

物理有机化学

朱正华 陈孔常 编

上海华东化工学院

一九八一年四月

目 录

第一章 共价键的本质.....	(1)
第一节 原子轨道.....	(1)
1—1 Schrödinger 方程.....	(1)
2—2 氢原子中电子的运动状态.....	(4)
第二节 共价键的价键法理论.....	(16)
2—1 氢分子的 Heitler-London 理论.....	(16)
2—2 原子轨道的杂化.....	(24)
第三节 共价键的分子轨道理论.....	(33)
3—1 氢分子离子的 Hund-Mulliken 理论.....	(33)
3—2 氢分子的 Hund-Mulliken 理论.....	(36)
3—3 分子轨道理论与价键法理论的初步比较.....	(41)
3—4 分子轨道中的成键原则.....	(47)
第二章 有机分子的结构理论.....	(51)
第一节 有机分子的分子轨道理论.....	(51)
1—1 Hückel 分子轨道理论.....	(51)
1—2 微扰与分子轨道理论.....	(69)
1—3 HMO 对分子性质的描述方法.....	(81)
第二节 有机分子的价键法理论.....	(87)
2—1 Heitler-London 价键法理论的 Slater-Pauling 推广.....	(87)
2—2 价键法理论在有机化学中的应用.....	(103)
2—3 价键法理论对分子性质的描述方法.....	(105)
第三节 络合物理论.....	(109)
3—1 络合物的价键法理论.....	(110)
3—2 晶体场理论.....	(113)
3—3 络合物的分子轨道理论.....	(119)
3—4 反配位键与络合催化.....	(122)
第四节 芳香性.....	(125)
4—1 芳香性与 π 电子闭壳层能级.....	(125)
4—2 芳香性与 Hückel $4n + 2$ 规则.....	(129)

第三章 反应动力学及反应机理.....(133)

第一节 反应动力学基础.....(133)

1—1 反应动力学的数学基础.....(133)

1—2 碰撞理论与过渡状态理论.....(135)

1—3 溶液中的化学反应.....(141)

第二节 线性自由能关系.....(153)

2—1 Hammett 方程式.....(153)

2—2 Taft 方程式.....(159)

第三节 亲电子芳香族取代反应.....(161)

3—1 亲电子芳香族取代反应机理.....(161)

3—2 活泼性关系的定量处理.....(169)

3—3 分子轨道计算的应用.....(173)

第四节 重氮盐及偶合反应.....(179)

4—1 重氮—偶合反应动力学.....(179)

4—2 重氮—偶合反应的活化中间物.....(182)

4—3 重氮—偶合反应中的盐效应.....(185)

4—4 重氮盐亲电子活泼性的定量处理.....(185)

第五节 亲核芳香族取代反应.....(186)

5—1 亲核芳香族取代反应动力学.....(186)

5—2 亲核芳香族取代反应机理.....(188)

5—3 Meisenheimer 复合物.....(192)

第六节 饱和碳原子上的亲核取代反应.....(194)

6—1 亲核取代反应机理.....(194)

6—2 亲核取代反应的反应活泼性.....(203)

6—3 亲核性的定量计算.....(211)

第七节 周环反应.....(216)

7—1 引论.....(216)

7—2 电环合反应.....(217)

7—3 环加成反应.....(228)

7—4 σ 键迁移反应.....(238)

第四章 有机物发色理论.....(245)

第一节 发色的分子轨道理论.....(245)

1—1 发色的 HMO 及 PMO 理论.....(252)

1—2 偶氮染料发色的分子轨道理论.....(254)

1—3 菁染料发色的分子轨道理论.....(258)

1—4 蒽醌还原染料发色的分子轨道理论.....(264)

1—5	Pariser-Parr-Pople 自洽场分子轨道理论	(267)
第二节	发色的价键法理论	(271)
2—1	发色的 V. B. 理论	(271)
2—2	偶氮染料发色的价键法理论	(273)
2—3	菁染料发色的价键法理论	(279)
2—4	阳离子染料发色的价键法理论	(286)
2—5	蒽醌染料发色的价键法理论	(290)
2—6	吖啶染料及氮杂川染料发色的价键法理论	(296)
附 录	Hückel 法计算程序	(309)

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。它是客观存在的，不是从其他理论引证推导而得的。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。目前量子力学已是化学中的基础理论之一，在化学键本质，有机分子结构，有机反应理论等方面得到广泛的应用。

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，例驻波 (standing wave) 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

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

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——最大振幅，

ν ——驻波的振动频率。

则

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

代入 (1)

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

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

故得

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

已知

$$u = \lambda \nu$$

代入 (2) 式

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

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

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

或

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

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

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

式中: p ——物质的动量,

h ——Planck 常数。

上式常称为 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。

则

$$E = T + V$$

或

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

因

$$p = mv$$

故

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

代入(4)式

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

令

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

(5)式变为:

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

上式即为微观粒子运动方程, 也称 Schrödinger 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 $\mathbf{T}$, $\mathbf{V}$, 同时建立如下的波动方程:

$$\{\mathbf{T} + \mathbf{V}\} \varphi = E \varphi \quad (7)$$

上式的解波函数 φ , 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, 均可用一个线性算符表征。例

经典物理量	算 符	
位 置 q	q	
动 量 p	$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$	$p_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$
	$i = \sqrt{-1}$	$p_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$
		$p_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$

故能量 E 可以写为:

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

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

代入 (7) 式

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

即

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

能量的算符常用哈密顿 (Hamiltonian) 算符 H 代表:

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

故 (7) 式可写为:

$$H \varphi = E \varphi$$

从上式可知, 哈密顿算符作用于波函数上等于其能量乘上该波函数。

上式描述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, 上式 φ 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 φ , 与能量的可能值 E 。

2. 本征值与本征函数 (Eigenvalue and Eigen function)

从驻波方程:

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

可知振幅只有当波长 λ 具有某些定值时才有意义, 这些具有定值的波长 λ 称为本征值。当 λ 为本征值时, $f(x)$ 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, 在弦固定的二端 $f(x)$ 为零。

同样从波动方程 $H \varphi = E \varphi$ 可知, φ 只有当 E 具有某定值 (本征值) 时才有意义。此时 φ 称为本征函数或波函数。 φ 必须为单值的、有限的与连续的, 当体系处于能量算符本征函数所描写的状态时, 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。

从光的电磁学说 $f^2(x)$ 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, φ^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, 即其 E, p 为精确知道的系统。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 $\varphi^2 d\tau$ 或 $\varphi \varphi^* d\tau$ 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凡率等于 1, 所以:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2 d\tau = 1$$

或

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi \varphi^* d\tau = 1$$

凡能满足上式的称为归一化的 (normalized)。若 φ_i 及 φ_j 为波动方程的解, 并为归一化的, 并且

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

则 φ_i 及 φ_j 称为相互正交的 (mutual orthogonal)。归一化, 相互正交的波函数具有一特殊的性质, 即能扩展为同一变数的其他正交函数系列。

若 $\varphi_1, \dots, \varphi_i$ 为相互正交的波函数, 为某一波动方程的解, 即 $\varphi_1, \dots, \varphi_i$ 是某体系的可能状态, 则它们的线性迭加

$$\varphi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_i \varphi_i$$

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, 式中 $c_1, \dots, c_i$ 为系数。当粒子处在状态 φ_1 和状态 φ_2 的线性迭加态 φ 时, 则粒子既处在态 φ_1 , 又处在态 φ_2 。

因

$$\begin{aligned} \varphi &= c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_i \varphi_i \\ \varphi^* &= c_1^* \varphi_1^* + c_2^* \varphi_2^* + \dots + c_i^* \varphi_i^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad \int \varphi \varphi^* d\tau &= \int (c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_i \varphi_i) (c_1^* \varphi_1^* + c_2^* \varphi_2^* + \dots + c_i^* \varphi_i^*) d\tau \\ &= c_1 c_1^* \int \varphi_1 \varphi_1^* d\tau + c_2 c_2^* \int \varphi_2 \varphi_2^* d\tau + \dots + c_i c_i^* \int \varphi_i \varphi_i^* d\tau \\ &\quad + c_1 c_2^* \int \varphi_1 \varphi_2^* d\tau + \dots + c_1 c_i^* \int \varphi_1 \varphi_i^* d\tau \end{aligned}$$

但

$$\begin{aligned} \int \varphi_1 \varphi_1^* d\tau &= 1, \quad \int \varphi_2 \varphi_2^* d\tau = 1, \quad \dots, \quad \int \varphi_i \varphi_i^* d\tau = 1 \\ \int \varphi_1 \varphi_2^* d\tau &= 0, \quad \dots, \quad \int \varphi_1 \varphi_i^* d\tau = 0 \end{aligned}$$

故

$$\int \varphi \varphi^* d\tau = c_1 c_1^* + c_2 c_2^* + \dots + c_i c_i^* = 1$$

即

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

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, 也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, 核外电子和核的距离为 r , 则氢原子的 Schrödinger 方程为:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{r} \right) \varphi = 0$$

式中 μ = 折合质量。

改变成球极坐标,

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

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

代入原式

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

试令

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

即 φ 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, 代入上式可得:

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

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

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Y} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \phi^2} + r^2 \sin^2 \theta \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \{E - V(r)\} = 0$$

上式第三项仅为变量 ϕ 的函数, 其他项为变量 θ 及 r 的函数, 要使等式成立, 第三项必须为一常数。

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

上式称 Z 方程式。

将 (1) 代入原式

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{Y} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - m^2 + r^2 \sin^2 \theta \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \{E - V(r)\} = 0$$

或

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2} \{E - V(r)\} = \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right)$$

上式左方是变量 r 的函数, 右方是与 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 。

原式左方变成:

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

或

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

乘以 $\frac{R}{r^2}$, 可得

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

上式称为 R 方程式。

原式右方变成

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

或

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \left(\beta - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) Y = 0 \quad (3)$$

上式称 Y 方程式。

Z 方程的解

氢原子波动方程的 Z 方程部分为:

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

这是一个常系数线性方程, 它的解为:

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

式中 i = 虚数

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

几个 $Z_m(\phi)$ 为:

$$Z_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$Z_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$$

$$Z_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$$

Y 方程的解:

氢原子波动方程的极角部分为:

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

其中 β 为待定常数。

令

$$x = \cos \theta$$

则

$$\sqrt{1-x^2} = \sin \theta$$

$$Y(\theta) = y(x)$$

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

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

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

代入原式

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

化简

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

上式为 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为:

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

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:

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

几个 m 阶 l 次连带 Legendre 函数为:

$l=0$, s 轨道;

$$Y_{0,0}(\theta) = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$l=1$, p 轨道;

$$Y_{1,0}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$$

$l=2$, d 轨道;

$$Y_{2,0}(\theta) = \frac{\sqrt{10}}{4} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$$

R 方程的解:

氢原子波动方程的径向部分为:

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

将 $\beta = l(l+1)$ 代入上式, 则得:

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

上式展开后可得

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

在氢原子及类氢离子中,

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

式中 Z = 核所带正电荷。

代入原式可得

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

令

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

$$x = \frac{2Z}{na_0} r$$

式中 $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}$ = Bohr 半径。

将 n^2 及 x 代入原式, 则 $R(r)$ 变为 $X(x)$ 。原式变为

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

当 x 接近无限大时, 上式变为渐近方程式:

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

其解为:

$$X(x) = e^{+\frac{x}{2}} \quad \text{或} \quad e^{-\frac{x}{2}}$$

其满意解为:

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

故原方程式一个可能的解为:

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

经过各种考虑, 可以发现 $F(x)$ 应由二部分组成:

$$F(x) = x^l G(x)$$

故

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

将上式一次及二次求导后代入原式, 可得

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

上式的解和连带 Laguerre 多项式 $L_n^l(x)$ 相同。

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:

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

式中 $N_{n,l}$ 为归一化因子, 使

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

其值为:

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

连带 Laguerre 多项式 $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ 为

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

几个类氢原子径向波函数为:

$n = 1$, K 壳层

$$l = 0, \text{ 即 } 1s; \quad R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2 e^{-\frac{x}{2}}$$

$n = 2$, L 壳层

$$l = 0, \text{ 即 } 2s; \quad R_{2,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-x) e^{-\frac{x}{2}}$$

$$l = 1, \text{ 即 } 2p; \quad R_{2,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} x \cdot e^{-\frac{x}{2}}$$

$n = 3$, M 壳层

$$l = 0, \text{ 即 } 3s; \quad R_{3,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} (6-6x+x^2) e^{-\frac{x}{2}}$$

$$l = 1, \text{ 即 } 3p; \quad R_{3,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} (4-x) x e^{-\frac{x}{2}}$$

$$l = 2, \text{ 即 } 3d; \quad R_{3,2}(r) = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} x^2 e^{-\frac{x}{2}}$$

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:

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

上式中 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 为 1、 l 为 0 的轨道称为 $1s$ 轨道; n 为 3、 l 为 1 的称为 $3p$ 轨道, 余类推。每一个 p 轨道中有三个不同的 m 值, 0, ± 1 。

几个氢原子及类氢离子完全的波函数 $\varphi_{n,l,m}$ 为:

$$\begin{aligned}\varphi_{1,0,0}(1s) &= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ \varphi_{2,1,0}(2s) &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta \\ \varphi_{2,1,0}(2p_z) &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta \\ \varphi_{2,1,0}(2p_x) &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \phi \\ \varphi_{2,1,0}(2p_y) &= \frac{1}{4\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \sin \phi\end{aligned}$$

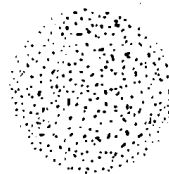
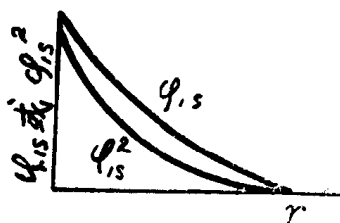
将波函数代入氢原子的波动方程式, 可得与 $\varphi_{n,l,m}$ 相应的能量为:

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

从上式可知, 对氢原子或类氢离子而言, 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。今以 φ_{1s} 为例, 用各种图示方法来说明其物理意义。

(1) φ_{1s} 和 φ_{1s}^2 随半径 r 的变化



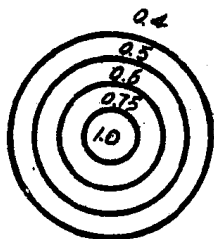
电子云

(2) φ_{1s}^2

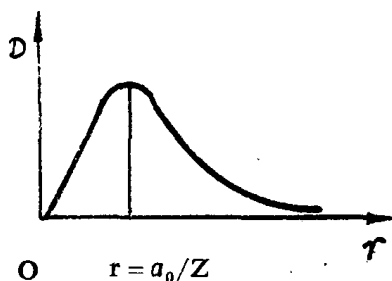
依波函数的几率解释, $\varphi_{1s}^2 d\tau$ 代表 $1s$ 电子在空间体积元 $d\tau$ 内存在的几率。故 φ_{1s}^2 即为几率密度, 可以用点子的疏密来表示空间各点的几率密度大小。 φ_{1s}^2 大的地方, 几率密度大; φ_{1s}^2 小的地方, 几率密度小。这图形也称为电子云。

(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。



(4) 电子云界面——电子云在界面中占 90%，界面外几率密度很小，1 s 状态的界面是一个球面。



(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：

$$dP = 4\pi r^2 \varphi_1^2, dr$$

令

$$D = 4\pi r^2 \varphi_1^2,$$

故 D 表示径向分布函数，也即为电子在半径为 r 的球面上单位厚度球壳内的几率。以 D 与 r 作图，所得曲线包围的面积为 1：

$$\int_0^\infty D dr = \int_0^\infty 4\pi r^2 \varphi_1^2, dr = 1$$

曲线有一极大值，此时 $\frac{dD}{dr} = 0$ ，即

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dr} &= \frac{d}{dr} (4\pi r^2 \varphi_1^2) = \frac{d}{dr} \left(4\pi r^2 \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \right)^2 = 0 \\ 2r e^{-\frac{2Zr}{a_0}} - r^2 \left(\frac{2Z}{a_0} \right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} &= 0 \end{aligned}$$

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，也即

$r = a_0 = \text{Bohr 半径}$ 时，球面上发现电子的密度最大。

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：

$$dP = 4\pi r^2 \varphi_2^2, dr$$

同样 2s 电子的径向分布函数 D 为：

$$D = 4\pi r^2 \varphi_2^2,$$

因

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

代入 D ，以 D 和 r 作图，可得 2s 电子云的径向分布图。

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：

$$dP = 4\pi r^2 \varphi_3^2, dr$$

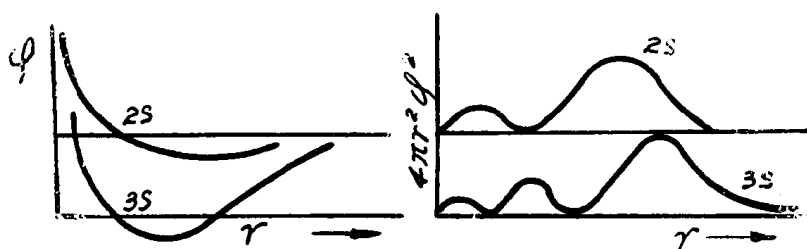
同样 3s 电子的径向分布函数 D 为:

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

因

$$\varphi_{3s} = \frac{1}{18\sqrt{3}} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

代入 D , 以 D 和 r 作图, 可得 3s 电子云的径向分布图。



令 $\varphi_{2s} = 0$, 则 $r = \frac{2a_0}{Z}$

即在 $r = \frac{2a_0}{Z}$ 的球面上, φ_{2s} 等于零。这样的曲面称为节面。

同样令 $\varphi_{3s} = 0$, 则 $r = \frac{7.1a_0}{Z}$ 及 $\frac{1.9a_0}{Z}$ 。

即在 $r = \frac{1.9a_0}{Z}$ 及 $\frac{7.1a_0}{Z}$ 的球面上, φ_{3s} 等于零。这样的曲面也称为节面。

从上图可知, 在节面两边波函数的符号是相反的。一般言之, φ_n 共有 $(n-1)$ 个节面。节面数为 s 波函数的主量子数减 1。

(6) 原子轨道的角度分布

氢原子及类氢离子各完全的球极波函数为:

l	m	符号	波函数 $Y_{l,m} \cdot Z_m(\phi)$	对 4π 归一化后
0	0	s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1
1	0	p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{3} \cos \theta$
1	-1	p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{3} \sin \theta \sin \phi$
1	+1	p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{3} \sin \theta \cos \phi$
2	0	d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
2	11	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \phi$	

2	-1	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \phi$
2	+2	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos^2 \phi$
2	-2	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin^2 \phi$

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联接起来, 在空间形成一个曲面, 这样便得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角量子数 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, 它们的原子轨道角度分布也是相同的。

s 轨道

$$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

s 轨道角度分布与 θ, ϕ 无关, 故为一球面半径为 $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ 。

p 轨道 氢原子或类氢离子 p_x 球极波函数为:

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

由于 p_x 只和 θ 有关, 和 ϕ 无关, 所以可在 x, z 平面上作图。将各 θ 值代入上式, 所得各点围成曲面, 即得 p_x 轨道的角度分布。

同样可得 p_y, p_z 轨道的角度分布。

d_{z^2} 轨道

氢原子或类氢离子 d_{z^2} 球极波函数为:

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

当 d_{z^2} 为零时, 可求得节面, 其值为:

$$\cos \theta = \pm \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad \theta = 54^\circ 44', \quad 125^\circ 16'$$

再令 $\frac{d d_{z^2}}{d \theta} = 0$, 可求得极大值为:

$$\begin{aligned} \frac{d d_{z^2}}{d \theta} &= \frac{d}{d \theta} \left[\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \\ &= -6 \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cos \theta \sin \theta = 0 \end{aligned}$$

当 $\cos \theta = 0$ 时, $\theta = 90^\circ$, 即 xy 平面

$$d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}$$