



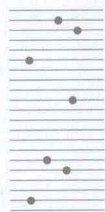
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

最弱受约束电子 理论及应用

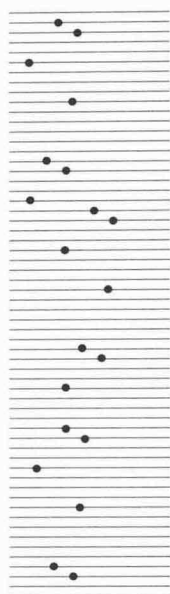
(修订版)

郑能武

著



中国科学技术大学出版社



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

最弱约束电子 理论及应用

(修订版)

郑能武



常州大学图书馆
藏书章

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

最弱受约束电子理论(WBE Theory)是作者提出并建立起来的一种新的量子理论.目前,该理论已用于原子性质的计算和指导配位聚合物的分子设计,初步展现了该理论的应用前景.

全书以最弱受约束电子理论及应用为内容,分四章叙述.第1章介绍和理论有关的量子力学基础知识,后三章围绕理论及应用展开.

本专著对物理、化学和材料科学的研究人员和大学教师有参考价值.书中新颖的学术思想也有可能引起博士生、硕士生、本科生和相关人员的兴趣.

图书在版编目(CIP)数据

最弱受约束电子理论及应用/郑能武著. —修订版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.12

ISBN 978-7-312-02559-4

I. 最… II. 郑… III. 量子化学—研究 IV. O641.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 279413 号

出版发行 中国科学技术大学出版社

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

印 刷 合肥晓星印刷有限责任公司

经 销 全国新华书店

开 本 710 mm×1000 mm 1/16

印 张 15.75

字 数 242 千

版 次 2009 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月修订版

印 次 2011 年 12 月第 2 次印刷

定 价 39.00 元



作者简介

郑能武, 男, 1939 年 11 月生. 福建省武夷山市 (原崇安县) 人. 1957 年崇安一中毕业后考入北京大学化学系, 1963 年毕业 (学制六年). 中国科学技术大学教授、博士生导师, 享受国务院政府特殊津贴. 主要从事理论无机化学和配位聚合物化学领域的研究工作. 在国际上首次提出最弱受约束电子理论. 撰写了两部专著并在国际著名杂志上发表了数十篇研究论文, 受到国内外同行的关注. 论文著作被引次数超过千次. 主讲过“高等无机化学”、“无机化学”课程. 和他人合作出版过 5 部教材和教学参考书. 出版科普著作 4 部. 曾获 1992 年度中国科学院自然科学二等奖 1 次, 王宽诚育才奖 1 次. 曾作为访问教授出访美国普渡 (Purdue) 大学. 1993—1996 年任中国科学技术大学应用化学系系主任、校学术委员会委员、校学位委员会委员. 曾任马来西亚化学杂志国际顾问委员会委员 (Malaysian J. Chem., Member of International Advisory Board)、南开大学化学系兼职教授、安徽农业大学兼职教授. 指导过的博、硕士生中有 2 人获中国科学院院长奖, 所教学生遍及海内外.

前言

郑能武

于中国科学技术大学

事物的外在是纷繁复杂的,但其内在本质则是简单的.无数科学的定理、定律、规律、原理、理论等都证明了这一点.作者在建立最弱受约束电子理论(Weakest Bound Electron Theory,缩写为WBE Theory)和撰写本专著的过程中,始终秉承这一理念,以求到达事物内在本质的境地.

作者把最弱受约束电子概念引入理论化学之中,并在波粒二象性之上建立起最弱受约束电子理论.它既满足全同粒子不可分辨性(indistinguishability)和泡利(Pauli)原理的要求,又突显了单个粒子的特性,为粒子间的近似可分离性(separability)找到了理论依据.

量子力学中精确可解的单电子体系之一——氢原子——中的电子是体系的最弱受约束电子,因此,它也应该被理论所涵盖.

把波粒二象性统一在电子结构的量子理论中,并再现原子、分子的性质和规律,是一件很难的事情,各种量子理论和方法的提出及发展都表明了这一点.最弱受约束电子理论目前还只是一个框架,毫无疑问,它不但要吸纳已有量子理论和方法中极其丰富的成果,不断发展、完善,而且将以波粒二象性为基础,使不同的理论和方法相互沟通.

作者希望最弱受约束电子理论能带来新的信息,为量子理论的发展和应用做出一些贡献.

本书主要讨论原子问题.全书共分四章.第1章简要介绍了和理论有关的量子力学基础知识;第2章是最弱受约束电子理论的基本要点的阐述;第3章讨论了最弱受约束电子理论在原子体系中的解析表达形式;第4章花费很大篇幅讨论了最弱受约束电子理论在化学、物理学领域中的应用,包括电离能、能级、跃迁、总电子能量、电负性标度、配位聚合物的分子设计等目前涉及的几个主要应用方面.所有计算都坚持理论的统一性、普遍性、简便性和准确性四项原则.

感谢研究室的学生们,他们不但给了本人共同工作的快乐,而且为理论的发展和应用做出了贡献.感谢陈耀全教授、洪啸吟教授、冯汉保教授、金祥林教授对本人的研究工作的帮助.感谢国家科学技术学术著作出版委员会给予的国家科学技术学术著作出版基金的资助.感谢中国科学技术大学出版社的同志为本书的出版付出大量心血.最后要特别感谢家人对我的关爱、支持和帮助.

由于作者水平有限,错误和不妥之处,敬请读者指正.

目次

i 前言

1	第 1 章
	最弱受约束电子理论的量子力学基础
1	1.1 波粒二象性
2	1.2 测不准原理
3	1.3 薛定谔方程
6	1.4 电子自旋和自旋轨道
9	1.5 微观全同粒子的不可分辨性
11	1.6 泡利原理和周期表
16	1.7 量子力学中的近似方法之一——变分法
20	参考文献
22	第 2 章
	最弱受约束电子理论(一)
23	2.1 最弱受约束电子概念
25	2.2 电离过程和类似奥夫保过程互为逆过程
28	2.3 最弱受约束电子的单电子哈密顿算符

28	2.3.1 最弱受约束电子的非相对论单电子哈密顿算符
32	2.3.2 电子间磁相互作用的处理
33	2.3.3 相对论哈密顿算符
35	2.4 最弱受约束电子的单电子薛定谔方程
37	2.5 最弱受约束电子理论的要点
38	参考文献

40	第3章
	最弱受约束电子理论(二)
40	3.1 势函数
43	3.2 径向方程的求解
43	3.2.1 球谐函数
45	3.2.2 广义拉盖尔函数方法
51	3.2.3 还原成氢和类氢的形式
52	3.2.4 广义拉盖尔函数的定义和性质
58	3.2.5 关于满足赫尔曼-费曼定理的证明
60	3.3 任意幂次径向坐标算符 r^k 的矩阵元和平均值
63	3.4 WBEPM 理论中散射态的精确解
64	3.5 精细结构的计算式
66	3.6 旋-轨耦合系数的计算
68	3.7 关联最弱受约束电子势模型理论和斯莱特原子轨函
72	参考文献

75	第4章
	理论的应用
75	4.1 电离能
75	4.1.1 引言
85	4.1.2 等光谱态能级系列及系列中电离能的差分定律
95	4.1.3 电离能的计算
108	4.1.4 镧系离子的 $4f^n$ 电子的逐级电离能
110	参考文献
112	4.2 能级
112	4.2.1 引言
113	4.2.2 能级计算公式
116	4.2.3 确定参数的方法
123	4.2.4 示例
149	参考文献
151	4.3 振子强度、跃迁概率和辐射寿命的计算
151	4.3.1 引言
153	4.3.2 计算原理和方法
157	4.3.3 示例
181	参考文献
183	4.4 总电子能量的计算
184	4.4.1 用电离能计算体系的总电子能量
186	4.4.2 最弱受约束电子势模型理论下基态 He 系列的变分处理
204	4.4.3 最弱受约束电子势模型理论下基态 He 系列的微扰处理
208	参考文献
209	4.5 电负性、硬软酸碱和配位聚合物的分子设计
209	4.5.1 电负性概念和标度

211	4.5.2 最弱受约束电子的核势标度
215	4.5.3 硬软酸碱概念和标度
219	4.5.4 配位聚合物的分子设计
227	参考文献

232	代表性论著
-----	-------

235	索引
-----	----

241	后记
-----	----

第 1 章

最弱受约束电子理论的量子力学基础

1.1 波粒二象性

光的干涉、衍射、偏振等现象,显示光有波动性;而黑体辐射、光电效应等现象,则显示了光的粒子性.因此,光具有波粒二象性.

在光的波粒二象性的启示下,1923 年法国物理学家德布罗意(L. V. de Broglie)提出实物粒子(指静质量 $m \neq 0$ 的粒子,如电子、原子、分子等)也具有波粒二象性的假说,并给出了有名的关系式

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.1.1)$$

该式称为德布罗意关系式,它把体现粒子性的动量 p 和体现波动性的波长 λ 关联在一起.和实物粒子相联系的波,称为德布罗意波或物质波.

德布罗意的假说随后被一系列实验(包括电子束、氦原子束、氢分子束等实验)所证实.其中最有名的是 1927 年由戴维孙(C. J. Davison)和革末(L. M. Germer)完成的电子衍射实验.

1.2 测不准原理

在宏观世界,一个物体的位置和动量是可以同时精确测定的.物体在空间沿着确定的路径(或轨迹)在运动,这样的路径或轨迹服从牛顿运动定律.人们可以通过跟踪每一个物体所取的准确的路径或轨迹来区分(或分辨)它们.但在微观世界中,由于波粒二象性,要同时测出微观粒子的位置和动量,其精确度是有一定限制的.1927年海森堡(W. Heisenberg)指出,同时精确知道一个微观粒子的坐标和动量是不可能的,其不确定程度满足关系式

$$\Delta p \Delta q \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.1)$$

这个关系式叫作微观粒子的坐标和动量的测不准关系式.式中, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克(Planck)常数; Δq 代表测量微观粒子的位置时的不确定范围; Δp 代表同时测得其动量的不确定范围.

由于微观粒子的位置和动量之间的不确定关系,微观粒子不可能像宏观物体那样有确定的运动路径或轨迹.所以,存在相互作用的同类粒子,在运动过程中是不可区分的.

类似于位置和动量的测不准关系,也存在于能量和时间之间,即

$$\Delta t \Delta E \gtrsim \frac{\hbar}{2} \quad (1.2.2)$$

该式表示,一个体系处于某种状态,若状态性质有明显改变所需的时间的不确定度为 Δt ,状态能量的不确定度则为 ΔE .

能量和时间不确定关系的一个例子,出现在原子能级中.由于激发态原子能自发地跃迁到低能态,因此,激发态原子是不稳定的.如果用 Δt 表示原子在激发态的平均寿命,根据能量和时间测不准关系,具有平均寿命

Δt 的能级,相应地会有一个自然宽度 ΔE .所以,实际原子能级都不是单一值.宽度 ΔE 越小,平均寿命就越长,能级就越稳定,也即越难发生自发跃迁.反之,亦然.实验上可以通过测量自发辐射光子的能量来测出能级宽度,从而可以推知能级的平均寿命.原子能级的稳定与否,和自发跃迁现象及激光的形成密切相关.^[10]

上面所述的种种不确定关系,在微观世界是一个普遍的规律,因此,总称为测不准原理^[10].

测不准原理源于波粒二象性,在量子力学中,由于测不准原理,相互作用的同一类粒子在运动过程中是不可区分的.

1.3 薛定谔方程

1926年薛定谔(E. Schrödinger)提出了著名的波动方程(后人称此方程为薛定谔方程),它揭示了微观粒子运动的基本规律,是量子力学的基本方程.薛定谔方程描述的体系是概率(或粒子数)守恒的且粒子运动的速度远比光速小的体系.概率(或粒子数)守恒意味着不存在粒子的产生和湮灭.在原子核衰变及核反应的高能领域中,存在粒子的产生和湮灭,而在大多数原子、分子问题中没有粒子的产生和湮灭现象.因原子、分子问题中粒子运动的速度远比光速小,所以该方程中用了非相对论性的能量(E)和动量(p)关系.对于自由粒子,用了

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

对于势场 V 中的粒子,用了

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

的关系.因此,薛定谔方程是非相对论性的.

薛定谔方程有含时间的薛定谔方程和不含时间的薛定谔方程.

含时间的薛定谔方程的通常表达形式是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (1.3.1)$$

式中, $\Psi(r, t)$ 不但和坐标有关, 而且和时间有关.

当上述含时间的薛定谔方程中, 势场 $V = V(r)$, 即势场只和坐标有关而和时间无关时, 体系的能量具有确定值. 能量具有确定值的态称为定态 (stationary state), 通常所说的定态薛定谔方程就是指这种情况, 其方程具有如下一般形式:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r, t) \quad (1.3.2)$$

(1.3.2) 式中的 $\Psi(r, t)$ 称为定态波函数, 体系在定态下有一系列重要的特征. 包括粒子的空间概率密度、力学量的平均值等都不随时间改变.

定态薛定谔方程, 即 (1.3.2) 式, 可以通过分离变量的方法, 即令 $\Psi(r, t) = \psi(r)f(t)$ 的办法求解. 其特解为

$$\Psi(r, t) = \psi(r)f(t) = \psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (1.3.3)$$

其中, $\psi(r)$ 是满足下列方程的解

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3.4)$$

$\psi(r)$ 与时间无关, 因此 (1.3.4) 式是不含时间的薛定谔方程 (time-independent Schrödinger equation).

因 (1.3.4) 式所描述的体系也是 $V = V(r)$, 它具有 $V = V(r)$ 体系的特征, 所以往往也将 (1.3.4) 式称为定态薛定谔方程. $\psi(r)$ 也称为定态波函数. [1,2,9,18]

由 (1.3.4) 式, 令

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1.3.5)$$

则可得到不含时间的薛定谔方程的算符表达形式:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3.6)$$

式中的 $\hat{H}$ 称为哈密顿(Hamilton)算符,它是体系的能量算符. E 是体系的能量本征值,而相应的波函数 $\psi(r)$ 是能量本征函数.因此,不含时间的薛定谔方程(1.3.6)或(1.3.4),实际上是体系的能量本征方程.

从数学上说,对于任何 E 值,(1.3.4)式或(1.3.6)式都有解,但是,所得的解,未必能满足物理上的要求.能满足物理要求的解(即波函数)必须在其全部变量的变化区域内,具有单值性、有界性和连续性.

在人们面对的和原子、分子有关的大多数物理、化学问题中,势场 V 只和坐标有关,势场及波函数都不随时间变化.它们都可以用(1.3.4)式来处理.因此,不含时间的薛定谔方程是很重要的.

如何写出一定表象下(1.3.6)式的哈密顿算符和相应的薛定谔方程的具体表述形式?对于 N 电子原子和固定核构型的 N 个电子、 X 个核的分子,在坐标表象和玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似下,电子的非相对论哈密顿算符(原子单位)为

$$\hat{H}(1,2,\dots,N) = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 \right) - \sum_A \sum_{\mu} Z_A r_{A\mu}^{-1} + \sum_{\mu < \nu}^N \sum_{\mu\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.3.7)$$

上式中,若 $X=1$,则(1.3.7)式代表 N 电子原子的哈密顿算符;若 $X>1$,则(1.3.7)式代表固定核构型下 N 个电子、 X 个核的分子体系中电子的哈密顿算符.

与此算符相对应的不含时间的薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi(1,2,\dots,N) = E\psi(1,2,\dots,N) \quad (1.3.8)$$

方程(1.3.8)的解 $\psi(1,2,\dots,N)$ 描述了电子在原子中或固定核场的分子中的运动状态, E 是体系中电子的总能量.

因为(1.3.8)式[或(1.3.4)式,(1.3.6)式]是体系的能量本征方程,所以(1.3.7)式也可写成如下形式:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1.3.9)$$

$\hat{T}$ 是电子的动能算符,

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 \quad (1.3.10)$$

$\hat{V}$ 是势能算符,

$$\hat{V} = \sum_A^X \sum_{\mu}^N \left(-Z_A r_{A\mu}^{-1} \right) + \sum_{\mu < \nu}^N \sum_{\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (1.3.11)$$

(1.3.11)式右边的第一项代表电子-核的吸引能.第二项代表电子-电子的排斥能.

对于原子体系而言,(1.3.8)式中的 E 就是体系的能量.而对于固定核构型的分子而言, E 代表在玻恩-奥本海默近似下电子的能量.体系的能量 W ,除了 E 之外,还应加上核-核的排斥能,即

$$W = E + \sum_{A < B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad (1.3.12)$$

当核构型发生变化时, W 也将随之变化. W 随核构型变化而变化的问题,是势能面研究中关心的课题.

1.4 电子自旋和自旋轨道^[2,6-8]

为了解释当时原子光谱中出现的现象,如碱金属原子光谱能级的双线结构、塞曼(Zeeman)效应、斯特恩-盖拉赫(Stern-Gerlach)实验等,1925年乌仑贝克(G. E. Uhlenbeck)和古德斯密特(S. Goudsmit)提出了电子具有自旋的假说.

电子的自旋运动和电子的轨道运动不同.

电子的自旋角动量是 $\hbar/2$,而轨道角动量是 $\hbar$ 的整数倍;电子自旋的(自旋磁矩/自旋角动量) = e/mc ,而电子轨道的(轨道磁矩/轨道角动量) = $e/2mc$.两者相差一倍.或者说,朗德(Landè)因子或 g 因子(回转磁

比值)对于自旋是 $|g_s| = 2$, 对于轨道是 $|g_l| = 1$. 碱金属原子光谱能级的双线结构、塞曼效应等正是由电子自旋这两个不同于轨道运动的特点造成的.

单个电子的自旋角动量用向量算符 s 表示, 其分量分别为 s_x, s_y, s_z . 自旋平方角动量 s^2 和分量 s_x, s_y, s_z 均对易, 即

$$[s^2, s_x] = 0 \quad (1.4.1)$$

$$[s^2, s_y] = 0 \quad (1.4.2)$$

$$[s^2, s_z] = 0 \quad (1.4.3)$$

s^2 的本征值和 s_z (s 沿 z 轴的分量) 的本征值分别是

$$s(s+1)\hbar^2, \quad s = \frac{1}{2} \quad (1.4.4)$$

和

$$m_s \hbar, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.4.5)$$

和 s^2, s_z 相对应的本征态, 即自旋函数, 只有两个, 用 α 和 β 表示. 按通常的说法 α 和 β 是自旋磁量子数 m_s 的函数, 即

$$\alpha = \alpha(m_s), \quad m_s = +\frac{1}{2} \quad (1.4.6)$$

$$\beta = \beta(m_s), \quad m_s = -\frac{1}{2} \quad (1.4.7)$$

α 态叫作向上自旋态 (spin-up state), β 态叫向下自旋态 (spin-down state), 并用符号 $\uparrow$ (α 态) 和 $\downarrow$ (β 态) 表示.

量子力学要求本征函数是归一化的, 同时, α 和 β 是厄米 (Hermite) 算符 s_z 的不同本征值的两个本征态, α 和 β 相互正交. 所以, 两个自旋态是正交归一的, 即

$$\sum_{m_s = -1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 = 1 \quad (1.4.8)$$