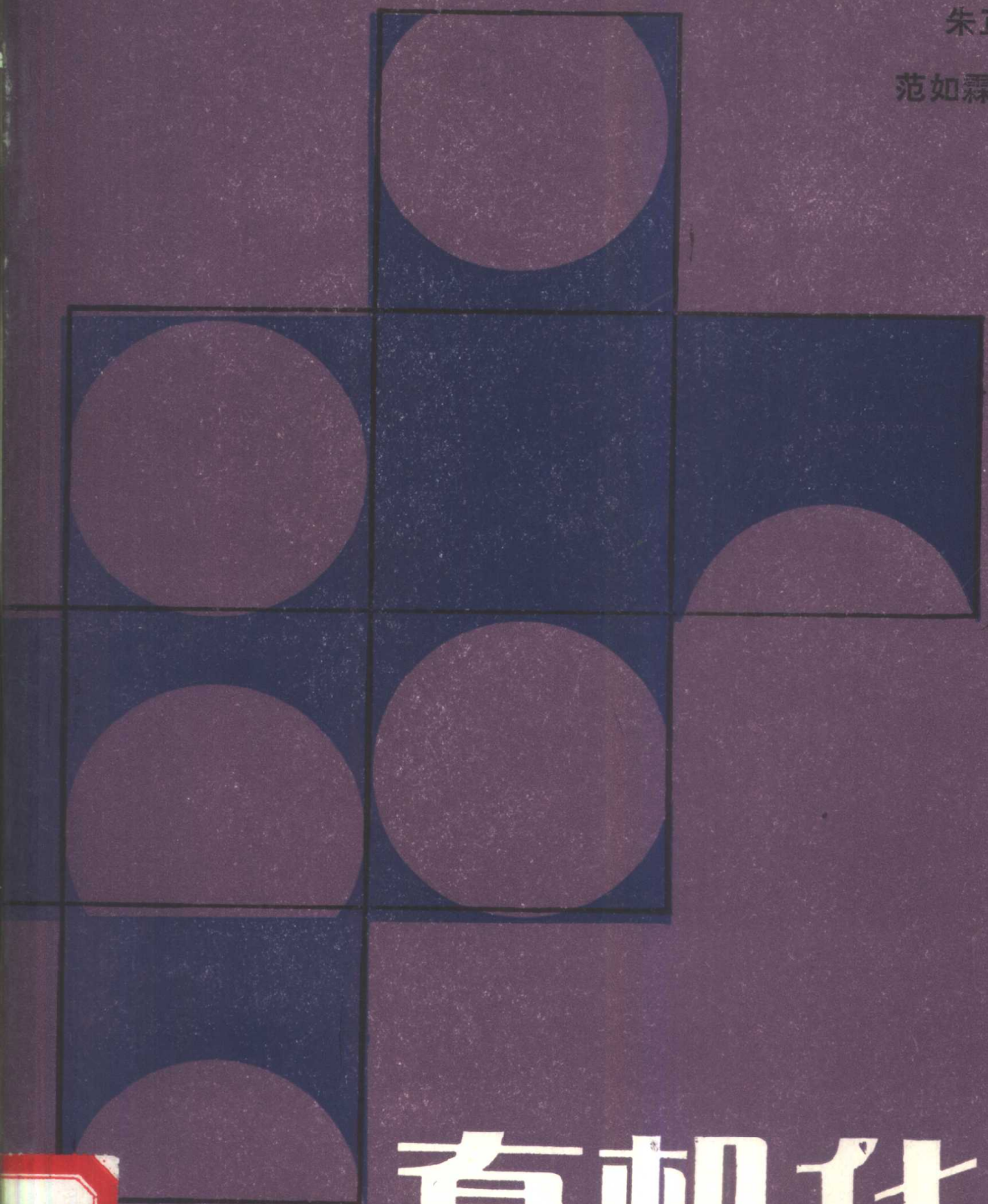


高等学校教学参考书

朱正华 陈孔常

范如霖 陈喆流 编



有机化学 理论基础

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学理论基础

朱正华 陈孔常 范如霖 陈詒流 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学理论基础

朱正华 陈孔常 范如霖 陈茹流 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印刷

(北京百万庄大街8号)

开本787×1092 1/16 印张15 字数344 000

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数0 001-2 985

ISBN 7-04-002041-6/O·734

定价 3.95元

前 言

近二、三十年来, 有机化学的发展非常迅速, 需要更深入和广泛的理论基础。切实掌握有机化学的理论基础, 包括化学键(共价键)的本质、结构理论、反应动力学及反应机理等方面的知识, 对学习有机化学是有很大帮助的。

本书最初是为各化工专业的研究生加强有机化学理论基础而编写的教材, 在教学中已应用多年。考虑到化工类各专业研究生原来在量子力学、物质结构等方面的基础知识较少, 所以在本书第一章共价键的本质中也介绍了一些原属于初等量子力学方面的内容。本书着重讲授 Hückel 分子轨道、微扰分子轨道及 PPP-SCF 分子轨道理论及其应用, 对价键理论在有机结构理论中的应用也进行了一定的阐述。因篇幅所限, 在第三章反应动力学及机理中, 仅选择了有机结构理论及动力学方面已经取得定量研究结果的有关内容, 而对涉及反应机理的其他内容, 例如立体化学和游离基等则均未列入。每一节后面列有参考文献, 供学习时参考。

本书可作为化工系各专业研究生的教材, 也可供青年教师备课参考, 也可作为本科生课外的深入阅读材料。

本书承夏炎教授、潘道皐教授及徐寿昌教授审阅并指正, 作者表示衷心的感谢!

限于编者水平, 本书中存在的缺点及错误在所难免, 敬希读者批评指正。

编 者

1985 年 3 月

目 录

第一章 共价键的本质1	第三章 反应动力学及反应机理 137
第一节 原子轨道.....1	第一节 反应动力学基础..... 137
1-1 Schrödinger 方程..... 1	1-1 反应动力学的数学基础..... 137
1-2 氢原子中电子的运动状态..... 4	1-2 碰撞理论与过渡状态理论..... 140
第二节 共价键的价键法理论.....16	1-3 溶液中的化学反应..... 145
2-1 氢分子的 Heitler-London 理论.....16	第二节 线性自由能关系——取代基的性质对反应速度与平衡的影响..... 156
2-2 原子轨道的杂化.....23	2-1 Hammett 方程式..... 156
第三节 共价键的分子轨道理论.....31	2-2 Taft 方程式..... 161
3-1 氢分子离子 H_2^+ 的 Hund-Mulliken 分子轨道理论.....31	第三节 亲电芳香族取代反应..... 163
3-2 氢分子的 Hund-Mulliken 分子轨道理论.....34	3-1 亲电芳香族取代反应机理..... 163
3-3 分子轨道理论与价键法理论的初步比较.....38	3-2 活泼性关系的定量处理..... 170
3-4 分子轨道理论中的成键原则.....39	3-3 分子轨道计算的应用..... 173
3-5 定域分子轨道与非定域分子轨道.....44	第四节 重氮盐及偶合反应..... 179
第二章 有机分子的结构理论47	4-1 重氮-偶合反应动力学.....179
第一节 有机分子的分子轨道理论.....47	4-2 重氮-偶合反应的活化中间物.....182
1-1 Hückel 分子轨道理论(HMO).....47	4-3 重氮-偶合反应中的盐效应.....184
1-2 微扰分子轨道理论(PMO).....60	4-4 重氮盐亲电活性的定量处理.....185
1-3 HMO 理论对分子性质的描述方法.....70	第五节 亲核芳香族取代反应..... 186
1-4 Pariser-Parr-Pople(PPP)自洽场分子轨道理论.....76	5-1 亲核芳香族取代反应动力学..... 186
第二节 有机分子的价键法理论.....80	5-2 亲核芳香族取代反应机理..... 187
2-1 Heitler-London 价键法理论的 Slater-Pauling 推广.....80	5-3 Meisenheimer 复合物(MC)..... 191
2-2 价键法理论在有机化学中的应用.....95	第六节 饱和碳原子上的亲核取代反应..... 192
2-3 价键法理论对分子性质的描述方法.....98	6-1 亲核取代反应机理..... 192
2-4 价键法理论和分子轨道理论的关系..... 101	6-2 亲核取代反应的活泼性..... 201
第三节 络合物理论.....104	6-3 亲核性的定量计算..... 208
3-1 络合物的价键法理论..... 104	第七节 周环反应..... 212
3-2 晶体场理论(CFT)..... 106	7-1 引论..... 212
3-3 络合物的分子轨道理论..... 111	7-2 电环合反应..... 213
3-4 反配位键及络合催化..... 114	7-3 环加成反应..... 222
第四节 结构理论的几种应用..... 117	7-4 σ 键迁移反应..... 231
4-1 芳香性..... 117	
4-2 有机分子的发色..... 123	

第一章 共价键的本质

第一节 原子轨道

1-1 Schrödinger 方程

Schrödinger 方程是研究微观粒子(分子、原子、原子核、基本粒子等)的运动方程,它研究的出发点,不是从其他理论引证推导而得的。目前,量子力学已是化学领域中的基础理论之一。随着量子力学的发展,人们对物质的微观结构的认识日益深入。在化学键本质、有机分子结构、有机反应理论等方面量子力学都得到广泛的应用。

1. Schrödinger 方程的来源

(1) 从 de Broglie 关系式建立 光具有波粒二象性。1924 年 de Broglie 提出微观粒子也具有波粒二象性,一个微观粒子常和一个物质波联系。物质波和最简单的波运动(例如驻波)相似。de Broglie 假说的正确性,在 1927 年已为 Davisson 及 Germer 所作的电子衍射实验所证实。

设 ω 为某一点 (x, t) 的振幅, u 为波速, 则

$$\frac{\partial^2 \omega(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \omega(x, t)}{\partial t^2} \quad (1-1-1)$$

上式称为驻波方程。

若令

$$\omega(x, t) = f(x)g(t)$$

并已知

$$g(t) = A \sin 2\pi \nu t$$

式中: A 代表最大振幅; ν 代表驻波的振动频率。则

$$\omega(x, t) = A \sin 2\pi \nu t f(x)$$

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} = A \sin 2\pi \nu t \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = g(t) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

因

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = 2\pi \nu A \cos 2\pi \nu t f(x)$$

所以

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial t^2} = -f(x) 4\pi^2 \nu^2 A \sin 2\pi \nu t = -4\pi^2 \nu^2 f(x) g(t)$$

代入(1-1-1)式可得

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} f(x) \quad (1-1-2)$$

因 $u = \lambda \nu$, 代入(1-1-2)式得

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \quad (1-1-3)$$

若该驻波在空间传递,则振幅 $f(x)$ 应改为 $\psi(x, y, z)$, 同时(1-1-3)式变为:

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi(x, y, z)$$

或

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (1-1-4)$$

de Broglie 将实物的波动性和粒子性联系起来,预言实物粒子的物质波波长 λ 为:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

式中: p 代表物质的动量; h 代表 Planck 常数。此式常称为 de Broglie 关系式。

若令 $V(x, y, z)$ 为物质粒子的势能, T 为粒子动能, E 为粒子总能量。它们之间的关系如下:

$$E = T + V$$

$$T = E - V = \frac{1}{2}mv^2$$

因 $p = mv$, 所以

$$E - V = \frac{p^2}{2m} \quad \frac{1}{\lambda^2} = \frac{p^2}{h^2} = \frac{2}{h^2} (E - V)$$

代入(1-1-4)式:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m(E-V)}{h^2} \psi = 0 \quad (1-1-5)$$

令

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

式中 ∇^2 称为 Laplace 算符。则(1-1-5)式变为:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1-6)$$

上式即为微观粒子的波动方程,也称 Shrödinger 方程。

(2) 用算符导出 根据经典力学,一个相互作用的粒子系,能量 E 是动能贡献 T 及势能函数 V 之和。描述粒子波动性的独特方法是将经典动能 T 和势能函数 V 代之以线性算符 $\hat{T}$ 和 $\hat{V}$, 同时建立如下的波动方程:

$$[\hat{T} + \hat{V}] \psi = E \psi \quad (1-1-7)$$

(1-1-7)式的解是波函数 ψ , ψ 应描述运动在势能算符所确定的力场中全部粒子的空间运动。

在经典力学中,每个可以观测的物理量,例如位置、动能、能量等,均可用一个对应的线性 Hermite 算符表征,见表 1-1-1。

已知

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

所以

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2$$

代入(1-1-7)式:

表 1-1-1 经典物理量与算符对应关系

	位 置	动 量
经典物理量	q	p
算 符	q	$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$ $p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ $p_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$ $p_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = E\psi$$

即
$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1-1-8)$$

能量的算符常用 Hamiltonian 算符 $\hat{H}$ 代表:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

故(1-1-7)式可写为:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-1-9)$$

从(1-1-9)式可知, Hamiltonian 算符作用于波函数上等于其能量乘上该波函数。

微观粒子运动的稳定状态, 即微观粒子在空间出现不随时间而改变的状态。(1-1-9)式中的 ψ 即为稳定状态的波函数。

应用 Schrödinger 方程来研究微观粒子运动时, 根据具体情况, 写出方程式中势能函数, 然后求解方程, 就可求得具体的波函数 ψ 与能量的可能值 E 。

2 本征值(eigenvalue)与本征函数(eigenfunction)

从驻波方程

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) = 0$$

可知, 只有当波长 λ 具有某些定值时上式才能有满足边界条件的合理解, 此时振幅才有意义, 这些具有定值的波长 λ 称为本征值。当 λ 为某本征值时, $f(x)$ 称为驻波方程的本征函数, 简称波函数(wave function)。

从驻波方程可知, $f(x)$ 必须为单值的、有限的, 在弦固定的两端 $f(x)$ 为零。

同样, 从波动方程(1-1-9)式可知, 只有当 E 具有某定值(本征值)时 ψ 才有意义。此时 ψ 称为本征函数或波函数。 ψ 必须为单值的、有限的、连续的, 当体系处于能量算符本征函数所描述的状态时, 体系的能量有确定的数值, 这个数值就是与这个本征函数相应的能量算符的本征值。

在光的电磁学说中, $f^2(x)$ 应和光的强度成正比, 应和在 x 处光子存在的几率成正比。同样, 在量子力学中, ψ^2 应和在 (x, y, z) 点找到某一粒子系统的几率成正比。所谓某一粒子系统, 即精确

知道 E 、 p 值的系统。从测不准原理可知,同时测定该系统的位置及能量是不可能的。若能量已知,则只能测定该系统在此位置的几率。故 $\psi^2 d\tau$ 或 $\psi\psi^* d\tau$ 等于在 $d\tau$ 处该粒子系统存在的几率。这就是 Born 对波函数的统计解释。

因为粒子存在于空间中,粒子在整个空间出现的几率等于 1, 所以

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = 1 \quad \text{或} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* d\tau = 1$$

凡能满足上式的条件,称为归一化的(normalized)。

若 ψ_i 及 ψ_j 为波动方程的解,并且为归一化的,同时

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0$$

则 ψ_i 及 ψ_j 称为相互正交的(mutual orthogonal)。归一化、相互正交的波函数具有一个特殊的性质,即能扩展为同一变数的其他正交函数系列。

若 $\psi_1 \cdots \psi_i$ 为相互正交的波函数,且为某一波动方程的解,即 $\psi_1 \cdots \psi_i$ 是某体系的可能状态,则它们的线性迭加:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots + c_i \psi_i \quad (1-1-10)$$

仍为某一波动方程的解,也是这个体系的一个可能状态,这就是量子力学中的状态迭加原理。(1-1-10) 式中 $c_1 \cdots c_i$ 为系数。当粒子处在状态 ψ_1 和状态 ψ_2 的线性迭加态 ψ 时,则粒子既处在状态 ψ_1 中,又处在状态 ψ_2 中。

$$\begin{aligned} \psi &= c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots + c_i \psi_i \\ \psi^* &= c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \cdots + c_i^* \psi_i^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \int \psi \psi^* d\tau &= \int (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \cdots + c_i \psi_i) (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \cdots + c_i^* \psi_i^*) d\tau \\ &= c_1 c_1^* \int \psi_1 \psi_1^* d\tau + c_2 c_2^* \int \psi_2 \psi_2^* d\tau + \cdots + c_i c_i^* \int \psi_i \psi_i^* d\tau \\ &\quad + c_1 c_2^* \int \psi_1 \psi_2^* d\tau + \cdots + c_1 c_i^* \int \psi_1 \psi_i^* d\tau \end{aligned}$$

$$\text{因} \quad \int \psi_1 \psi_1^* d\tau = 1, \quad \int \psi_2 \psi_2^* d\tau = 1, \quad \cdots \quad \int \psi_i \psi_i^* d\tau = 1$$

$$\int \psi_1 \psi_2^* d\tau = 0, \quad \cdots \quad \int \psi_1 \psi_i^* d\tau = 0$$

$$\text{所以} \quad \int \psi \psi^* d\tau = c_1 c_1^* + c_2 c_2^* + \cdots + c_i c_i^* = 1$$

可写成

$$\sum_{i=1}^n c_i c_i^* = 1$$

1-2 氢原子中电子的运动状态

氢原子中电子的各种运动状态,简称为氢原子的态,亦即为氢原子中电子的各种定态波函

数。这些波函数就是氢原子 Schrödinger 方程的各种解。

1. Schrödinger 方程的解

以氢原子的核为原点,核外电子到核的距离为 r ,则氢原子的 Schrödinger 方程为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{\epsilon^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-1-11)$$

其中

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

μ 代表折合质量(即约化质量); m_1 代表质子质量; m_2 代表电子质量; ϵ 代表电子电荷。

改写成球极坐标,因为

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

可以证明:

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

代入(1-1-11)式得

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + \left(E - \frac{\epsilon^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-1-12)$$

试令

$$\psi = R(r)Y(\theta)Z(\phi) = RYZ$$

即 ψ 可以表示为三个函数 $R(r)$ 、 $Y(\theta)$ 、 $Z(\phi)$ 的乘积,其中 $R(r)$ 仅是 r 的函数, $Y(\theta)$ 仅是 θ 的函数, $Z(\phi)$ 仅是 ϕ 的函数,代入(1-1-12)式得

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} \left[YZ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{RZ}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{RY}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Z}{\partial \phi^2} \right] + \left(E - \frac{\epsilon^2}{r} \right) RYZ = 0$$

每项乘 $\frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2 \theta}{h^2 RYZ}$ 可得

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Y} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2 \sin^2 \theta}{h^2} [E - V(r)] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \phi^2} \quad (1-1-13)$$

(1-1-13)式右边仅为变量 ϕ 的函数,左边为变量 θ 及 r 的函数,要使等式成立,两边必须等于同一常数。

$$\text{令} \quad -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \phi^2} = m^2 \quad \text{或} \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\phi^2} + m^2 = 0 \quad (1-1-14)$$

(1-1-14)式称 Z 方程式。

将(1-1-14)式代入(1-1-13)式得

$$\begin{aligned} & \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Y} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - m^2 + r^2 \sin^2 \theta \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V(r)] = 0 \\ & \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} [E - V(r)] = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (1-1-15)$$

(1-1-15)式左边是变量 r 的函数,右边是与 r 变量无关的变量 θ 的函数,要使等式成立,两边必须等于同一常数,令这常数为 β 。

(1-1-15)式左边变成

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} [E - V(r)] = \beta$$

或
$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \beta + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} [E - V(r)] = 0$$

两边乘以 $\frac{R}{r^2}$ 可得

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V(r)] R = 0 \quad (1-1-16)$$

(1-1-16) 式称为 R 方程式。

(1-1-15) 式右边变成

$$\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) = \beta$$

或
$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \left(\beta - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) Y = 0 \quad (1-1-17)$$

(1-1-17) 式称为 Y 方程式。

Z 方程的解：氢原子波动方程的 Z 方程部分为：

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\phi^2} + m^2 = 0$$

这是一个常系数线性方程，它的解为：

$$Z_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1-1-18)$$

(1-1-18) 式中 $i = \sqrt{-1}$ ； $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

几个 $Z_m(\phi)$ 如表 1-1-2 所示。

表 1-1-2 氢原子波函数 $Z_m(\phi)$

	$Z_m(\phi)$
$m = 0$	$Z_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
$m = +1$	$Z_{+1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$
$m = -1$	$Z_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$

Y 方程的解：氢原子波动方程的极角部分为：

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dY}{d\theta} \right) + \left(\beta - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) Y = 0 \quad (1-1-19)$$

其中 β 为待定常数。

令 $x = \cos \theta$, $\sqrt{1-x^2} = \sin \theta$, $Y(\theta) = y(x)$, 则

$$\frac{dY}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{dY}{dx} = -\sin \theta \frac{dY}{dx}$$

于是

$$\frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$$

$$\sin\theta \frac{dY}{d\theta} = -\sin^2\theta \frac{dY}{dx} = -(1-x^2) \frac{dY}{dx}$$

代入(1-1-19)式:

$$\frac{1}{\sin\theta} \sin\theta \frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dY}{dx} \right] + \left(\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right) Y = 0$$

化简:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dY}{dx} \right] + \left(\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right) Y = 0 \quad (1-1-20)$$

其中 $-1 \leq x \leq 1, 0 \leq \theta \leq \pi$ 。

(1-1-20)式为 Legendre 微分方程。Legendre 方程的解为 m 阶 l 次连带 Legendre 函数 $P_l^{(m)}$ 。 l 值与待定系数 β 的关系为:

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

m 阶 l 次连带 Legendre 函数通常可用下式表示:

$$y(x) = P_l^{(m)}(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$$

其中 $P_l(x)$ 是 x 的一个 l 次多项式, 称为 Legendre 多项式。 m 的绝对值不能超过 l , 因此对于一定的 l 值, m 只限于取下列 $2l+1$ 个值。

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$l(l+1)$ 值与电子在原子中运动的轨道角动量(量子化)密切相关, m 值则与原子的磁矩(取向量子化)密切相关, l 称为角量子数, m 称为磁量子数。

m 阶 l 次连带 Legendre 函数也可用下式表示:

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

最后可得

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

几个 m 阶 l 次连带 Legendre 函数见表 1-1-3 所示。

R 方程的解: 氢原子波动方程的径向部分为:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - V(r)] R = 0 \quad (1-1-21)$$

将 $\beta = l(l+1)$ 代入(1-1-21)式得

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - V(r)] \right\} R = 0$$

展开后即得

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - V(r)] \right\} R = 0 \quad (1-1-22)$$

在氢原子及类氢离子中,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1-1-23)$$

表 1-1-3 归一化连带 Legendre 多项式 $Y_{l,m}(\theta)$

$l=0$	$m=0$	$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$
$l=1$	$m=0$	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$
$l=1$	$m=\pm 1$	$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}} \sin \theta$
$l=2$	$m=0$	$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$l=2$	$m=\pm 1$	$Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta$
$l=2$	$m=\pm 2$	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \theta$
$l=3$	$m=0$	$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$
$l=3$	$m=\pm 1$	$Y_{3,\pm 1} = \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta$
$l=3$	$m=\pm 2$	$Y_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$
$l=3$	$m=\pm 3$	$Y_{3,\pm 3} = \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \theta$

(1-1-23) 式中 Z 为核所带正电荷数。

将(1-1-23)式代入(1-1-22)式得

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{8\pi^2 \mu E}{h^2} + \frac{8\pi^2 \mu Z e^2}{h^2 r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1-1-24)$$

令

$$n^2 = -\frac{2\pi^2 \mu e^4 Z^2}{h^2 E}$$

$$x = \frac{2Z}{na_0} r = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}$$

a_0 为 Bohr 半径。

将 n^2 及 x 代入(1-1-24)式, 且 $R(r)$ 用 $X(x)$ 代替得

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dX}{dx} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] X = 0 \quad (1-1-25)$$

当 x 接近无限大时, (1-1-25) 式变为渐近方程式

$$\frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{1}{4} X = 0$$

其解为

$$X(x) = e^{\pm \frac{x}{2}}$$

满意的解为

$$X(x) = e^{-\frac{x}{2}}$$

故原微分方程的一个可能解为

$$X(x) = e^{-\frac{x}{2}} F(x)$$

经各种考虑,发现 $F(x)$ 应由两部分组成: $F(x) = x^l G(x)$

故
$$X(x) = e^{-\frac{x}{2}} x^l G(x) \quad (1-1-26)$$

将(1-1-26)式求导后代入(1-1-25)式得

$$x \frac{d^2 G}{dx^2} + [(2l+1) + 1 - x] \frac{dG}{dx} + (n-l-1)G = 0 \quad (1-1-27)$$

(1-1-27)式的解和连属 Laguerre 多项式 $L_k^p(x)$ 相同。多项式中 $p=2l+1, k=n+l$ 。

综合以上结果,氢原子波函数的径向部分为

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} e^{-\frac{x}{2}} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) \quad (1-1-28)$$

(1-1-28)式中 $N_{n,l}$ 为归一化常数,根据 $R_{n,l}(r)$ 的归一化条件,

$$\int_0^\infty [R_{n,l}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (1-1-29)$$

求出

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

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

连属 Laguerre 多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ 为

$$L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} \left[e^x \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} (e^{-x} x^{n+l}) \right]$$

几个氢原子及类氢离子径向波函数见表 1-1-4 所示。

表 1-1-4 氢原子及类氢离子的归一化径向波函数 $R(r) \left(x = \frac{Z}{a_0} r \quad n \geq l+1 \right)$

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

2. 氢原子及类氢离子波函数的电子云图象

氢原子及类氢离子完全的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 为:

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta) Z_m(\phi)$$

$$0 \leq l < n, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

n 为主量子数, 决定轨道的能量; l 为角量子数; m 为磁量子数。 l 值为 0、1、2、3 等的轨道, 分别称为 s 、 p 、 d 、 f 轨道。 $n=1, l=0$ 的轨道称为 $1s$ 轨道, $n=3, l=1$ 的轨道称为 $3p$ 轨道, 以此类推。每一个 p 轨道中有三个不同的 m 值, 0 及 ± 1 。

几个氢原子及类氢离子完全的波函数 $\psi_{n,l,m}$ 见表 1-1-5 所示。

表 1-1-5 归一化的类氢波函数($x = \frac{Z}{a_0}r$)

$n=1$	$l=0$	$m=0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-x}$
$n=2$	$l=0$	$m=0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2-x) e^{-\frac{x}{2}}$
$n=2$	$l=1$	$m=0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x e^{-\frac{x}{2}} \cos\theta$
$n=2$	$l=1$	$m=\pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x e^{-\frac{x}{2}} \sin\theta \cos\phi$ $\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x e^{-\frac{x}{2}} \sin\theta \sin\phi$
$n=3$	$l=0$	$m=0$	$\psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27-18x+2x^2) e^{-\frac{x}{3}}$
$n=3$	$l=1$	$m=0$	$\psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6x-x^2) e^{-\frac{x}{3}} \cos\theta$
$n=3$	$l=1$	$m=\pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6x-x^2) e^{-\frac{x}{3}} \sin\theta \cos\phi$ $\psi_{3p_y} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6x-x^2) e^{-\frac{x}{3}} \sin\theta \sin\phi$
$n=3$	$l=2$	$m=0$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x^2 e^{-\frac{x}{3}} (3\cos^2\theta-1)$
$n=3$	$l=2$	$m=\pm 1$	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x^2 e^{-\frac{x}{3}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$ $\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x^2 e^{-\frac{x}{3}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
$n=3$	$l=2$	$m=\pm 2$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x^2 e^{-\frac{x}{3}} \sin^2\theta \cos 2\phi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} x^2 e^{-\frac{x}{3}} \sin\theta \sin 2\phi$

将波函数代入氢原子的波动方程式, 可得到与 $\psi_{n,l,m}$ 相对应的能量为:

$$E_n = -\frac{2\pi^2\mu\epsilon^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

因此, 对氢原子或类氢原子而言, 电子运动能量仅和主量子数 n 有关, 和角量子数及磁量子数无关。

氢原子的各波函数表示氢原子可能存在的各种状态。求得各波函数后, 也可用图示方法来表示波函数的各种性质。令以 ψ_{1s} 为例, 下面用各种图示方法来说明其物理意义。

(1) ψ_{1s} 和 ψ_{1s}^2 随半径 r 的变化 (见图 1-1-1)。

(2) ψ_{1s}^2 根据波函数的几率解释, $\psi_{1s}^2 d\tau$ 代表 $1s$ 电子在空间体积元 $d\tau$ 内存在的几率。故

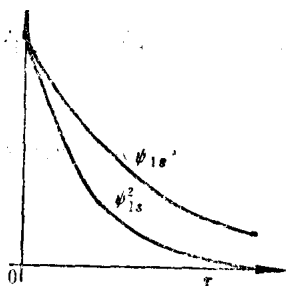


图 1-1-1 ψ_{1s}, ψ_{1s}^2 对 r 作图

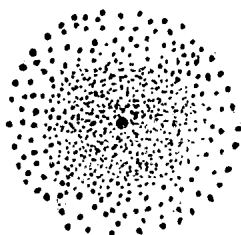


图 1-1-2 $1s$ 态的电子云

ψ_{1s}^2 即为几率密度, 可以用点子的疏密来表示空间各点的几率密度大小。 ψ_{1s}^2 大的地方, 几率密度大, ψ_{1s}^2 小的地方, 几率密度小, 见图 1-1-2。这图形也称为电子云。

(3) 等密度面 联接几率密度相等的各点所形成的曲面, 称为等密度面。球面上所标明的数字, 表示各球面上几率密度的相对大小。见图 1-1-3。

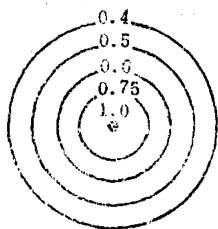


图 1-1-3 $1s$ 态的等密度面

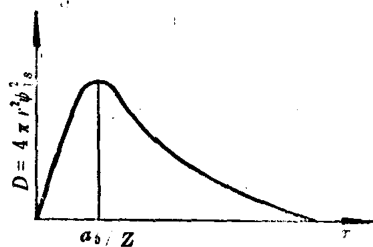


图 1-1-4 ψ_{1s} 的径向分布函数

(4) 电子云界面 电子云在界面内发现电子的几率在 90% 以上, 界面外发现电子的几率很小, $1s$ 电子云是球形对称的, 所以界面是一个球面。

(5) 径向分布函数 电子在半径 r 、厚度 dr 的球壳内出现的几率 dP 为:

$$dP = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr$$

令

$$D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2$$

故 D 表示径向分布函数, 也是电子在半径为 r 的球面上单位厚度球壳内的几率。以 D 对 r 作图, 见图 1-1-4。所得曲线包围的面积为 1, 即

$$\int_0^{\infty} D dr = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 dr = 1$$

曲线有一极大值, 此时 $\frac{dD}{dr} = 0$, 即

$$\frac{dD}{dr} = \frac{d}{dr}(4\pi r^2 \psi_{1s}^2) = \frac{d}{dr} \left[4\pi r^2 \left(\sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right)^2 \right] = 0$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) = 0$$

$$2r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} - r^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} = 0$$

即

$$r = \frac{a_0}{Z}$$

上面结果说明, 当 $r = \frac{a_0}{Z}$ 时, 径向分布函数值最大。当 $Z=1$, 即为氢原子时, $r=a_0$ 为 Bohr 半径时, 球面上出现电子的密度最大。

若电子处在 $2s$ 状态, 则电子在半径 r 、厚度 dr 的球壳内出现的几率 dP 为:

$$dP = 4\pi r^2 \psi_{2s}^2 dr$$

同样 $2s$ 电子的径向分布函数 D 为:

$$D = 4\pi r^2 \psi_{2s}^2$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

代入 D , 以 D 对 r 作图, 可得 $2s$ 电子云的径向分布图 (见图 1-1-6)。

令 $\frac{dD}{dr} = 0$, 可得 $r = \frac{2a_0}{Z}$ 。在 $r = \frac{2a_0}{Z}$ 的球面上, $\psi_{2s} = 0$ 。这样的曲面称为节面。

若电子处在 $3s$ 状态, 则电子在半径 r 、厚度 dr 的球壳内出现的几率 dP 为:

$$dP = 4\pi r^2 \psi_{3s}^2 dr$$

$3s$ 电子的径向分布函数 D 为:

$$D = 4\pi r^2 \psi_{3s}^2$$

$$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

令 $\frac{dD}{dr} = 0$, 可得 $r = 1.9 \frac{a_0}{Z}$ 。在 $r = 7.1 \frac{a_0}{Z}$ 的球面上, $\psi_{3s} = 0$ 。这样的曲面称为节面。

以 D 对 r 作图, 可得 $3s$ 电子云的径向分布图 (图 1-1-6)。

从图 1-1-5 和图 1-1-6 可知, 在节面两边波函数的符号是相反的。一般来说, ψ_{ns} 共有 $n-1$ 个节面, 即节面数为 s 波函数的主量子数减 1。

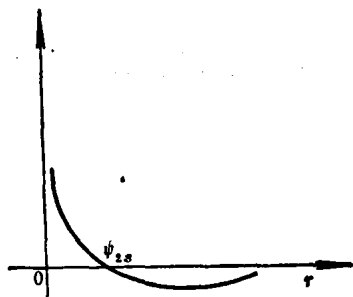


图 1-1-5 ψ_{2s} 对 r 作图

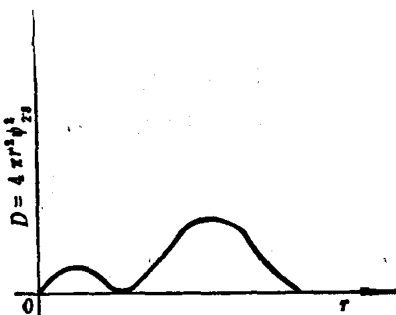


图 1-1-6 ψ_{2s} 的径向分布函数

(6) 原子轨道的角度分布 几个氢原子及类氢离子完全的球极波函数如表 1-1-6 所示。

自坐标原点出发, 作方向为 θ 、 ϕ 的直线, 取长度等于归一化的球极波函数值, 并将这些直线的端点连接起来, 在空间形成一个曲面, 这样便得到各原子轨道的角度分布。原子轨道的角度分布代表同一球面在不同方向上波函数的相对大小。由于氢原子及类氢离子的球极波函数仅和量子数 l 及磁量子数 m 有关, 和主量子数 n 无关, 所以当量子数 l 、 m 相同时, 它们的原子轨道角