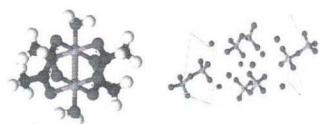
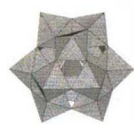


高·等·学·校·教·材

结构化学



实验教程

郭 明 胡智燕 邹建卫 左晓兵 主编

JIEGOU HUAXUE SHIYAN
JIAOCHENG



化学工业出版社

高等学校教材

结构化学实验教程

郭 明 胡智燕 邹建卫 左晓兵 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书由理论、计算工具和实验 3 部分组成。理论部分从利于学生理解的角度出发,根据多年的教学经验,介绍了基本的理论方法,为学生开展实验作铺垫。计算工具部分针对学生应用计算程序经验不足这一现象,对计算机程序使用进行介绍,除 Gaussian 程序外,还介绍了 SHELXTL 程序与结构解析和精修。实验部分涵盖物性参数、理论计算、晶体结构及构效关系等多个方面,引入近年来结构化学发展的新成就,精选了 11 个实验。本书在内容上全面深入,从基础理论到计算工具,再到具体实验,注重理论与实践相结合,形成了全面、系统的有机整体。

本书可作为高等农林院校本科应用化学专业及相关专业的结构化学实验教材,也可供理、工、农、医等高等院校的相关专业作教学参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学实验教程/郭明,胡智燕,邹建卫,左晓兵主编. —北京:
化学工业出版社,2016.3
高等学校教材
ISBN 978-7-122-25856-4

I. ①结… II. ①郭…②胡…③邹…④左… III. ①结构化学-化学实
验-教材 IV. ①O641-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 299149 号

责任编辑:李 琰 宋林青
责任校对:宋 夏

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 301 千字 2016 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00 元

版权所有 违者必究

《结构化学实验教程》编写委员会

主 编 郭 明 胡智燕 邹建卫 左晓兵

副主编 赵俊伟 刘 力 周建钟 李铭慧

编 委 (以姓氏拼音排序)

郭 明 刘 力 李铭慧 胡智燕

邹建卫 赵俊伟 周建钟 左晓兵

I 前言 I

FOREWORD I

结构化学是高等学校化学专业的一门基础课程,是在化学、物理学、材料学、分子生物学、药学和许多新的科学技术相互渗透,相互交叉的基础上形成发展起来的一门学科。本书在内容上力求全面深入,从基础理论到计算工具,再到具体实验,形成全面、系统的有机整体,注重理论与实践相结合。本书可作为高等农林院校本科应用化学专业及相关专业结构化学实验教材,也可供理、工、农、医等高等院校的相关专业作教学参考书。

结构化学是一门理论性较强的学科,学习结构化学需要一定的数理基础,需要深刻理解进行数学处理的前提条件或简化的模型以及所得结果的物理意义,需要把物理概念和数学表达式密切地结合起来,并与实验事实相联系以加深认识和理解。通过本课程,不仅让学生掌握结构化学的基本知识,而且要求学生能深刻理解“性质反映结构,结构决定性质”这一基本原理,使学生从更高水平上理解各种化学现象,培养学生的创造性思维,提高分析能力,做到学以致用。

《结构化学实验教程》由理论、计算工具和实验3部分组成。理论部分从利于学生理解的角度出发,根据多年的教学经验,介绍了基本的理论方法,为学生开展实验作铺垫。计算工具部分针对学生应用计算程序经验不足这一现象,对计算机程序使用进行介绍,除 Gaussian 程序外,还介绍了 SHELXTL 程序与结构解析和精修。实验部分涵盖物性参数、理论计算、晶体结构及构效关系等多个方面,引入近年来结构化学发展的新成就,精选了 11 个实验,包括测定配合物磁化率和氢原子光谱、研究互变异构体的稳定性和共轭分子的性质、单晶的培养和晶体结构测定解析、茶碱分子印迹聚合物的合成与应用,以及环糊精衍生物对氨基酸的手性识别等内容。加强理论与实践相结合,注重对学生创造性思维的培养和分析能力的提高。编写中力求概念准确、深入浅出、突出重点、语言简练,便于教学和阅读。

本书由郭明、胡智燕统编,郭明定稿,浙江大学邹建卫和常熟理工学院左晓兵审阅,河南大学赵俊伟参与了部分实验编写,戴朝卿对书中理论部分编写提出了宝贵的意见,娄钧翼作了部分插图,在此一并感谢。特别感谢化学工业出版社编辑认真细致和不辞劳苦的工作。

由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编者

2015 年 10 月

I 目录 I

CONTENTS

第一篇 理 论

第 1 章 结构化学预备知识	001
1.1 量子力学的基本假定	001
1.2 物理量算符的本征值和本征函数	006
1.3 分子体系的薛定谔方程	007
1.4 分子轨道法在物理模型上的三个基本近似	009
第 2 章 分子轨道法的基本方程	013
2.1 闭壳层体系的能量表达式	013
2.2 闭壳层 Roothaan 方程	017
2.3 开壳层 Roothaan 方程	019
2.4 从头计算法	021
2.5 半经验方法简介	042
2.6 晶体结构解析理论简介	043

第二篇 计算工具

第 3 章 Gaussian 使用简介	045
3.1 对软硬件的要求	045
3.2 安装	045
3.3 Gaussian 程序的结构特点	048
3.4 Gaussian 输入文件的创建和程序运行	049
第 4 章 SHELXTL 程序与结构解析精修	088
4.1 SHELXTL 软件结构	088
4.2 数据处理 XPREP	091
4.3 结构解释 XS	093
4.4 结构模型的检查和修改 XP	096
4.5 结构精修 XL	097
4.6 结构图形 XP	104
4.7 结构报告 XCIF	109
4.8 无序基团的精修	109

第三篇 实 验

实验 1 古埃磁天平法测定配合物的磁化率	113
实验 2 氢原子光谱的测定	117
实验 3 Gaussian 程序的基本操作与应用、分子结构计算的输入	120
实验 4 2-亚氨基丁烷的稳定构象及其异构化的理论研究	125
实验 5 多环芳烃类化合物定量结构-性质关系研究	139
实验 6 休克尔分子轨道方法研究共轭分子的性质	144
实验 7 计算化学方法研究苯、甲苯、硝基苯的亲电取代反应特性	146

实验 8 明矾的制备及单晶的培养	149
实验 9 醋酸铜晶体结构的测定和解析	153
实验 10 茶碱分子印迹聚合物的合成与应用	169
实验 11 环糊精衍生物对氨基酸的手性识别	172
参考文献	175

第一篇 理论

第1章

CHAPTER 1

结构化学预备知识

1.1 量子力学的基本假定

结构化学的许多知识基础是基于量子力学的理论建立的,而量子力学是在若干基本假定即“公设”的基础上建立的。依据这些基本假定,通过严格的演绎和推理,形成一个逻辑严密和完全自洽的理论体系。它的正确性为实践所证实,量子力学自20世纪初建立以来尚未发现任何微观体系的实验事实与量子力学的原理相悖,这是演绎法在科学上最成功的范例。

微观粒子具有波粒二象性。物理学中微观粒子分为两大类:光子($m_0=0$)与实物粒子($m_0>0$,如电子、质子、中子、原子等)。量子力学建立的背景是实物粒子,实物粒子与光子的特征性区别为其静止质量(m_0)不为零,但它们与光子一样具有波粒二象性:在与物质相互作用时呈粒子性;在运动、传播过程中呈波动性(服从叠加原理,可产生干涉、衍射等现象)。粒子性与波动性这一对相互对立而又统一的属性通过德布罗意关系式相联系。

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

$$\vec{p}=\hbar/\lambda \quad (1-2)$$

式中,左方的变量 E 和 $\vec{p}$ 是粒子属性;右方的变量 ν 和 λ 是波的属性(ν 为频率, λ 为波长, $\hbar$ 为Planck常数)。

实物粒子运动行为表现为波动性,不能用经典运动轨迹来描述和记录。它不服从牛顿定律,也不能套用经典波动方程,必须寻找和建立新的运动方程。新的运动方程无法依据现成的经典物理理论导出,需要以若干基本假定为出发点,通过逻辑推理建立。这些“基本假定”的地位与作用,类似于平面几何中的公理。然而,几何公理表述的内容是具体的,它们直接来源于人们的直觉与经验;量子力学的基本假定的表述则是抽象的,它们源自科学家们大胆的想象与推测,又称之为“公设”。量子力学中涉及的基本假定主要有以下五个。

假设 I: 微观体系的状态用波函数描述。

经典波(声波、机械波等)波函数的物理意义是给定时刻下空间每一点的振幅。其自变量为4个:三维空间坐标和时间。

$$\psi(\vec{r}, t) \quad \text{其中 } \vec{r}=(x, y, z)$$

由 N 个无自旋的粒子组成的微观体系,波函数包含的自变量数为 $3N+1$,即 N 个粒子的坐标和时间。

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, t), \quad \text{其中 } \vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$$

对于 N 电子体系, 因电子的自旋可有两种状态, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, 故自变量总数为 $4N+1$ 。

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N, t), \quad \text{其中 } \vec{x}_i = (x_i, y_i, z_i, m_{s_i})$$

下面是结构化学课程中碰到过的一些单粒子体系的波函数:

(1) 在无限大空间中运动的自由粒子

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}, \quad (\text{一维空间}) \\ \psi(\vec{r}, t) &= A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}, \quad (\text{三维空间}) \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为 Planck 常数。

(2) 长度为 l 的一维势箱中的粒子

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n=1, 2, \dots \quad (1-4)$$

(3) 一维谐振子

$$\psi_n(\xi) = N_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi), \quad \xi = \alpha x, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} \quad (1-5)$$

式中, $H_n(\xi)$ 为厄密多项式 (Hermite Polynomial)。

(4) 氢原子

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1-6)$$

式中, $R_{n,l}(r)$ 为联属拉盖尔 (Laguerre) 多项式, 描述电子的径向运动; $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, 描述电子的角度运动 (角度分布)。

波函数物理意义的统计解释 实物粒子体系的波函数是从与经典电磁波的类比引出的。

众所周知, 经典电磁波的波函数 ψ 具有明确的物理意义, 它代表随时间振荡的电场强度 (E) 或磁场强度 (H), 而光的强度则正比于 ψ 绝对值的平方:

$$I \propto |\psi|^2$$

但对于电子、质子等实物粒子, 描述其运动的波函数的物理意义是什么呢? 玻尔认为, 它们的波函数的物理意义与其绝对值的平方 $|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$ 相联系 (ψ^* 为 ψ 的复共轭)。

如图 1-1 所示, 对于一个状态波函数为 $\psi(\vec{r}, t)$ 的单粒子体系, 在时刻 t , 空间位置 $\vec{r}$ 附近的体积元 $d\tau$ 内找到粒子的几率为 $c |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau$, 式中, c 为比例常数。故函数

$$\rho(\vec{r}, t) = c |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1-7)$$

的物理意义为粒子在时刻 t 在 $\vec{r}$ 处出现的几率密度。因粒子在全空间出现的总几率为 1, 故要求

$$\begin{aligned} c^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau &= 1; \\ \text{故 } c &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (1-8)$$

若 ψ 满足

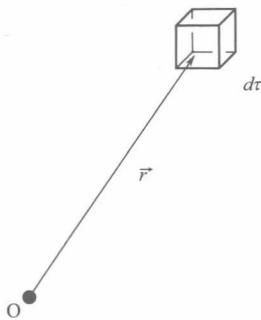


图 1-1 单粒子体系示意图

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\tau = 1, \quad \text{则 } c=1$$

称波函数为归一化。这时，几率密度为

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (1-9)$$

函数 $\rho(\vec{r}, t)$ 又称粒子在空间的几率分布。

假设 II: 微观体系的物理量用厄密算符表示。

因实物粒子具有波粒二象性，运动“轨迹”的概念不复存在，从而描述运动的物理量如动能、动量的经典定义

$$\vec{p} = m \vec{v} \quad (1-10)$$

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} \quad (1-11)$$

也不再适用，需要建立新的表达形式。量子力学的第二个基本假定认为，微观体系以及构成它们的实物粒子的物理量应表示为一种特殊的线性算符即厄密算符。

(1) 厄密算符的定义

若线性算符 $\hat{F}$ 满足

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \varphi d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{F} \psi)^* \varphi d\tau = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \hat{F} \psi d\tau \right)^* \quad (1-12)$$

则称 $\hat{F}$ 为厄密算符，或自共轭算符。

在量子力学的公式表达和推导中，状态波函数及涉及状态波函数的积分使用 Dirac (狄拉克) 符号十分简洁和方便。使用 Dirac 符号时

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi d\tau = \langle \psi | \hat{F} | \varphi \rangle \quad (1-13)$$

式中， $|\varphi\rangle$ 称为“右矢”，对应于 $\varphi(\vec{r})$ ； $\langle\psi|$ 称为“左矢”，对应于 $\psi(\vec{r})$ 。

单独的右矢代表体系的一个微观状态，左矢则表示该态的复共轭：

$$\langle\psi| = (|\psi\rangle)^*$$

左、右矢连在一起表示积分运算：

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int \psi^* \varphi d\tau$$

用 Dirac 符号，厄密算符定义式(1-12) 可改写为：

$$\langle\psi|\hat{F}|\varphi\rangle = \langle\hat{F}\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\hat{F}\psi\rangle^* = \langle\varphi|\hat{F}|\psi\rangle^* \quad (1-14)$$

根据以上定义，容易证明一阶微分算符 $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ 不是厄密算符，而 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， $i\hbar \hat{D} = i\hbar \frac{d}{dx}$ 则为厄密算符。

(2) 构建物理量算符的方法

在经典力学中，可观测的物理量 F 通常表示为两个基本物理量坐标 ($\vec{r}$) 和动量 ($\vec{p}$) 以及时间 (t) 的函数。

$$F = f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (1-15)$$

其中，

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{i}x + \vec{j}y + \vec{k}z \\ \vec{p} &= \vec{i}p_x + \vec{j}p_y + \vec{k}p_z \end{aligned}$$

在量子力学中，与可观测测量 F 相应的物理量算符 $\hat{F}$ 系采用“经典类比”的方法来建立

的，后者表示为两个基本物理量算符 $\vec{r}$ （坐标算符）和 $\vec{p}$ （动量算符）以及 t 的函数且函数的表达完全相同。

$$\begin{aligned}\hat{F} &= f(\hat{r}, \hat{p}, t) \\ \hat{r} &= \hat{i} \hat{x} + \hat{j} \hat{y} + \hat{k} \hat{z} \\ \hat{p} &= \hat{i} \hat{p}_x + \hat{j} \hat{p}_y + \hat{k} \hat{p}_z\end{aligned}\tag{1-16}$$

微观粒子的坐标和动量受“测不准关系”制约，它们不能同时有确定值。因此，坐标和动量只允许其中之一表示为经典“数值量”，另外一个必须表示为算符。何者表示为算符取决于“表象”（Representation，微观粒子体系的状态和物理量的具体表示形式）的选择。量子力学可选用两种表象：“坐标表象”和“动量表象”。处理分子的结构、化学键和化学反应问题，涉及分子中原子的确定位置及其变化，故结构化学中主要采用坐标表象。在坐标表象下，坐标算符等同于经典力学中的坐标，而动量则表示为对坐标的一阶微分算符：

$$\begin{aligned}\hat{x} &= x, \hat{y} = y, \hat{z} = z, \hat{r} = \vec{r}; \\ \hat{p}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}; \\ \hat{p} &= -i\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla\end{aligned}\tag{1-17}$$

式中， $\nabla = \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}$ ，数学上称之为梯度算符，物理学家常称 del 算符，

(∇^2 为 Laplace 算符)。在坐标表象下由 $\vec{r}$ 和 $\vec{p}$ 出发构造任意物理量算符 $\hat{F}$ 的步骤如下。

步骤 1：写出力学量 F 的经典函数表达式

$$F = f(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

步骤 2：用 $\hat{p}$ 取代表式中的 $\vec{p}$

$$\hat{F} = f(\vec{r}, \hat{p}, t)$$

可证明 $\vec{r}$ 、 $\vec{p}$ 和用上述方法构造的物理量算符均为厄密算符（证明从略）。在坐标表象下，单粒子体系的动能、势能和总能量算符如表 1-1 所示。

表 1-1 坐标表象下单粒子的动能、势能和总能量算符

经典表达	量子力学算符
动能 $T = \frac{ \vec{p} ^2}{2m} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m}$	$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p} \cdot \hat{p} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
势能 $U = U(\vec{r}, t)$	$\hat{U} = U = U(\vec{r}, t)$
总能量 $E = T + U$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t)$ ($\hat{H}$ 为 Hamilton 算符)

假设Ⅲ：算符的本征函数和本征值

若算符 $\hat{F}$ 、函数 ϕ 和常数 λ 满足

$$\hat{F}\phi = \lambda\phi \quad \text{或} \quad \hat{F}|\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle\tag{1-18}$$

则称 ϕ 为算符 $\hat{F}$ 的本征函数，属于本征值 λ 。式(1-18) 称为算符的本征值方程。

例如： e^{ax} (a 为常数) 是一阶微分算符 $\hat{D} = \frac{d}{dx}$ 的本征函数，对应于本征值 a 。

$$\hat{D}e^{ax} = \frac{d}{dx}(e^{ax}) = ae^{ax}$$

显然, a 取任何实数或复数上式均成立。可见, 给定算符的本征函数和本征值通常不止一对。算符 $\hat{F}$ 在具有多个本征函数和本征值时可将它们用通式表示为

$$\hat{F}|\phi_i\rangle = \lambda|\phi_i\rangle, \quad i=1, 2, \dots \quad (1-19)$$

$\hat{F}$ 的全部本征函数的集合 $\{|\phi_i\rangle, i=1, 2, \dots\}$ 称为该算符的本征值函数集。

假设 IV: 微观体系物理量算符的全部本征函数 $\{|\phi_i\rangle, i=1, 2, \dots\}$ 构成一个数学完备集, 从而体系的任意状态 ψ 均可表示为这些本征函数的线性组合。

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (1-20)$$

建立这一基本假定的依据是波的“叠加原理”。微观粒子具有波动性。描述其运动的波函数应当与经典波一样服从叠加原理。在学习高等数学中常用较简单的数学完备集对较复杂的函数进行展开。常用的数学完备集是幂级数和 Fourier 级数。

幂级数:

$$f(x) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k x^k$$

Fourier 级数:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx)$$

幂级数展开的例子是:

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!}, \quad (|x| < \infty)$$

$$\ln x = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(x-1)^k}{k}, \quad (0 < x \leq 2)$$

对于量子力学基本假定 IV, 必须注意的是以下几点: (1) 高等数学中的数学完备集严格证明, 但量子力学中关于物理量算符本征函数集的完备性仅仅是一种假定。实践层面这一假定是正确的, 但无法从理论上证明; (2) 本基本假定是分子轨道 (MO) 法的理论基础。分子轨道 (MO) 表示为原子轨道 (AO) 的线性组合如果是合理和正确的, 其前提是 AO 波函数构成数学完备集。

假设 V: 在全同粒子体系中任意两粒子位置的交换不改变体系的状态。

本假定又称“全同性原理”, 简要说明如下。

质量、电荷和自旋等固有性质均完全相同的微观粒子称全同粒子。例如所有的电子均为全同粒子, 所有的质子亦为全同粒子。在经典力学中, 即使两个粒子的性质完全相同, 仍然可将它们区分。它们在运动时各自有确定的轨迹: 在任一时刻均有确定的位置和速度, 从而可准确无误地区分何者为第一个粒子, 何者为第二个粒子, 如图 1-2(a) 所示。

在量子力学中微观量子的运动用波函数描述, 轨迹的概念不复存在。仅当两粒子的波函数在空间无重叠区域 [图 1-2(b) 所示] 时, 它们才是可区分的。若它们的波函数发生重叠 [图 1-2(c) 所示], 则在重叠区域内, 无法将它们区别。这时, 两粒子的位置可随意交换, 且不改变体系的状态。在原子和分子中, AO 或 MO 的波函数相互重叠, 故构成“电子云”的电子都是不可区分的。

在状态 ψ 下, 微观体系物理量 F 的测量值平均值 $\bar{F}$ 等于算符 $\hat{F}$ 的状态期望值 $\langle \hat{F} \rangle$ 。

$$\bar{F} = \langle \hat{F} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1-21)$$

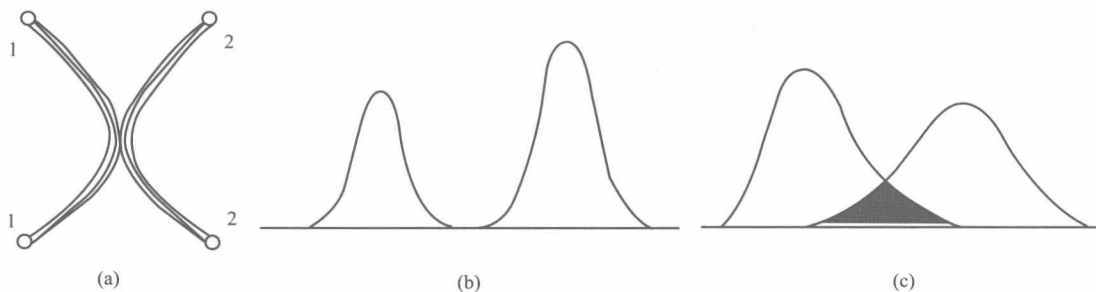


图 1-2 经典粒子的可区别性和微观粒子的不可区别性示意

(a) 两经典粒子各自有确定的轨迹 (可区别); (b) 两微观粒子的波函数在空间无重叠 (可区别); (c) 两微观粒子的波函数在空间相重叠 (不可区别)

对上式进一步作分析可得如下结论。

- ① 若 ψ 已归一化, 即 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, 则 $\overline{F} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ 。
- ② 若 ψ 是 $\hat{F}$ 的本征态, 对应于本征值 λ , 则 $\hat{F} | \psi \rangle = \lambda | \psi \rangle$ 。这时, 测量值总是确定的: $\hat{F} \equiv \lambda$ 。
- ③ 若 ψ 为非 $\hat{F}$ 本征态, 则单次测量的结果是几率分布的。无限次测量的平均值为 $\langle \hat{F} \rangle$ 。

1.2 物理量算符的本征值和本征函数

若算符 $\hat{F}$ 、函数 ϕ 以及常数 λ 满足方程 $\hat{F}\phi = \lambda\phi$, 或 $\hat{F} | \phi \rangle = \lambda | \phi \rangle$, 则称 ϕ 为算符 $\hat{F}$ 的本征函数, 对应于本征值 λ 。

由量子力学基本假设Ⅲ, 微观粒子的物理量用厄密算符表示。后者的本征值和本征函数具有不同于其他算符的特殊性质, 可用两条定理表示。

1.2.1 物理量算符的本征值

定理 1: 厄密算符的本征值为实数。

证明: 假设 $\hat{F}$ 为 Hamilton (哈密顿) 算符, 则 $\hat{F} | \phi \rangle = \lambda | \phi \rangle$

$$\langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle = \lambda \langle \phi | \phi \rangle$$

$$\langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle = \langle \hat{F} \phi | \phi \rangle = \lambda^* \langle \phi | \phi \rangle$$

$$\lambda \langle \phi | \phi \rangle = \lambda^* \langle \phi | \phi \rangle$$

即

$$(\lambda - \lambda^*) \langle \phi | \phi \rangle = 0 \quad (1-22)$$

$$\therefore \langle \phi | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^* \phi d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi|^2 d\tau > 0$$

从式(1-22)可见, $\lambda - \lambda^* = 0$, $\lambda^* = \lambda$, 故 λ 必须为实数。

物理量为可观测量, 其数值必须为实数。因此, 传统的量子力学要求物理量算符为厄密算符, 以保证其具有实数本征值, 前节讲述的构造力学量算符的方法正好能满足这一要求。从而可知物理量算符的本征值为实数。

1.2.2 物理量算符的本征函数

定理 2: 属于不同本征值的厄密算符本征函数相互正交。

证明: 假设 $\hat{F}$ 为哈密顿算符, $\hat{F} | \phi_k \rangle = \lambda_k | \phi_k \rangle$, $\hat{F} | \phi_l \rangle = \lambda_l | \phi_l \rangle$, $\lambda_k \neq \lambda_l$, 则

$$\langle \phi_k | \hat{F} | \phi_l \rangle = \langle \hat{F} \phi_k | \phi_l \rangle = \lambda_k \langle \phi_k | \phi_l \rangle$$

$$\text{而} \quad \langle \phi_k | \hat{F} | \phi_l \rangle = \langle \phi_k | \lambda_l | \phi_l \rangle = \lambda_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle$$

$$\text{即} \quad \lambda_k \langle \phi_k | \phi_l \rangle = \lambda_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle$$

$$(\lambda_k - \lambda_l) \langle \phi_k | \phi_l \rangle = 0 \quad (1-23)$$

$\lambda_k - \lambda_l \neq 0$, 则 $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = 0$, 即 ϕ_k 与 ϕ_l 相互正交。

在量子力学中有时会出现多个本征函数属于同一个本征值的情况, 称之为“简并”(例如, 氢原子轨道角量子数 $l > 0$ 的角动量本征函数就是简并的, 简并度为 $2l+1$)。这些简并的本征函数所描述的状态称为简并态。容易证明, 多个简并的本征函数任意比例的线性组合仍然是属于同一本征值的本征函数。这样的线性组合可有无限多个(但其中线性独立的只有有限个)。故简并的本征函数相互不一定正交, 但通过常规的正交化处理(如 Schmidt、Jacobi 法等)可得到维数等于简并度的一个正交的简并本征函数子集。通用的结构化学计算软件在作业执行时, 均会自动将求得的本征函数正交化。量子力学基本假设 IV 给出: 物理量的全部本征函数构成数学完备集。本定理进一步表明, 这样的完备集必定是正交的。此外, 按照惯例, 约定在量子力学计算中使用的波函数都是归一化的。从而可得推论: 物理量的全部本征函数构成正交归一的数学完备集。

一个函数集 $(\psi_i, i=1, 2, \dots)$ 的正交归一性可借助 δ_{ij} (δ_{ij} 称为 Kroneck-Delta, 克罗内克-Delta) 符号作简洁表示

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases}$$

1.3 分子体系的薛定谔方程

分子体系的总能量算符 $\hat{H}$ 及其状态波函数 ψ 必须满足 Schrödinger 方程。后者是量子力学的基本运动方程, 它相当于经典力学中的牛顿第二定律公式 $\vec{F} = m\vec{a}$ 。在结构化学计算中, 无论是采用 MO 法、VB 法, 还是 DFT 法, 核心问题都是 Schrödinger 方程的近似求解。

1.3.1 含时间薛定谔方程

若一微观粒子的总能量算符 $\hat{H}$ 及其状态波函数 ψ 包含时间变量 t , 则它们服从含时间 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (1-24)$$

$$\psi = \psi(\vec{r}, t), \hat{H} = \hat{H}(\vec{r}, t) = \hat{T} + U(\vec{r}, t)$$

哈密顿算符 $\hat{H}$ 包含动能 $\hat{T}$ 和势能 $U(\vec{r}, t)$ 两项。其中动能算符

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

对任何单粒子体系都一样, 它总是不包含时间自变量, 因此 $\hat{H}$ 是否和时间有关仅取决于势能项 U , 即容纳粒子在其中运动的势场是否随时间变化。

1.3.2 不含时间薛定谔方程

若粒子在一个不随时间变化的恒定势场中运动, 则 U 不包含时间变量

$$U = U(\vec{r}), \quad \frac{\partial U}{\partial t} = 0,$$

则
$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0, \text{ 即 } \hat{H} = \hat{H}(\vec{r})$$

因哈密顿算符与时间无关, 粒子的波函数 ψ 亦不包含时间变量, 从而粒子在空间的概率分布不随时间变化。

这时, $\hat{H}$ 和 ψ 服从“不含时间 Schrödinger 方程”, 又称“定态 Schrödinger 方程”, 其表达形式是

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-25)$$

式中, E 为体系的能量本征值; $\psi = \psi(\vec{r})$ 称为定态波函数, 它描述一个处在绝热条件下的单粒子体系的能量有确定值的状态。

在结构化学课程中学过的单粒子体系如一维势阱中的粒子、简谐振子等均服从定态 Schrödinger 方程。氢原子及类氢离子当取电子-原子核运动分离近似, 即在核坐标参照体系内讨论电子的运动时, 亦可采用单粒子定态 Schrödinger 方程, 其哈密顿算符表达式为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

式中, m_0 和 e 分别是电子静止质量和电子电荷; Z 为核电荷数 (原子序数); r 为电子与核的距离。

1.3.3 分子体系的定态薛定谔方程

处理分子的电子结构、光谱及电磁性质等问题时, 通常假定分子孤立地处于真空和绝热状态下, 此时分子内微观粒子 (原子核、电子) 间的相互作用势能, 仅与它们之间的距离有关而与时间无关。根据能量守恒原理, 分子的总能量应恒定不变, 其状态可用定态波函数描述。定态波函数服从的定态 Schrödinger 方程具有与单粒子方程相同的形式。

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

但其哈密顿算符相应地较为复杂。

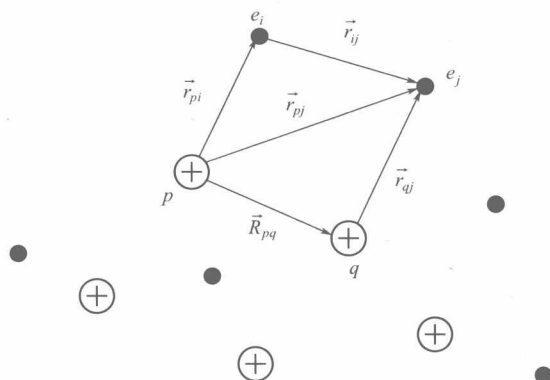


图 1-3 分子体系示意图

如图 1-3 所示, 对一个多原子分子, 哈密顿算符应包含全部原子核和全部电子的动能、势能项, 其表达通式为

$$\hat{H} = -\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p e^2}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}} \quad (1-26)$$

式中五项, 依次为所有原子核的动能、所有电子的动能、核对电子的吸引能、电子间排斥能, 以及核间的排斥能。式中, 下标 p, q 标记原子核; i, j 标记电子; m_p 为第 p 个核

的质量; m_i 为第 i 个电子的质量。

在 $\hat{H}$ 表达式中出现了两个基本物理常数:

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 其中 $h = 6.626 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{s}$ (Planck 常数), $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ (电子电荷)。

这里未将电子的质量 m_i 取为常数。因为考虑相对论效应下, m 是变量。SI 单位制的 kg、m、J、C 等计量单位若用于原子、分子体系, 其量级太大使用不方便。在量子化学中一般采用原子单位制来代替。

1.3.4 原子单位制

在原子单位制 (Atomic Units, a. u.) 中通常以三个基本物理常数作为基础计量单位:

电子静止质量: $m_0 = 1$

电子电荷: $e = 1$

Planck 常数: $h = 2\pi$, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$

基于以上约定, 可取玻尔半径 ($a_0 = 0.0529177 \text{ nm}$) 作为长度单位;

1 a. u. = 1 Hartree = $-2E_H$ (基态氢原子能量值 $E_H = 13.606 \text{ eV}$) 作为能量单位。

在 a. u. 单位制下

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 1 \text{ a. u.}; \quad E_H = -\frac{e^2}{2a_0} = -0.5 \text{ a. u.}$$

相应的能量换算关系为 1 a. u. = 1 Hartree = $-2E_H = 27.2107 \text{ eV}$ 。

采用 a. u. 单位制后, 分子总哈密顿算符简化为

$$\hat{H} = - \sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (1-27)$$

依据五个基本假定, 并以 Schrödinger 方程为基础的量子力学理论已被实践证明是普遍正确的。对于任何分子体系, 总哈密顿算符均具有如式(1-27)所示的相同的形式(包含的原子数、电子数的不同仅是引起求和限改变而已)。原则上, 只要严格求解定态 Schrödinger 方程, 得到正确的解, 则分子的电子结构及其他微观性质均可迎刃而解。然而, 求解方程在数学上遇到的巨大困难使这一目的几乎无法达到。迄今为止, 定态 Schrödinger 方程可严格求解的仍然只有 H 和 H_2^+ 两个体系, 其他原子、分子均需借助近似方法。这一特点导致了计算结构化学这一分支学科的形成和发展。下面讲述求解 Schrödinger 方程中采用的基本近似。

1.4 分子轨道法在物理模型上的三个基本近似

物理模型的简化是用物理方法处理具体问题的起点。简化的原则是合理地忽略影响体系运动性质的次要因素, 任何简化都会引入误差, 由所研究问题的精度要求来决定允许采取的简化程度。

为克服严格求解分子定态 Schrödinger 方程无法逾越的数学困难, 分子轨道法在物理模型上采用了三个基本近似: (1) 非相对论近似; (2) 核运动与电子运动分离近似 (即 Born-Oppenheimer 近似); (3) 电子近似, 即轨道近似。

1.4.1 非相对论近似

根据爱因斯坦的狭义相对论原理, 物体的质量随着其运动速度的增大而增加:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

式中, v 为光速; $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

原子、分子中的电子运动线速度 $v = 10^6 \sim 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 超铀元素的内层电子, 速度大小可达光速的三分之一。在精确计算中电子的质量不能视为常数, 但这样一来哈密顿算符中的一个分母项中将出现复杂的函数, 数学工具无法处理。非相对论近似忽略这一效应, 一律取电子的静止质量, 即令 $m = m_0$ 。从而, 哈密顿算符进一步简化为

$$\hat{H} = - \sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{p<q} \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (1-28)$$

对不同的原子, 非相对论近似所引入的能量误差 Δ 随原子序数的增加而增大, 例如 C ($Z=6$): $\Delta = 0.037\%$; Pb ($Z=82$): $\Delta = 7.1\%$ 。

能量误差主要来自原子的内层电子, 因对原子、分子的化学行为和低激发态光谱起主要贡献的是价电子, 其相对论能量误差很小, 且在计算化学键能和化学反应能时, 主要由内层电子相对论能量引起的分子总能量系统误差绝大部分可相互抵消。因此, 对于不含重金属和重元素的一般有机化合物, 非相对论近似带来的微小误差对讨论一般化学问题完全是可容忍的。但是对于第二过渡周期及其后的元素, 相对论效应通过内层电子作用的间接传递对价电子的行为将会有较严重的影响, 如没有对计算结果进一步作必要的相对论修正, 则误差将可能很大, 甚至达到不可容忍的地步。

1.4.2 核运动与电子运动分离近似

电子的质量比原子核小得多 ($m_p/m_0 \approx 10^3 \sim 10^5$), 故其运动速度比后者高若干个数量级。虽然原子本身处于热运动中, 但当核的位置发生微小变化时, 电子能迅速调整自己的运动状态使之与变化后的库仑场相适应。基于这一特性, Born 与 Oppenheimer 建议可将电子与原子核的运动分开处理, 如下所示。

① 将分子整体的平移、转动 (外运动) 和核的振动运动 (内运动) 分离出去;

② 讨论电子运动时, 将坐标系原点设定在分子质心上, 并令其随分子整体一起平移和转动;

③ 令各原子核固定在它们振动运动的某一瞬时位置上。

采用 Born-Oppenheimer 近似后, 分子的总波函数写成电子波函数和核运动波函数两部分的乘积, 其中电子波函数的自变量仅包含电子的坐标。相应地, 可定义总电子的哈密顿算符, 它只包含电子的动能和势能。

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{p,i} \frac{Z_p}{r_{pi}} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-29)$$

定义单电子哈密顿算符:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_p \frac{Z_p}{r_{pi}} \quad (1-30)$$

双电子算符:

$$\hat{g}(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-31)$$

则总电子哈密顿算符可简记为

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} \hat{g}(i,j) \quad (1-32)$$