

氢分子离子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

故

$$\begin{aligned}H_{aa} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \phi_a d\tau - \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau + \int \frac{\phi_a^2}{R} d\tau\end{aligned}$$

因 ϕ_a 是氢原子基态波函数 (归一化的), $-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}$ 是氢原子的哈密顿算符, R 是常数, 所以

$$H_{aa} = E_a + \frac{1}{R} - \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau \quad (\text{A-4.1})$$

式中 E_a 是氢原子的能量。

类似可得

$$\begin{aligned}
 H_{ab} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau \\
 &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) \phi_b d\tau - \int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau + \int \frac{\phi_a \phi_b}{R} d\tau \\
 &= E_b S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau \quad (\text{A-4.2})
 \end{aligned}$$

式中 E_b 亦为氢原子的能量，即 $E_a = E_b$ ，这样。积分 S_{ab} 、 H_{aa}

和 H_{ab} 的计算问题，实际上归结为积分 $\int \phi_a \phi_b d\tau$ 、 $\int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau$ 和

$\int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau$ 的计算。

假设 $A(0, 0, -a)$ 和 $B(0, 0, a)$ 为固定两点（如原子核）， r_a 和 r_b 为空间任意一点 P （如电子）到 A 和 B 的距离，定义描述 P 点空间运动的坐标为

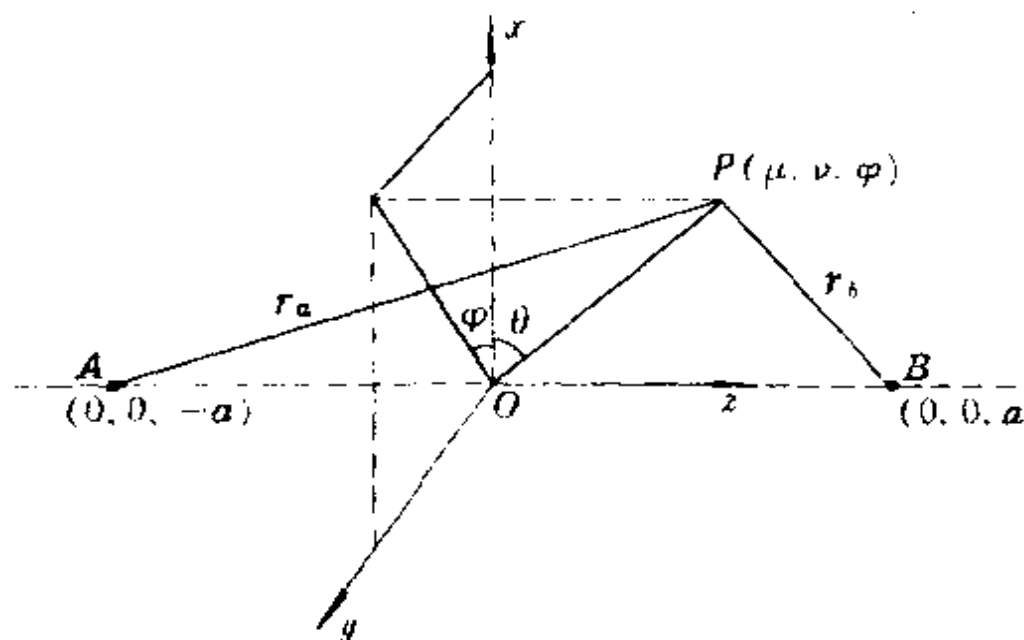


图 A-4.1 椭球坐标

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi$$

其中 $R = 2a$, φ 为 OP 在 xOy 平面上的投影与 Ox 轴的夹角。三个变量 μ 、 ν 、 φ 变化范围分别为

$$\mu: 1 \rightarrow \infty, \quad \nu: -1 \rightarrow 1, \quad \varphi: 0 \rightarrow 2\pi$$

椭球坐标与直角坐标之间的变换关系(II. 艾林著“量子化学”中译本附录三)为

$$x = a\sqrt{\mu^2 - 1} \sqrt{1 - \nu^2} \cos \varphi$$

$$y = a\sqrt{\mu^2 - 1} \sqrt{1 - \nu^2} \sin \varphi$$

$$z = a\mu\nu$$

$$d\tau = dx dy dz = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \quad (\text{A-4.3})$$

有了椭球坐标, 上面的三个积分就可以计算了。

积分 S_{ab} 的计算:

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \int \varphi_a \varphi_b d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} d\tau \\ &= \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_a + r_b)} d\tau \end{aligned} \quad (\text{A-4.4})$$

将 $r_a + r_b = R\mu$ 和 (A-4.3) 式代入 S_{ab} 中得

$$\begin{aligned} S_{ab} &= \frac{R^3}{8\pi} \int_1^\infty e^{-R\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{R^3}{2} \int_1^\infty \mu^2 e^{-R\mu} d\mu - \frac{R^3}{6} \int_1^\infty e^{-R\mu} d\mu \end{aligned} \quad (\text{A-4.5})$$

利用积分公式

$$\int_1^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-a}}{a^{n+1}} \sum_{k=0}^n \frac{a^k}{k!} = A_n(a)$$

得

$$\boxed{S_{ab} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)} \quad (\text{A-4.6})$$

积分 $\int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau$ 和 $\int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau$ 的计算:

$$\int \frac{\phi_a^2}{r} d\tau = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2r_a}}{r_b} d\tau \quad (\text{A-4.7})$$

因 $r_a = \frac{R}{2}(\mu + \nu)$, $r_b = \frac{R}{2}(\mu - \nu)$, 代入(A-4.7)式中, 得

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau &= \frac{2}{\pi R} \int \frac{e^{-R(\mu + \nu)}}{\mu - \nu} \cdot \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \\ &= \frac{R^2}{2} \left\{ \int_{-1}^1 \mu e^{-R\mu} d\mu \int_{-1}^1 e^{-R\nu} d\nu + \int_{-1}^1 e^{-R\mu} d\mu \int_{-1}^1 \nu e^{-R\nu} d\nu \right\} \end{aligned} \quad (\text{A-4.8})$$

其中 ν 的积分可按积分公式

$$\int_{-1}^1 x^n e^{ax} dx = (-1)^{n+1} A_n(-a) - A_n(a)$$

求出

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_a^2}{r_b} d\tau &= \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \\ &= \frac{1}{R} [1 - e^{-2R}(1 + R)] \end{aligned}$$

同样方法可求得

$$\int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau = (1 + R) e^{-R}$$

将求得的 S_{ab} 及 $\int \frac{\phi_a^2}{r_a} d\tau$, $\int \frac{\phi_a \phi_b}{r_a} d\tau$ 代入 II_{aa} 和 II_{ab} 的表示

式中, 并注意到 $E_a = E_b = -\frac{1}{2}$, 则得到

$$H_{aa} = E_a + \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}$$

及

$$H_{ab} = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7}{6}R - \frac{R^2}{6}\right) e^{-R}$$

A-5 能带理论中能量公式

(5-3.9)式的简单推导

对于§ 5-3.3中每一个确定的布洛赫函数(BF) $\psi_k(x)$ ，自然有其对应的能量，但由于周期性势场的影响，其能量再不能完全用(5-3.6)式表达，而应予以相应的修正。在晶体中，一般地讲，周期势场随位置的变化与核附近的 V_0 相比，比较小，可以当作微扰来处理。在 V_0 的基础上受到具有晶格周期 a 形式的微扰 V' 一般可表示为

$$\begin{aligned} V &= V_0 + V' = V_0 + V_1 \cos 2\pi \frac{x}{a} + V_2 \cos 2\pi \cdot 2 \frac{x}{a} + \dots \\ &= V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos 2\pi \cdot n \frac{x}{a} \end{aligned} \quad (\text{A-5.1})$$

其中 n 为整数， V_n 为具有周期 a/n 项次的振幅系数。在未受微扰时 ($V = V_0 = \text{常数}$) 其波函数和能量可由(5-3.5)和(5-3.6)式所确定，在只考虑一级微扰的情况下其能量为

$$E_k = E_0 + E' = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} + E'$$

根据微扰理论，用能量的平均值公式可求得 E'

$$E' = \int_0^a \psi(x) V' \psi(x) dx$$

$$= \frac{2}{l} \sum_n V_n \int_0^l \sin^2 2k\pi x \cdot \cos \frac{2n\pi x}{a} dx \quad (\text{A-5.2})$$

在上述积分中，因 $\sin^2 \alpha = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\alpha)$ ，故

$$\begin{aligned} \sin^2 2k\pi x \cdot \cos \frac{2n\pi x}{a} &= \\ \frac{1}{2} \cos 2\pi x \frac{n}{a} &= \frac{1}{4} \left[\cos 2\pi x \left(2k + \frac{n}{a} \right) + \cos 2\pi x \left(2k - \frac{n}{a} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A-5.3})$$

分析(A-5.3)式可知，(A-5.2)式的积分当电子的运动范围 l 远远大于周期 a 时(晶体中正是这样)，且(A-5.3)式中角度不为零即 $2k \pm \frac{n}{a} \neq 0$ 时结果总是零。因此。一般情况下 $E' = 0$ ，即和未受微扰时 ($V = \text{常数}$) 的情况一样；当(A-5.3)式中角度取零值时，即满足条件

$$2k \pm \frac{n}{a} = 0 \quad (\text{A-5.4})$$

时，微扰项 $E' \neq 0$ ，电子能量将由 E_0 跳到 $E_0 + E'$ ，而不能取这二者之间的值，故将这个范围称为“禁带”。

由上述结果即得(5-3.9)式

$$E_k = E_0 + E' = \begin{cases} \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e} & \left(k \neq \pm \frac{n}{2a}, E' = 0 \right) \\ \frac{k^2 \hbar^2}{2m_e} + E' & \left(k = \pm \frac{n}{2a}, E' \neq 0 \right) \end{cases}$$

A-6 化学上重要对称群的特征标表

(1) 无轴群

| | |
|-------|-----|
| C_1 | E |
| A | 1 |

| | | | | | | | | | |
|-------|-----|------------|---------------|------------|-------|-----|-----|-----------------|-----------------|
| C_s | E | σ_h | | | C_i | E | i | | |
| A' | 1 | 1 | x, y, R_z | x^2, y^2 | A_g | 1 | 1 | R_x, R_y, R_z | x^2, y^2, z^2 |
| A'' | 1 | -1 | z, R_x, R_y | z^2, xy | A_u | 1 | -1 | x, y, z | xy, xz, yz |
| | | | | yz, xz | | | | | |

(2) C_n 群

| | | | | |
|-------|-----|-------|------------------|---------------------|
| C_2 | E | C_2 | | |
| A | 1 | 1 | z, R_z | x^2, y^2, z^2, xy |
| B | 1 | -1 | x, y, R_x, R_y | yz, xz |

| | | | | | |
|-------|--|--|--|----------------------|--------------------------------|
| C_3 | E | C_3 | C_3^2 | | $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ |
| A | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E | $\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \varepsilon & \\ & \varepsilon^* \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \varepsilon^* & \\ & \varepsilon \end{pmatrix}$ | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy), (yz, xz)$ |

| | | | | | | |
|-------|--|--|--|----------------------|------------|------------------|
| C_4 | E | C_4 | C_2 | C_4^3 | | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2, xy$ |
| E | $\begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} i & & & \\ & -i & & \\ & & -i & \\ & & & i \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$ | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (yz, xz) | |

(续C_n群)

| | | | | | | | | | |
|-------|--|-------|---------|---------|---------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| C_5 | E | C_5 | C_5^2 | C_5^3 | C_5^4 | | | $e = \exp(2\pi i/5)$ | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ | | |
| E_1 | $\begin{Bmatrix} 1 & e & e^2 & e^{3*} & e^* \\ 1 & e^* & e^{2*} & e^2 & e \end{Bmatrix}$ | | | | | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, xz) | | |
| E_2 | $\begin{Bmatrix} 1 & e^2 & e^* & e & e^{2*} \\ 1 & e^{*} & e & e^* & e^2 \end{Bmatrix}$ | | | | | | $(x^2 - y^2, xy)$ | | |
| C_6 | E | C_6 | C_3 | C_2 | C_3^2 | C_6^5 | | $e = \exp(2\pi i/6)$ | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ | |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | | |
| E_1 | $\begin{Bmatrix} 1 & e & -e^* & -1 & -e & e^* \\ 1 & e^* & -e & -1 & -e^* & e \end{Bmatrix}$ | | | | | | (x, y) (R_x, R_y) | (xz, yz) | |
| E_2 | $\begin{Bmatrix} 1 & -e^* & -e & 1 & -e^* & -e \\ 1 & -e & -e^* & 1 & -e & -e^* \end{Bmatrix}$ | | | | | | | $(x^2 - y^2, xy)$ | |
| C_7 | E | C_7 | C_7^2 | C_7^3 | C_7^4 | C_7^5 | C_7^6 | $e = \exp(2\pi i/7)$ | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z | |
| E_1 | $\begin{Bmatrix} 1 & e & e^2 & e^3 & e^{3*} & e^{2*} & e^* \\ 1 & e^* & e^{2*} & e^{3*} & e^3 & e^2 & e \end{Bmatrix}$ | | | | | | | (x, y) (R_x, R_y) | |
| E_2 | $\begin{Bmatrix} 1 & e^2 & e^{3*} & e^* & e & e^3 & e^{2*} \\ 1 & e^{2*} & e^3 & e & e^* & e^{3*} & e^2 \end{Bmatrix}$ | | | | | | | $(x^2 - y^2, xy)$ | |
| E_3 | $\begin{Bmatrix} 1 & e^3 & e^* & e^2 & e^{2*} & e & e^{3*} \\ 1 & e^{3*} & e & e^{2*} & e^2 & e^* & e^3 \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | |
| C_8 | E | C_8 | C_4 | C_2 | C_4^3 | C_8^5 | C_8^7 | C_8^6 | $e = \exp(2\pi i/8)$ |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z |
| B | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| E_1 | $\begin{Bmatrix} 1 & e & i & -1 & -i & -e^* & -e & e^* \\ 1 & e^* & -i & -1 & i & -e & -e^* & e \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | (x, y) (R_x, R_y) |
| E_2 | $\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & 1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| E_3 | $\begin{Bmatrix} 1 & -e & i & -1 & -i & e^* & e^* & -e^* \\ 1 & -e^* & -i & -1 & i & e & e & e \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | |

(3) D_n 群

| | | | | | | | |
|-------|-----|-------------------|-------------------|----------|----------------------|-----------------------------|-------------------|
| D_2 | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | | | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | | x^2, y^2, z^2 | |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | -1 | z, R_2 | xy | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | y, R_1 | xz | |
| B_3 | 1 | -1 | -1 | 1 | x, R_3 | yz | |
| D_3 | E | $2C_3$ | $2C_2$ | | | | |
| A_1 | 1 | 1 | 1 | | | $x^2 - y^2, z^2$ | |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | | z, R_2 | | |
| E | 2 | -1 | 0 | | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ | |
| D_4 | E | $2C_4$ | $C_2(=C_2^2)$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | | |
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | z, R_2 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | xy | |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (xz, yz) | |
| D_5 | E | $2C_5$ | $2C_5^2$ | $5C_2$ | | | |
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | | z, R_2 | |
| E_1 | 2 | $2\cos 72^\circ$ | $2\cos 144^\circ$ | 0 | | (xz, yz) | |
| E_2 | 2 | $2\cos 144^\circ$ | $2\cos 72^\circ$ | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy)$ | |
| D_6 | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C_2'$ | $3C_2''$ | |
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | z, R_2 |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | (xz, yz) |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | $(x^2 - y^2, xy)$ |

(4) C_{2v} 群

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | | |
|----------|-----|-------|----------------|-----------------|----------|-----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y | xz |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x | yz |

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|----------|-----|--------|-------------|----------------------|-----------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E | 2 | -1 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$ |

| C_{4v} | E | $2C_2$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|-------|-------------|-------------|----------------------|------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |

(5) C_{2v} 群

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ'_v | | |
|----------|-----|-------|------------|-------------|------------|---------------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z | x^2, y^2, z^2, xy |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 | R_x, R_y | xz, yz |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 | z | |
| B_u | 1 | -1 | -1 | 1 | x, y | |

(续 C_{nh} 群)

| C_{3h} | E | C_3 | C_3^2 | σ_h | S_6 | S_6^5 | | $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$ |
|----------|-----|--------------|--------------|------------|---------------|---------------|--------------|-----------------------------|
| A' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_2 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E' | 1 | ϵ | ϵ^* | 1 | ϵ | ϵ^* | (x, y) | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| | 1 | ϵ^* | ϵ | 1 | ϵ^* | ϵ | | |
| A'' | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | z | |
| E'' | 1 | ϵ | ϵ^* | -1 | $-\epsilon$ | $-\epsilon^*$ | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| | 1 | ϵ^* | ϵ | -1 | $-\epsilon^*$ | $-\epsilon$ | | |

| C_{4v} | E | C_4 | C_2 | C_4^3 | i | S_4^3 | σ_v | S_4 | | |
|----------|-----|-------|-------|---------|-----|---------|------------|-------|--------------|------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_2 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2, xy$ |
| E_1 | 1 | i | -1 | $-i$ | 1 | i | -1 | $-i$ | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | 1 | $-i$ | -1 | i | | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | z | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | |
| E_2 | 1 | i | -1 | $-i$ | -1 | $-i$ | 1 | i | (x, y) | |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | -1 | i | 1 | $-i$ | | |

(6) D_{nh} 群

| D_{2d} | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | | |
|----------|-----|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|-------|-----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_2 | x^2, y^2, z^2 |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | xy |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | R_y | xz |
| B_3 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x | yz |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | y | |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | x | |

(续 D_{nh} 群)

| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | | |
|----------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|--------------|-------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E' | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (x, y) | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| A_1'' | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_2'' | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z | |
| E'' | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |

| D_{3d} | E | $2C_3$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_6$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) | P |

(7) D_{nd} 群

| D_{2d} | E | $2S_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|-------|---------|-------------|----------------------|------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | z | xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |

(续 D_{3d} 群)

13

| D_{3d} | E | $2C_3$ | $2C_2$ | i | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | | |
|----------|-----|--------|--------|-----|--------|-------------|-----------------------|--------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z (R_x, R_y) | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $(x^2 - y^2, xy),$ |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | z (x, y) | |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_u | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | | |

| D_{4d} | E | $2S_8$ | $2C_4$ | $2S_8^3$ | C_2 | $4C_2'$ | $4\sigma_d$ | | | |
|----------|-----|-------------|--------|-------------|-------|---------|-------------|--------------|-------------------|--|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z | $x^2 + y^2, z^2$ | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | (x, y) | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | $(x^2 - y^2, xy)$ | |
| E_1 | 2 | $\sqrt{2}$ | 0 | $-\sqrt{2}$ | -2 | 0 | 0 | | (xz, yz) | |
| E_2 | 2 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) | | |
| E_3 | 2 | $-\sqrt{2}$ | 0 | $\sqrt{2}$ | -2 | 0 | 0 | | | |

(8) S_4 群

C_4

| S_4 | E | S_4 | C_2 | S^3 | | |
|-------|--|-------|-------|-------|----------------------|------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | z | $x^2 - y^2, xy$ |
| E | $\begin{pmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{pmatrix}$ | | | | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |

C_3



| S_6 | E | C_3 | C_3^2 | i | S_6^5 | S_6 | | $e = \exp(2\pi i/3)$ |
|-------|--|-------|---------|-----|---------|-------|--------------|----------------------------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E_g | $\begin{pmatrix} 1 & e & e^* \\ 1 & e^* & e \end{pmatrix}$ | | | | | | (R_x, R_y) | $(x^2 - y^2, xy),$ (xz, yz) |
| A_u | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | z | |
| E_u | $\begin{pmatrix} 1 & e & e^* \\ 1 & e^* & e \end{pmatrix}$ | | | | | | (x, y) | |

$\begin{matrix} I_2 \\ \downarrow \\ S_4 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3 \\ C_3^2 \\ i \\ S_6 \\ S_6^5 \end{matrix} \right\}$

(续 S_n 群)

| S_8 | E | S_8 | C_4 | S_8^2 | C_2 | S_8^3 | C_4^3 | S_8^4 | | $\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$ |
|-------|--|-------|-------|---------|-------|---------|---------|---------|---------------------------|--------------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | z | |
| E_1 | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | $(x, y),$ (R_x, R_y) | |
| E_2 | $\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| E_3 | $\begin{Bmatrix} 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon \\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | | (xz, yz) |

(9) 立方体群

| T | E | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3C_2$ | | $\varepsilon = \exp(2\pi i/2)$ |
|-----|--|--------|----------|--------|------------------------------|---------------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| E | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$ | | | | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| T | 3 | 0 | 0 | -1 | $(R_x, R_y, R_z), (x, y, z)$ | (xy, xz, yz) |

| T_h | E | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3C_2$ | i | $4S_6$ | $4S_6^5$ | $3\sigma_h$ | | $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ |
|-------|--|--------|----------|--------|-----|--------|----------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| E_g | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| E_u | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & -1 \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & -1 \end{Bmatrix}$ | | | | | | | | | |
| T_g | 3 | 0 | 0 | -1 | 3 | 0 | 0 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | (xz, yz, xy) |
| T_u | 3 | 0 | 0 | -1 | -3 | 0 | 0 | 1 | (x, y, z) | |

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | (x, y, z) | (xy, xz, yz) |

(立方体群)

| O | E | 6C ₄ | 3C ₂ (=C ₄ ²) | 8C ₃ | 6C ₂ | |
|----------------|---|-----------------|---|-----------------|-----------------|--|
| A ₁ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | x ² + y ² + z ² |
| A ₂ | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | (2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²) |
| E | 2 | 0 | 2 | -1 | 0 | (xy, xz, yz) |
| T ₁ | 3 | 1 | -1 | 0 | -1 | (R _x , R _y , R _z), (x, y, z) |
| T ₂ | 3 | -1 | -1 | 0 | 1 | |

| O _h | E | 8C ₃ | 6C ₂ | 6C ₄ | 3C ₂ (=C ₄ ²) | i | 6S ₄ | 8S ₆ | 3σ _h | 6σ _d | |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|---|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|
| A _{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | x ² + y ² + z ² |
| A _{2g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | (2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²) |
| E _g | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | (xz, yz, xy) |
| T _{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | (R _x , R _y , R _z) |
| T _{2g} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | |
| A _{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A _{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| E _u | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | |
| T _{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | (x, y, z) |
| T _{2u} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | |

(10) 线性分子的 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 群

| $C_{\infty v}$ | E | $2C_{\infty}^{\phi}$ | \dots | \dots | $\infty\sigma_v$ | | |
|-----------------------|---------|----------------------|---------|---------|------------------|----------------------|---------------------------------|
| $A_1 \equiv \Sigma^+$ | 1 | 1 | \dots | \dots | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| $A_2 \equiv \Sigma^-$ | 1 | 1 | \dots | \dots | -1 | R_z | |
| $E_1 \equiv \Pi$ | 2 | $2\cos\phi$ | \dots | \dots | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$ |
| $E_2 \equiv \Delta$ | 2 | $2\cos 2\phi$ | \dots | \dots | 0 | | |
| $E_3 \equiv \Phi$ | 2 | $2\cos 3\phi$ | \dots | \dots | 0 | | |
| \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | | |

| $D_{\infty h}$ | E | $2C_{\infty}^{\phi}$ | \dots | \dots | $\infty\sigma_v$ | i | $2S_{\infty}^{\phi}$ | \dots | \dots | ∞C_2 | | |
|----------------|---------|----------------------|---------|---------|------------------|---------|----------------------|---------|---------|--------------|-----|---------------------------------|
| Σ_g^+ | 1 | 1 | \dots | \dots | 1 | 1 | 1 | \dots | \dots | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| Σ_g^- | 1 | 1 | \dots | \dots | -1 | 1 | 1 | \dots | \dots | -1 | | |
| Π_g | 2 | $2\cos\phi$ | \dots | \dots | 0 | 2 | $-2\cos\phi$ | \dots | \dots | 0 | | (xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$ |
| Δ_g | 2 | $2\cos 2\phi$ | \dots | \dots | 0 | 2 | $2\cos 2\phi$ | \dots | \dots | 0 | | |
| \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | | |
| Σ_u^+ | 1 | 1 | \dots | \dots | 1 | -1 | -1 | \dots | \dots | -1 | z | |
| Σ_u^- | 1 | 1 | \dots | \dots | -1 | -1 | -1 | \dots | \dots | 1 | | |
| Π_u | 2 | $2\cos\phi$ | \dots | \dots | 0 | -2 | $2\cos\phi$ | \dots | \dots | 0 | | (x, y) |
| Δ_u | 2 | $2\cos 2\phi$ | \dots | \dots | 0 | -2 | $-2\cos 2\phi$ | \dots | \dots | 0 | | |
| \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots | | |

A-7 离子的晶体半径^注

(单位: pm)

| 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 |
|------------------|-------|---------|------------------|-------|--------|------------------|-------|----------|
| Ac ³⁺ | 6 | 126 R | | 7 | 152 C | | 8 | 124 C |
| Ag ¹⁺ | 2 | 81 | | 8 | 156 | | 12 | 145 |
| | 4 | 114 C | | 9 | 161 | Co ³⁺ | 6 | 115 R |
| | 4 S Q | 116 | | 10 | 166 | | 7 | 121 E |
| | 5 | 123 C | | 11 | 171 | | 8 | 128.3 R |
| | 6 | 129 C | | 12 | 175 C | | 9 | 133.6 R |
| | 7 | 136 | Fe ²⁺ | 3 | 30 | | 10 | 139 |
| | 8 | 142 | | 4 | 41 * | | 12 | 148 C |
| Ag ²⁺ | 4 S Q | 93 | | 6 | 59 C | Ce ³⁺ | 6 | 101 R |
| | 6 | 108 | Hi ³⁺ | 5 | 110 C | | 8 | 111 R |
| Ag ³⁺ | 4 S Q | 81 | | 6 | 117 R* | | 10 | 121 |
| | 6 | 89 R | | 8 | 131 R | | 12 | 128 |
| Al ³⁺ | 4 | 53 * | Bi ³⁺ | 6 | 90 E | Cf ³⁺ | 6 | 109 R |
| | 5 | 62 | Bk ³⁺ | 6 | 110 R | Cf ⁴⁺ | 6 | 96.1 R |
| | 6 | 67.5 R* | Bk ⁴⁺ | 6 | 97 R | | 8 | 106 |
| Am ²⁺ | 7 | 135 | | 8 | 107 R | Cl ¹⁺ | 6 | 167 P |
| | 8 | 140 | Br ¹⁺ | 6 | 182 P | Cl ³⁺ | 3 P Y | 26 |
| | 9 | 145 | Br ³⁺ | 4 S Q | 73 | Cl ²⁺ | 4 | 22 * |
| Am ³⁺ | 6 | 111.5 R | Br ⁵⁺ | 3 P Y | 45 | | 6 | 41 A |
| | 8 | 123 | Br ⁷⁺ | 4 | 39 | Cm ³⁺ | 6 | 111 R |
| Am ⁴⁺ | 6 | 99 R | | 6 | 53 A | Cm ⁴⁺ | 6 | 99 R |
| | 8 | 109 | C ⁴⁺ | 3 | 6 | | 8 | 109 R |
| As ³⁺ | 6 | 72 A | | 4 | 29 P | Co ²⁺ | 4 HS | 72 |
| As ⁵⁺ | 4 | 47.5 R* | | 6 | 30 A | | 5 | 81 C |
| | 6 | 60 C* | Ca ²⁺ | 6 | 114 | | 6 L S | 79 R |
| At ²⁺ | 6 | 76 A | | 7 | 120 * | | HS | 88.5 R * |
| Au ¹⁺ | 6 | 151 A | | 8 | 126 * | | 8 | 104 |
| Au ³⁺ | 4 S Q | 82 | | 9 | 132 | Co ³⁺ | 6 L S | 68.5 R * |
| | 6 | 99 A | | 10 | 137 C | | HS | 75 |
| Au ⁵⁺ | 6 | 71 | | 12 | 148 C | Co ⁴⁺ | 4 | 54 |
| B ³⁺ | 3 | 15 * | Cd ²⁺ | 4 | 92 | | 6 HS | 67 R |
| | 4 | 25 * | | 5 | 101 | Cr ²⁺ | 6 L S | 87 E |
| | 6 | 41 C | | 6 | 109 | | HS | 94 R |
| Ba ²⁺ | 6 | 140 | | 7 | 117 C | Cr ³⁺ | 6 | 75.5 R * |

续表

| 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 |
|------------------|------|---------|------------------|--------|----------|------------------|-------|---------|
| Cr ³⁺ | 4 | 55 | | 7 | 115 | Hg ²⁺ | 2 | 83 |
| | 6 | 69 R | | 8 | 120.6 R | | 4 | 110 |
| Cr ²⁺ | 4 | 48.5 R | | 9 | 126 R | | 6 | 116 |
| | 6 | 63 E R | F ⁻ | 2 | 114.5 | | 8 | 128 R |
| | 8 | 71 | | 3 | 116 | Ho ³⁺ | 6 | 104.1 R |
| Cr ³⁺ | 4 | 40 | | 4 | 117 | | 8 | 115.5 R |
| | 6 | 58 C | | 6 | 119 | | 9 | 121.2 R |
| Cs ¹⁺ | 6 | 181 | F ²⁺ | 6 | 22 A | | 10 | 126 R |
| | 8 | 188 | Fe ²⁺ | 4 HS | 77 | I ¹⁻ | 6 | 206 A |
| | 9 | 192 | | 4SQ HS | 78 | I ³⁺ | 3 P V | 58 * |
| | 10 | 195 | | 6 LS | 75 E | | 6 | 109 |
| | 11 | 199 | | HS | 92 R* | I ¹⁺ | 4 | 56 |
| | 12 | 202 | | 8 HS | 106 C | | 6 | 67 |
| Cu ¹⁺ | 2 | 60 | Fe ²⁺ | 4 HS | 63 * | In ³⁺ | 4 | 76 |
| | 4 | 74 E | | 5 | 72 | | 6 | 94 R* |
| | 6 | 91 E | | 6 LS | 69 R | | 8 | 106 RC |
| Cu ²⁺ | 4 | 71 | | HS | 78.5 R* | Ir ³⁺ | 6 | 82 E |
| | 4SQ | 71* | | 8 HS | 92 | Ir ¹⁺ | 6 | 76.5 R |
| | 5 | 79* | Fe ⁴⁺ | 6 | 72.5 R | Ir ⁵⁺ | 6 | 71 E N |
| | 6 | 87 | Fe ⁶⁺ | 4 | 39 R | K ¹⁺ | 4 | 151 |
| Cu ³⁺ | 6 LS | 68 | Fr ¹⁺ | 6 | 194 A | | 6 | 152 |
| E ⁻ | 2 | 4 | Ga ³⁺ | 4 | 61 * | | 7 | 160 |
| Ey ²⁺ | 6 | 121 | | 5 | 69 | | 8 | 165 |
| | 7 | 127 | | 6 | 76 R* | | 9 | 169 |
| | 8 | 133 | Cd ³⁺ | 6 | 107.8 R | | 10 | 173 |
| Ey ³⁺ | 6 | 105.2 R | | 7 | 114 | | 12 | 178 |
| | 7 | 111 | | 8 | 119.3 R | La ³⁺ | 6 | 117.2 R |
| | 8 | 116.7 R | | 9 | 124.7 RC | | 7 | 124 |
| | 9 | 122.3 R | Ge ²⁺ | 6 | 87 A | | 8 | 130 R |
| Er ²⁺ | 6 | 103 R | Ge ⁴⁺ | 4 | 53 * | | 9 | 135.6 R |
| | 7 | 108.5 | | 6 | 67 R* | | 10 | 141 |
| | 8 | 114.4 R | H ¹⁺ | 1 | -24 | | 12 | 150 C |
| | 9 | 120.2 R | | 2 | -4 | Li ¹⁺ | 4 | 73 * |
| Eu ²⁺ | 6 | 131 | Hf ²⁺ | 4 | 72 R | | 6 | 90 * |
| | 7 | 134 | | 6 | 85 R | | 8 | 106 C |
| | 8 | 139 | | 7 | 90 | Lu ³⁺ | 6 | 100.1 R |
| | 9 | 144 | | 8 | 97 | | 8 | 111.7 R |
| | 10 | 149 | Hg ⁺ | 3 | 111 | | 9 | 117.2 R |
| Eu ³⁺ | 6 | 108.7 R | | 6 | 133 | Mg ²⁺ | 4 | 71 |

续表

| 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 |
|------------------|-------|--------|------------------|-------|---------|------------------|-------|---------|
| | 5 | 80 | | 8 | 93 | Os ⁷⁺ | 6 | 66.5 E |
| | 6 | 86 * | Nb ⁵⁺ | 4 | 62 C | Os ⁸⁺ | 4 | 53 |
| | 8 | 103 C | | 6 | 78 | P ³⁺ | 6 | 58 A |
| Mn ²⁺ | 4 HS | 80 | | 7 | 83 C | P ⁵⁺ | 4 | 31 * |
| | 5 HS | 89 C | | 8 | 88 | | 5 | 43 |
| | 6 LS | 81 E | Nd ²⁺ | 8 | 143 | | 6 | 52 C |
| | HS | 97 R* | | 9 | 149 | Pa ⁵⁺ | 6 | 118 E |
| | 7 HS | 104 C | Nd ³⁺ | 6 | 112.3R | Pa ⁴⁺ | 6 | 104 R |
| | 8 | 110 R | | 8 | 124.9R* | | 8 | 115 |
| Mn ³⁺ | 5 | 72 | | 9 | 130.3R | Pa ³⁺ | 6 | 92 |
| | 6 L.S | 72 R | | 12 | 141 E | | 8 | 105 |
| | HS | 78.5R* | Ni ²⁺ | 4 | 69 | | 9 | 109 |
| Mn ⁴⁺ | 4 | 53 R | | 4 S Q | 63 | Pb ²⁺ | 4 P Y | 112 C |
| | 6 | 67 R* | | 5 | 77 E | | 6 | 133 |
| Mn ⁵⁺ | 4 | 47 R | | 6 | 83 R* | | 7 | 137 C |
| Mn ⁶⁺ | 4 | 39.5 | Ni ³⁺ | 6 L.S | 70 R* | | 8 | 143 C |
| Mn ⁷⁺ | 4 | 39 | | HS | 74 E | | 9 | 149 C |
| | 6 | 60 A | Ni ⁴⁺ | 6 L.S | 62 R | | 10 | 154 C |
| Mo ³⁺ | 6 | 83 E | No ²⁺ | 6 | 124 E | | 11 | 159 C |
| Mo ⁴⁺ | 6 | 79 R M | Np ²⁺ | 6 | 124 | | 12 | 163 |
| Mo ⁵⁺ | 4 | 60 R | Np ³⁺ | 6 | 115 R | Pb ⁴⁺ | 4 | 79 E |
| | 6 | 75 R | Np ⁴⁺ | 6 | 101 R | | 5 | 87 E |
| Mo ⁶⁺ | 4 | 55 R* | | 8 | 112 R | | 6 | 91.5 R |
| | 5 | 64 | Np ⁵⁺ | 6 | 89 | | 8 | 108 R |
| | 6 | 73 R* | Np ⁶⁺ | 6 | 86 R | Pd ¹⁺ | 2 | 73 |
| | 7 | 87 | Np ⁷⁺ | 6 | 85 A | Pd ²⁺ | 4 S Q | 78 |
| N ³⁻ | 4 | 132 | O ²⁻ | 2 | 121 | | 6 | 100 |
| N ³⁺ | 6 | 30 A | | 3 | 122 | Pd ³⁻ | 6 | 90 |
| N ⁵⁺ | 3 | 4.4 | | 4 | 124 | Pd ⁴⁺ | 6 | 75.5 R |
| | 6 | 27 A | | 6 | 126 | Pm ³⁻ | 6 | 111 R |
| Na ¹⁺ | 4 | 113 | | 8 | 128 | | 8 | 123.3 R |
| | 5 | 114 | OH ¹⁻ | 2 | 118 | | 9 | 128.4 R |
| | 6 | 116 | | 3 | 120 | Po ⁴⁺ | 6 | 108 R |
| | 7 | 126 | | 4 | 121 E | | 8 | 122 R |
| | 8 | 132 | | 6 | 123 E | Po ²⁺ | 6 | 81 A |
| | 9 | 138 C | Cs ⁴⁺ | 6 | 77 RM | Pr ³⁺ | 6 | 113 R |
| | 12 | 153 | Os ³⁺ | 6 | 71.5E | | 8 | 126.6 R |
| Nb ³⁺ | 6 | 86 | Os ⁶⁺ | 5 | 63 | | 9 | 131.9 R |
| Nb ⁴⁺ | 6 | 82 R E | | 6 | 68.5E | Pr ⁴⁺ | 6 | 99 R |

续表

| 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 |
|------------------|-------|---------|------------------|-----|----------|------------------|-----|----------|
| | 8 | 110 R | | 6 | 90 A | | 8 | 102 |
| Pt ²⁺ | 4 S Q | 74 | Sb ³⁺ | 6 | 74 * | Tc ⁴⁺ | 6 | 78.5 R M |
| | 6 | 94 A | Sc ³⁺ | 6 | 88.5 R * | Tc ⁵⁺ | 6 | 74 ER |
| Pt ⁴⁺ | 6 | 76.5 R | | 8 | 101 R * | Tc ⁷⁺ | 4 | 51 |
| Pt ³⁺ | 6 | 71 ER | Se ²⁻ | 6 | 184 P | | 6 | 70 A |
| Pu ³⁺ | 6 | 114 R | Se ⁴⁺ | 6 | 64 A | Te ²⁻ | 6 | 207 P |
| Pu ⁴⁺ | 6 | 100 R | Se ⁶⁺ | 4 | 42 * | Te ⁴⁺ | 3 | 66 |
| | 8 | 110 | | 6 | 56 C | | 4 | 80 |
| Pu ⁵⁺ | 6 | 88 E | Si ⁴⁺ | 4 | 40 * | | 6 | 111 |
| Pu ⁶⁺ | 6 | 85 R | | 6 | 54 R * | Te ⁶⁺ | 4 | 57 C |
| Ra ²⁺ | 8 | 162 R | Sm ²⁺ | 7 | 136 | | 6 | 70 * |
| | 12 | 184 R | | 8 | 141 | Th ⁴⁺ | 6 | 108 C |
| Rb ¹⁺ | 6 | 166 | | 9 | 146 | | 8 | 119 R C |
| | 7 | 170 | Sm ³⁺ | 6 | 109.8 R | | 9 | 123 * |
| | 8 | 175 | | 7 | 116 E | | 10 | 127 E |
| | 9 | 177 E | | 8 | 121.9 R | | 11 | 132 C |
| | 10 | 180 | | 9 | 127.2 R | | 12 | 135 C |
| | 11 | 183 | | 12 | 138 C | Ti ²⁺ | 6 | 100 E |
| | 12 | 186 | Sn ⁴⁺ | 4 | 69 R | Ti ³⁺ | 6 | 81 R * |
| | 14 | 197 | | 5 | 76 C | Ti ⁴⁺ | 4 | 56 C |
| Re ⁴⁺ | 6 | 77 R M | | 6 | 83 R * | | 5 | 65 C |
| Re ⁵⁺ | 6 | 72 E | | 7 | 89 | | 6 | 74.5 R * |
| Re ⁶⁺ | 6 | 69 E | | 8 | 95 C | | 8 | 88 C |
| Re ⁷⁺ | 4 | 52 | Sr ²⁺ | 6 | 132 | Tl ⁺ | 6 | 164 R |
| | 6 | 67 | | 7 | 135 | | 8 | 173 R |
| Rh ³⁺ | 6 | 80.5 R | | 8 | 140 | | 12 | 184 R E |
| Rh ⁴⁺ | 6 | 74 R M | | 9 | 145 | Tl ³⁺ | 4 | 89 |
| Rh ⁵⁺ | 6 | 69 | | 10 | 150 C | | 6 | 102.5 R |
| Ru ³⁺ | 6 | 82 | | 12 | 158 C | | 8 | 112 C |
| Ru ⁴⁺ | 6 | 76 R M | Ta ³⁻ | 6 | 86 E | Tm ²⁺ | 6 | 117 |
| Ru ⁵⁺ | 6 | 70.5 ER | Ta ⁴⁻ | 6 | 82 E | | 7 | 123 |
| Ru ⁷⁺ | 4 | 52 | Ta ⁵⁻ | 6 | 78 | Tm ³⁺ | 6 | 102 R |
| Ru ⁸⁺ | 4 | 50 | | 7 | 83 | | 8 | 113.4 R |
| S ²⁻ | 6 | 170 P | | 8 | 88 | | 9 | 119.2 R |
| S ⁴⁺ | 6 | 51 A | Tb ³⁺ | 6 | 106.3 R | U ³⁺ | 6 | 116.5 R |
| S ⁶⁺ | 4 | 26 * | | 7 | 112 E | U ⁴⁺ | 6 | 103 |
| | 6 | 43 C | | 8 | 118 R | | 7 | 109 E |
| Sb ²⁺ | 4 P Y | 90 | | 9 | 123.5 R | | 8 | 114 R * |
| | 5 | 94 | Tb ⁴⁺ | 6 | 90 R | | 9 | 119 |

续表

| 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 | 离子 | 配位数 | 半径 |
|-----------------|-----|--------|------------------|-----|--------|------------------|-----|---------|
| | 12 | 131 E | | 6 | 68 | Yb ³⁺ | 6 | 100.8R* |
| U ⁵⁺ | 6 | 90 | W ⁴⁺ | 6 | 80 R M | | 7 | 106.5E |
| | 7 | 98 E | W ⁵⁺ | 6 | 76 R | | 8 | 112.5R |
| U ⁶⁺ | 2 | 59 | W ⁶⁺ | 4 | 56 * | | 9 | 118.2R |
| | 4 | 66 | | 5 | 65 | Zn ²⁺ | 4 | 74 * |
| | 6 | 87 * | | 6 | 74 * | | 5 | 82 * |
| | 7 | 95 E | Xe ⁴⁺ | 4 | 54 | | 6 | 88 R* |
| | 8 | 100 | | 6 | 62 | | 8 | 104 C |
| V ²⁺ | 5 | 93 | Y ³⁺ | 6 | 104 R* | Zr ⁴⁺ | 4 | 73 R |
| V ³⁺ | 6 | 78 R* | | 7 | 110 | | 5 | 80 C |
| V ⁴⁺ | 5 | 67 | | 8 | 115.9* | | 6 | 86 R* |
| | 6 | 72 R* | | 9 | 121.5 | | 7 | 92 * |
| | 8 | 86 E | Yb ²⁺ | 6 | 116 | | 8 | 98 * |
| V ⁵⁺ | 4 | 49.5R* | | 7 | 122 E | | 9 | 103 |
| | 5 | 60 * | | 8 | 128 | | | |

注: 1. 本表数据引自徐光宪、王祥云,《物质结构》第二版附录7(高教出版社,1987)。并参照他们所依据的文献(R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 751(1976))加注。

2. Shannon原表共列入两套数据:(1)晶体半径(crystal radii)即本表所引,(2)有效离子半径(effective ionic radii)。两套数据之间有下列简单关系。同一正离子的有效离子半径等于其晶体半径减去14 pm;同一负离子的有效离子半径等于其晶体半径加上14 pm。Shannon等认为晶体半径与固体中离子的实际大小比较接近,在研究球形密堆积、固体中扩散现象等比较合适,而有效离子半径则与目前晶体学中习用的哥希密特离子半径和泡令晶体半径(参看附录A-8)比较接近。

3. 表内各符号的意义

R——由 r^3 对 V 作图推得(V 为单胞体积)

C——由原子间距离与键强度之间的经验关系计算而得

E——由几种作图法估计所得(r 对价数、配位数、单胞体积作图)

？——尚有疑问

*——最为可靠(准确到1 pm)

A——Ahrens半径

P——泡令半径

M——由有金属导电性的物质的结构数据推得

4SQ——平面正方形

4——正四面体形

PY——角锥形

HS——高自旋

LS——低自旋

4. H⁻: 以用140 pm(六配位)及122 pm(四配位)为较好。

索引

一 画

- 一氧化碳 198, 347~349
- 一氧化碳紫外光电子能谱 466
- 一维势箱 41, 525
- 乙烯络合物 359~362
- 乙炔络合物 361

二 画

- 丁二烯 224~226, 281
- 丁二烯 π 分子轨道图形 226
- 丁二烯 π 轨道能级图 225
- 丁二烯MO对称守恒处理 297
- 丁二烯前线轨道处理 296
- 丁二炔 245
- 丁烯醛 244
- 十八电子规则 374~376
- 二亚甲基乙烯双基 238
- 二面体群 276
- 二茂铁 367~370
- 二茂镍 369
- 二氯乙烯 272
- 二硼烷(六氢化二硼) 248
253
- 八面体络合物 307~312, 314,
316, 318~331, 334~344, 355
- 力常数 394, 399, 403~405
- 几率 22, 27, 28, 29, 51,
52, 78, 82, 90

几率密度 27, 28, 44, 78,
79, 82

二甲基铝二聚分子 259

三 画

- 三中心分子轨道 249, 254
- 三中心键 249, 254, 255
- 三苯基甲基阳离子 247
- 三苯基甲基游离基 245
- 三重态(三线态) 122, 408
- 三维势箱 45
- 大、小畸变 330, 331
- 干涉效应 31~35, 166
- 久期方程 158, 221~223
- 久期行列式 158, 221~223
- 子群 268, 337

四 画

- 分子光谱 382~411
- 分子对称性 259~265, 491
- 分子对称性和旋光性 278~279
- 分子点群 266~277
- 分子点群的确定 276~277
- 分子轨道
 - 双原子分子分子轨道 160, 167,
168, 186~199
 - 多原子分子分子轨道 199~210,
218~246
- 分子轨道类型

σ -分子轨道 185, 186~189,
199, 334~340
 π -分子轨道 185, 219~246,
340~344
 δ -分子轨道 185
分子轨道的能级顺序 184, 192
分子轨道各种符号对应关系 186,
197
分子轨道理论 156~210, 334~349
分子轨道对称守恒原理 295~298
分子的偶极矩 240, 280
分子图 239~242
分数坐标 484, 516
分离变量 45, 60~62
分裂能 309~325, 339
水化热 326
水分子
 水分子定域分子轨道 207~210
 水分子离域分子轨道 200~204,
 209~210
 水分子紫外光电子能谱 470
不可约表示 286~292, 294, 336~
344
不相容原理 105~116
不确定关系 23~26, 37~38
不饱和烃络合物 359~366
不等性杂化 215, 217~218
反对称性 179, 282, 286~295
反对称波函数 107~111
反映对称性 261, 492
反轴 491, 498
反键电子 171

反键轨道 171, 184~186
反磁各向异性效应 417
反馈 π 键 348, 352
化学位移
 光电子能谱的化学位移 454~
 456
 核磁共振的化学位移 425~430
双原子分子结构 186~199
双原子分子的电子光谱 404, 405~
411
双原子分子的转动光谱 386~393
双原子分子的振动光谱 393~404
厄密性 159
厄密算符 146
中子 107
中心场近似 95~96
比贝曼电子衍射实验 22
元素周期表 142~143
元素周期律 132~142
无轴群 276~277
六氨合钴氯化物 305

五 画

正八面体空隙 515~518
正八面体场 307~309
正四面体空隙 516
正四面体场 310
正当格子 479
 平面正当格子 478
 空间点阵的正当格子 480
正交性
 本征函数的正交性 45
 自旋函数的正交性 105

- 正交归一性 45, 105
 立方最密堆积 514~518
 平方可积 28
 平面正方形场 131
 平面点阵 478
 平 移 478, 503, 506
 平移群 477
 平均值 38, 51
 动能的平均值 52~53
 动量不确定量绝对值的平均值 25
 位置不确定量绝对值的平均值 25
 本征方程 50
 本征函数 48, 50
 本征值 48, 50, 71
 布拉格公式 (方程) 578
 节 点 44
 节 面
 氢原子轨道的节面 73~75
 电子云 78, 96, 99
 电子束单缝衍射 23, 34~35
 电子相关效应 115
 电子排斥积分 101
 电子瞬时相关性 115
 电子自旋共振ESR 436~446
 水合NO (SO₃)₂²⁻的ESR 442
 水合M_n²⁺的ESR 442
 DPPH的ESR 444
 ESR 的条件 436
 ESR 的选律 436
 电子光谱 404~411
 CO的¹Σ⁺→¹Π 412
 电子光谱的选律 408
 电子结合能 446, 449, 470
 电子组态 188
 电荷密度 234
 电子谱项 404~411
 电离势 132
 电离能 446, 470
 垂 直 461~462
 绝 热 461~462
 电价络合物 306
 矢量加和 117~121
 弗兰克-康登原理 462
 正则振动 402~404
 半 径
 H原子平均半径 80
 H原子径向分布最大时的半径 80
 玻尔半径 16, 58, 80
 界面半径 80
 共价半径 558, 561, 564~565
 范德华半径 564~565
 金属原子半径 521~2, 565
 离子半径 540~1, 546~8, 565
 623~5
 有效离子半径 547
 晶体半径 548, 566, 626
 半充满 139
 归一化 29, 42, 59, 60, 62
 归一化系数 29, 42, 59, 60, 62
 边界条件 43, 57
 白硅石 558
 对称元素 258~265,
 晶体的宏观对称元素 491~498
 晶体的微观对称元素 504~506

- 对称中心 261, 491
 对称面 260 ~ 1, 491,
 对称轴 499 ~ 500
 真对称轴 260
 非真对称轴 260
 晶体中存在的对称轴 491 ~ 494
 对称性
 MO的对称性 200, 282,
 295,
 分子的对称性 258 ~ 277
 对称操作 285 ~ 262, 491, 503
 对称性匹配轨道 283 ~ 294, 336 ~
 345
 甲烷分子
 甲烷分子定域MO 208
 甲烷分子离域MO 201
 甲烷分子紫外光电子能谱 469
 功函数 450
 石墨晶体 489, 561
 六 画
 光 子 10 ~ 12, 108, 447
 光电效应 10 ~ 12
 光电子能谱 446 ~ 471
 X光电子能谱 446 ~ 459
 Ag 电的X光电子能谱 448
 $(C_3H_7)_3N + S_2PF_2^-$ 的X光
 电子能谱 454
 Pd/C 催化剂的X光电子能谱
 458
 大蒜素 S_2p 的X光电子能谱 475
 全氟丁酸甲脂的X光电子能谱 456
 催化点火器表面成分的X光电子能
 谱 455
 脂肪酸钠盐的X光电子能谱 456
 硫代硫酸钠的X光电子能谱 456
 紫外光电子能谱 460
 CH_4 的紫外光电子能谱 470
 CO的紫外光电子能谱 465
 H_2 的紫外光电子能谱 460
 HBr的紫外光电子能谱 469
 HCl的紫外光电子能谱 468
 HI的紫外光电子能谱 469
 H_2O 的紫外光电子能谱 471
 N_2 的紫外光电子能谱 466
 O_2 的紫外光电子能谱 467
 光的波粒二象性 13
 光 谱
 HCl的远红外光谱 390
 HCl的近红外光谱 398
 电子光谱 404
 带状光谱 384
 转动光谱 386
 振动光谱 393
 氢原子光谱 14
 钠原子光谱 127
 光谱项 112 ~ 131
 原子光谱项 112 ~ 131
 光谱支项 124, 131
 光谱化学系列 316, 323
 多电子原子 90 ~ 135
 多电子原子的哈密顿算符 93
 多重度 122
 最大多重度 125 ~ 126
 自由电子模型 41

- 自由电子平面单色波 29~31, 593
- 自治场法 100, 110
- 自旋 101
- 自旋变量 103
- 自旋本征函数 104
- 自旋波函数 104
- 自旋相关效应 110
- 自旋角动量空间量子化 71
- 自旋-自旋耦合 431
- 自旋-自旋分裂 431
- 自旋-轨道 105~8
- 自旋磁矩 103
- 低自旋 313, 319
- 杂化轨道 212
- 杂化轨道构成原则 212
- 等性杂化轨道 215
- 非等性杂化轨道 215
- 轨道
- 成键轨道 184~190
- 定域轨道 206~210
- 离域轨道 199~211
- 正则轨道 200
- 群轨道 281, 335~344
- 轨道能 187
- 轨道对称性 281
- 轨道近似 93, 172
- d 轨道能级分裂 307
- 玻尔轨道 16
- 原子轨道 94
- 轨道简并 46, 69
- 动量 13, 18, 25
- 动量不确定量 23~25
- 动量算符 48
- 有效平均场 95
- 有效核电荷 97
- 交换积分 112
- 共价配键 306
- 成对能 318~320
- 协同反应 295~296
- 协同效应 347~349
- 夹心化合物 参看二茂铁
- 扫场法 425, 436
- 扫频法 425, 436
- 同位素位移 392
- 刚性转子 386
- 收缩效应 168, 334
- 休克尔(Hückel)分子轨道 218~246
- 休克尔 $4m+2$ 规则 232
- 自由价 236~239
- 行列式
- 久期行列式 156, 221
- 斯莱脱(Slater)行列式 108~110

七 画

- 乌伦贝克-哥希密特假设 102
- 库仑积分 111
- 库仑相关 115
- 角动量 15, 49, 70
- ~耦合 116~119
- ~ $L-S$ 耦合 117~120
- ~ $j-j$ 耦合 117
- 原子中的 117

~算符 49
轨道~ 49, 70
自旋~ 104
总~ 120
折合质量 55
克罗内克 δ 45, 105
泛音谱带 402
系统消光 584
汤姆逊电子衍射实验 20
劳埃方程 575
库普曼定理 132
低自旋态 314
低核簇 372
低核簇合物和高核簇合物 372
孤对电子 217, 334
芳香烃 232
余价(自由价) 237~241
连续点群 276
投影算符 295

八 画

态
定~ 15, 38, 53
基~ 16, 57
激发~ 16
~的叠加原理 34
质 子 21, 107
质能联系定律 30, 38
组 态 128, 140, 187
原子的~ 116
 np^2 组态 116, 124
组态相互作用 115
极化效应 168~172

极性键 196, 207
单电子近似 172
单电子有效哈密顿 94, 96, 100, 112
单电子波函数 100, 106
单电子薛定谔方程 94, 96, 100, 112, 173
单重态(或单线态) 122
单位元素 260, 265
单环烯烃 π 轨道能级 232
定 态 15, 38, 53
定域化方法 206
定域轨道 207
定域轨道模型 206
定域轨道与离域轨道的关系 208~211
定域轨道非单电子有效哈密顿算符的本征函数 207~210
迭 代 100
空 穴 110
费米~ 115
空间群 507, 586
波的叠加 31~34
波函数 27~31
~的性质 28
~的舍格条件 28
~的归一化 29, 42, 59, 60, 62
~的正交归一性 29, 42, 45, 59
自旋~ 104~105
定态~ 38
平面单色~ 30~31
径向~ 67, 73, 81

角度 ~ 74, 84 ~ 90
波粒二象性 18 ~ 19
径向波函数 67 ~ 68, 73, 81
径向分布函数 79 ~ 81
苯分子 229 ~ 230
苯的 π -分子轨道及其图形、能量
229 ~ 230
固 氮 352
变分积分 154
变分原理 155
线性变分法 154
线性变分函数 156
线性算符 145
奇 性 283
变数分离法 45, 60 ~ 26
定核近似 54
罗素-桑德斯耦合 117
非对易群 268
非苯类共轭体系芳香性 232
非刚性转子模型 392
非谐振子校正系数 399 ~ 400
非等价电子 131
非键电子 208
非键轨道 208
金刚石 526, 556 ~ 558
金刚石堆积 520
金红石 538
金属键 530, 569
金属晶体 514
金属化合物 534
金属固熔体 531 ~ 533
金属原子半径 522, 566

金属-乙烯络合物 356 ~ 362
金属甲基化合物 256 ~ 258
金属-炔烃络合物 364
金属硼氢化合物 256
金属-烯烃络合物 358 ~ 366
泡令规则 550 ~ 553
转动光谱 386
~ 选律 388
转动运动的能量 388
转动常数 388
转动量子数 387
转动惯量 387, 392
阿贝尔群 268
侧基络合 347
环烯烃 228 ~ 233
环多烯和过渡金属的络合物 366
构造SALC 291, 336 ~ 343
势能曲线 166, 400
实际晶体 488
物理常数 592
拉普拉斯算符 47
~ 的极坐标变换 603 ~ 605
直链共轭多烯烃电环化反应的规律
298

九 画

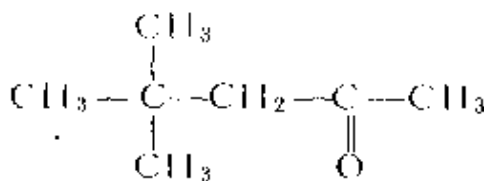
测不准关系 (见不确定关系)
逆元素 266
统计平均场 112
氟分子 193
氟化氢 196
氢分子离子 151 ~ 172
氢原子 14 ~ 17, 53 ~ 90

- ~波函数 57~90
- ~波函数实函数解 63~64, 68, 74
- ~波函数复函数解 62~64
- ~一般解 63~68
- ~ f 轨道波函数 74~76
- ~光谱 14
- ~基态 16, 57~60
- ~图形表示
- ψ_{1s} ~ r 对画图 78
- 电子云图 77~80, 82, 89~90
- 角度分布图 86, 88
- 径向分布图 80, 82
- 空间分布图 90
- 界面图 80
- 网格图 78, 91~92
- 等密度面 79
- 氢键 566~567
- 钪的电子排布 135, 137
- 钠光谱 127
 - ~ D 线 102
- 玻尔半径 16, 58, 80
- 玻尔理论 15~17
- 玻尔磁子 72
- 品优函数 28
- 相 关
 - 电子相关~ 115
 - 自旋相关~ 110~113, 115
 - 库仑相关 115
- 点 阵 477~480
 - ~参数 479, 483
 - ~能 536~540
 - 平面~ 478
- 直线~ 478
- 空间~ 478, 485, 503
- 轴向群 276~277
- 封闭性 266
- 驻 波 31~35
- 选择定则 127
- 前线轨道 295
- 结构因子 581~583
- 结构基元 480, 537
- 结晶化学定律 543
- 类质同晶 544
- 保里不相容原理 106
- 选 律
 - 电子光谱的~ 408
 - 电子自旋共振的~ 435
 - 转动光谱~ 388
 - 振动光谱~ 400
 - 核磁共振~ 422
- 络合物 304
 - (络合物)三大理论 305
 - ~的畸变 328~331
 - ~的分子轨道理论 333~354
 - π ~ 358~366
- 络合(活化)催化 348, 351~354, 361~362
- 姜-泰勒效应 328~332
 - ~稳定化能 331
- 配位体 304
- 配位场理论 357
- 配位体 f 因子 317
- π -配键 342
- 玻恩假设 22

- 玻恩指数 539
 玻恩-奥本海默近似 54
 衍射
 电子衍射 20~25
 ~方向 572
 ~强度 571, 578~585
 哈特利方程 99~101
 哈特利-福克方程 112
 哈密顿算符 47, 53, 93
 洪特规则 125, 139
 相消性干涉效应 171
 经验参数 175
 恒等元素和操作 260
 柯赛尔-路易斯化学键电子理论 149
 重叠积分 158, 161, 122
 点群 266
 马德隆常数 539
 屏蔽常数 97, 136
 屏蔽效应 96, 134, 136
 临阈频率 11

 十 画
 原子单位 152, 592
 原子轨道上电子电离能 187
 原子轨道线性组合成分子轨道
 (LCAO-MO)法 157, 176~183
 ~基本原则 176~183
 原子簇化合物 371
 ~分类 371
 ~振动光谱 374
 ~成键理论 374
 ~特点 377~378
 离子化合物 535~552
 离子半径 541, 546, 565, 621
 离子晶体 535~552
 离子结构 140
 离子键 534, 535, 568
 离域
 ~效应 43, 53, 60
 ~轨道 200~210
 ~能 225, 230
 ~键 200~210
 ~ π 键 230
 ~ π 键键能 225, 230
 ~ π 键形成的条件与类型 243~
 246, 339~343
 氧分子 193
 氮分子 C_{3v} 群的对称元素 267
 缺电子分子 246~258
 缺电子原子 247
 缺电子离域 π 键 246
 高自旋态 314, 318~322
 高核簇 371
 振动
 ~量子数 394
 ~能量 394
 双原子分子的~ 393
 多原子分子的~ 404
 核自旋量子数 422
 偶性(Gerade) 283
 振转光谱 385~392
 能级 14~17
 原子光谱项的~ 124~126
 原子轨道能级次序 132~137
 氢原子~ 14~17, 69

箱中粒子 ~ 42
 ~ 倒置 131 ~ 137
 能带理论 523, 610
 能量算符 50
 能量最低原理 138
 能量相近原则 182
 特征对称元素 502
 特征标 288 ~ 290
 特征标表 288 ~ 295
 特征频率 405
 基团或化学键的 ~ 405
 钾的电子排布 135
 钻穿效应 134 ~ 137
 缺陷 489 ~ 491
 海森伯测不准原理(见不确定关系)
 离解能 165, 168, 169
 核磁子 422
 核磁共振 421 ~ 435
 ~ 条件 422 ~ 424
 C₂H₅OH的 ~ 432
 乙醛的 ~ 474



的 ~ 428

十一画

混合键型晶体 556
 副价 304
 跃迁 16, 126 ~ 128
 勒让德方程 61

旋转对称性 260
 旋转轴 260, 491 ~ 449
 基态 16
 氢原子 ~ 57 ~ 60
 基函数集合(基组) 174
 维利定理 168
 偶极矩(共轭分子) 237
 萘 240
 假轴向群 276
 谐振子模型 393
 密堆积 514, 547, 563
 六方最 ~ 514, 517, 563
 面心立方最 ~ 514, 516
 体心立方最 ~ 514, 518
 等径球 ~ 515
 密置层 515
 硅酸盐 552 ~ 555

十二画

氯乙烯 263
 氯乙烷 270
 顺丁二烯与反丁二烯 272
 最大重叠原则 181
 量子论 10
 量子数 16, 68, 115
 主量子数 66, 68
 自旋量子数 105
 自旋磁 ~ 105
 角 ~ 64, 68
 总自旋角动量 ~ 119
 总轨道角动量 ~ 118
 总角动量 ~ 120
 原子的 ~ 122

- 磁 ~ 63, 68
 箱中粒子运动的 ~ 41~47
 锂化氢 196
 氮分子 190~192, 351
 ~ 紫外光电子能谱 465
 氯化氢
 ~ 远红外吸收光谱 390~392
 ~ 近红外吸收光谱 397~398
 ~ 势能曲线 400
 ~ 紫外光电子能谱 468
 氯丙烯 247
 ~ 阳离子 247
 遏止电压 11
 缔合性 266
 等价电子 128~131
 等价轨道 284
 等性杂化 215
 ~ 类型 217
 链式共轭分子的 HMO 行列式方程
 223~228
 剩余价(自由价) 237
 黑体辐射 10
 联属拉盖尔函数 65~7
 联属勒让德函数 65
 象转轴 263
 最低空轨道(LUMO) 295
 最高占有轨道(HOMO) 295
 晶系 499~502
 晶面 485
 ~ 指标 486
 晶体 477
 CaF₂ ~ 538
 CO₂ ~ 564
 CsCl ~ 485
 NaCl ~ 506, 536, 549
 六方ZnS ~ 537
 立方ZrS ~ 537
 石墨 ~ 489, 562
 分子 ~ 514, 562
 冰的 ~ 568
 共价键型 ~ 514, 556
 苯分子的 ~ 565
 金红石 ~ 538
 金属 ~ 514, 522
 氢键型 ~ 566~568
 离子 ~ 535~552
 ~ 半径 546
 晶体对称性定律 494
 晶体学点群 497~500
 晶体场理论 307
 晶体场稳定化能 324
 晶体场理论与分子轨道理论 357
 晶态 477
 晶胞 477, 481
 ~ 参数 484
 素 ~ 483
 复 ~ 483
 晶轴 484
 晶族 502
 晶格能 536
 斯莱脱行列式 108~110
 斯特恩-盖拉赫实验 103
 锂原子 109
 普朗克常数 10

期望值, (见平均值)

链烯烃 224

顺旋 297

蔡司盐 359

超精细结构 441

普鲁士蓝 305

十三画

群元素的乘积表 267

群 266

~的阶 268

~的类 268

~表示理论 281~295

~轨道 281~295

零点能 44

零点振动能 395

简并度 46

氢原子中的~ 69

箱中粒子的~ 46

键

σ ~键 183~186

π ~ 183~186

δ ~ 185

单电子~ 190

三电子~ 190

~级 188, 234

~的加和性 207

~的离解能 207

键合的效果 181

定域~ 207

离域~ 200~210

缺电子~ 246

多电子~ 245

离子~ 535, 569

共价~ 150~246

金属~ 530, 569

极性~ 196

氢~ 567

酰胺 246

硼烷分子 248~257

羰基络合 347

滑移面 505, 558

塞曼效应 72, 414

椭球坐标 607

十四画

碳原子

~光谱项 123, 128~130

磁化率 412

反磁~ 417

体积~ 412

质量~ 413

顺磁~ 416

摩尔~ 413

磁化强度矢量 412

磁性, 分子的 412~420

反~ 413

顺~ 413

磁矩 71

自旋~ 105, 413

轨道~ 416

诱导~ 417

磁旋比 413, 422

核的~ 422

算符 47

~化规律 48

厄米~ 145
 角动量~ 49
 角动量平方~ 49~70
 角动量z分量~ 49~70
 哈密顿~ 47
 动能~ 48, 53
 动量~ 48
 势能~ 49
 线性~ 145
 置换~ 107
 普项 121~130
 双原子分子的 404~411
 原子的~ 121~131
 基 ~ 126
 基谱支项 124
 精细结构 430~436
 蔡塞盐 359
 十五画及以上
 羰基络合物 345
 ~族 371, 375
 德布罗意假设 18
 ~波长 19
 ~关系式 19
 ~波函数 29~31
 箱中的粒子 40
 --维~ 41
 三维~ 45
 薛定谔方程 53~59
 氢分子离子~ 151~172

氢原子~ 55
 箱中粒~ 41
 多电子原子~ 93
 ~算符表达式 47
 螺旋轴 504, 508
 戴维逊-革末实验 20
 簇合物 371~378
 ~的判据 371~374
 以外文字母起头的
 索引
 EIMO 247
 Φ (φ) 方程 62
 gerade 283
 HMO 221~246
 HOMO 295
 $j-j$ 耦合 117
 LCAO-MO法 176~183
 ~三原则 176~183
 L-S耦合 117~120
 LUMO 295
 $n+0.7l$ 规则 138
 π -电子近似 220
 PPP法 247
 $R(r)$ 方程 65
 SCF法 100
 SALC 281~295
 $\sigma-\pi$ 分离 220
 $\Theta(\theta)$ 方程 64
 ungerade 283