

结构化学与量子化学教学

研究会会刊

1983



前 言

“结构化学和量子化学教学研究会”，是在多方赞助下，自愿组织起来的。先后于1981年8月在武昌、1982年7月在昆明，召开了两次年会。出席武昌会议的，有28所高等院校、38名代表；出席昆明会议的，有56所高等院校、64名代表。

会议采取了大会报告，会下讨论，会前会后自由结合议论等方式，交流了结构和量化教学科研中的经验，介绍了该学科领域内的最新成就和动态，讨论了教材、教学内容和教学方法，对教学中的重点，难点和疑点也交换了意见。与会同志反映收获较大，值得肯定。

由于种种原因和多方面的困难，两次会议的规模都不大，未能邀请更多的兄弟院校代表到会，这不能不说是一件憾事。

“千里之行，始于足下”。我们不过开了一个头，迈出了第一步。任重道远，今后的路更长，任务更艰巨，需要共同商讨解决的问题更深入，更广泛。因此，我们殷切希望和热烈欢迎更多的兄弟院校代表能参加这个研究会，团结合作，共商结构和量化教学科研中的重大问题。

本会刊是在送交两次会议的近百篇学术论文中，经与会者推荐，编委会审定后，刊印成的。因水平有限，时间匆促，错误和缺点在所难免，敬希专家和读者批评指正。

栏 目 介 绍

《结构化学与量子化学教学研究会会刊》拟辟以下栏目，现将各栏的内容要求作一简单介绍：

知识介绍 关于结构化学及量子化学领域中：

和其它学科或化学学科各分支相互渗透的最新进展；
新理论、新概念、新技术、新方法、新现象、新应用的介绍；
重要基本概念、基础知识的发展动向及展望。等等。

教学研究 对于结构化学及量子化学教学中：

重要专题内容的学术见解和评论；
某些较难讲解透彻的基本概念与理论的阐释和心得；
一些章节的安排及体系线索的探讨和体会；
国内外著名的教材及教学法研究动向和评述；
电化教学及计算机辅助教学设备及方法的推广和交流等等。

实验技术 有关结构化学及量子化学方面：

新的实验技术、原理、仪器、方法的介绍；
改进、革新现有实验的建议；
实验数据、结果处理的讨论等等。

其 它 联系结构化学及量子化学教学的：

自然辩证法及方法论的研究；
有关的科学史及著名科学家介绍；
智力、能力培养及发展的探讨等等。

要求各栏目中的论文：观点鲜明朴实；

材料新颖可靠；

评述确切有据；

文字简明扼要；

图表形象清晰。

希望每篇论文字数控制在六千字之内。

结构化学与量子化学教学

(研究会会刊)

编辑委员会:

主任委员: 王文亮

委员: 张昌言 高孝恢 郭金波
阎庚舜 薛万川

秘书: 唐立中

目 录

知识介绍

原子轨道的实际能级状况·····	薛万川 叶其纲 (1)
化学反应与态的宇称守恒·····	高孝恢 何明威 杨频 (11)
简单从头计算法在化学键研究中的应用·····	刘洪霖 (21)
共轭分子结构与其性质的关系·····	张明春 王建刚 (26)
计算共轭 π 分子轨函的一种新方法·····	郭金波 马克荣 (33)

教学研究

评“电子云的钻穿效应”·····	周伟良 陈曙敏 (37)
波函数及电子云角度分布的坐标变换及线段平移简单作图法·····	赖成明 (43)
“微观粒子波粒二象性”的讨论·····	唐立中 姚惟馨 (55)
关于原子轨道和电子云图形的若干问题·····	张献仲 (58)
氢分子自洽场方法处理的几个积分·····	杨宗璐 (62)
物质结构教材中有关晶体结构分析的几个问题·····	张昌言 (69)
关于晶体对称性的几个问题·····	王文亮 (74)
晶面间距的计算·····	施南华 (77)
子群的选择与作用·····	黄复华 何天敬 (86)
用群表示的偶合系数构造SALC·····	吕天雄 陈尔跃 王吉民 (89)

实验技术

电子光谱的选择定则·····	唐作华 (95)
应用红外振转光谱精细结构测定双原子分子的结构参数·····	潘蕙芳 (99)

其 它

模糊数学及其在结构化学中的应用尝试·····	罗明道 (110)
发展智力与结构化学教学点滴·····	王鸿超 (116)

原子轨道的实际能级状况

薛万川 叶其纲

(广西师范学院化学系)

内 容 提 要

原子轨道能级问题在化学上十分重要,但至今仍未能完满解决,本文第一部分概述了几种非相对论性轨道能和相对论性轨道能计算值的来由,讨论了它们与轨道能实验值的偏差。第二部分先从光谱实验数据推算组态平均能量,再由两个组态平均能量之差来定义轨道实际能量。认为这种方法定义的轨道能正确反映了原子轨道实际能级状况。第三部分结合原子轨道实际能级图的应用讨论了原子外层电子填充轨道顺序以及电离时失电子顺序等实验规律。

原子结构的量子理论是现代化学的基础,其中原子轨道能级的概念和内容在化学上十分重要。可是国内外许多大学教科书乃至专论对这些内容的论述还未能令人满意。特别是对原子轨道能级问题众说纷纷,给教学带来不少困难。例如,对随着原子序数增大原子轨道能 ϵ_{4s} 与 ϵ_{3d} 的能级高低问题,目前最少有三种不同说法:1. ϵ_{4s} 总是低于 ϵ_{3d} ;2. ϵ_{4s} 总是高于 ϵ_{3d} ^[2];3.有些原子的 ϵ_{4s} 低于 ϵ_{3d} ,而有些原子的 ϵ_{4s} 高于 ϵ_{3d} ^[3]等等。由于各家说法不一,所以最近出版的一本无机化学教科书^[4]认为“到目前为止,中性原子中原子轨道的实际能级状况是一个没有完满解决的问题”。

本文分析了轨道能的几种主要来由,说明理论计算的轨道能只是原子轨道实际能级的近似。接着从轨道能实验值与组态平均能量的关系,说明原子轨道实际能级的状况。最后结合实际能级图的应用,说明原子中电子依次填充轨道的顺序以及电离时失电子的顺序等问题,希望能澄清在这个问题上目前存在的一些错误的概念。

一、轨道近似与轨道能计算值

目前应用较广的原子轨道能主要有: Hartree—Fock自洽场轨道能^[5], Thomas—Fermi—Dirac统计法轨道能^[6]和改进的 Slater法轨道能^[7]。这三种轨道能的计算都是以多电子原子薛定谔方程的轨道近似法求解为基础的。

设有一个含 N ($N \geq 2$) 个电子,原子序数为 Z 的原子,采用定核近似时原子定态的薛定谔方程为

$$[H]\Psi = E\Psi \quad (1)$$

式中 $[H]$ 为采用定核近似时原子正确的非相对论性哈密顿算符

$$[H] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

电子*i*、*j*间的库仑排斥势能项 $\frac{1}{r_{ij}}$ 与*i*、*j*两个电子的坐标有关，求和遍及*N*个电子使 $[H]$ 是3*N*个变量的函数，薛定谔方程(1)的解即多电子波函数 Ψ 亦含3*N*个变量

$$\Psi = \Psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N), \quad (3)$$

方程(1)就是含3*N*个变量的二阶偏微分方程。

数学上常用变量分离法求解多变量二阶偏微分方程。满足什么条件才可实现变量分离呢？根据量子力学的对易算符有公共本征函数的定理，可得多电子原子薛定谔方程实现变量分离的一般规则：当原子哈密顿算符可以写成一些项之和，而每一项仅与单个电子的坐标有关时，多电子原子薛定谔方程的解就可以写成单个电子坐标的函数的乘积，即方程的变量可分离。不幸当电子数*N*≥2时， $\frac{1}{r_{ij}}$ 项的存在使(2)式正确的原子哈密顿算符不能写成单个电子坐标项的和，使得方程(1)不能用变量分离法严格求解。但是如果对 $\frac{1}{r_{ij}}$ 项进行简化处理，使(2)式正确的原子哈密顿算符可用一种单电子算符 $[h_i]$ 的和来近似表示，

$$[H] = \sum_{i=1}^N [h_i] \quad (4)$$

其中 $[\psi_i]$ 只与电子*i*的坐标有关。这样多电子波函数就可用一种单电子函数 ψ_i 的乘积来近似表示

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i). \quad (5)$$

其中 h_i 只与电子*i*的坐标有关。单电子函数又称为原子轨道。用(5)式的乘积函数或其线性组合来近似表示多电子波函数的假设就是所谓轨道近似。显然采用轨道近似假设的目的是使方程(1)可用变量分离法近似求解，而解的结果可提供原子中单个电子的有关信息。

用轨道近似假设，方程(1)就分解为*N*个三变量的单电子薛定谔方程

$$[h_i] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (6)$$

ϵ_i 是与原子轨道 ψ_i 相应的轨道能。经过对电子间库仑排斥势能的近似处理，加上中心力场近似，就得到原子中电子*i*的势能函数 $v(r_i)$ ，使方程(6)具有如下一般形式

$$[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i)] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (6')$$

由于采用中心力场近似，势能函数 $v(r_i)$ 为球形对称，所以方程(6')的变量可进一步分离，即原子轨道 $\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 可写成径向函数 $R(r_i)$ 与角度函数 $Y(\theta_i, \phi_i)$ 的乘积

$$\psi_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = R(r_i) Y(\theta_i, \phi_i) \quad (7)$$

其中角度函数为球谐函数与氢原子轨道的角度函数相同，所以待求的只是径向函数。方程(6')进一步分解得单电子径向方程

$$R''(r_i) + \frac{2}{r_i} R'(r_i) + \left\{ 2[\epsilon_i - v(r_i)] - \frac{l(l+1)}{r_i^2} \right\} R(r_i) = 0 \quad (8)$$

解径向方程(8)就得到一系列用量子数*n*、*l*标记的原子轨道径向函数 $R_{n,l}(r)$ 和相应的原子轨道能 $\epsilon_{n,l}$ 。

但方程(8)中的势能函数 $V(r_i)$ 尚未具体化。通常有三种方法确定 $V(r_i)$ ，即Hartree—Fock自洽场法、Thomas—Fermi—Dirac原子统计法和Slater半经验法。

先看自洽场法。Hartree建议用平均处理电子间库仑排斥势能的方法,使 $\frac{1}{r_{ij}}$ 项简化为只与电子*i*的坐标有关。于是把电子*i*看作在一个由核和其余(*N*—1)个电子产生的平均势场中运动,作用于电子*i*的平均势为

$$V(r_i, \theta_i, \phi_i) = -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \frac{|\psi_j|^2}{r_{ij}} d\tau_j \quad (9)$$

将 $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ 进行球面平均,得到中心力场近似*F*电子*i*的势能函数 $V(r_i)$ 。考虑到(9)式中单电子函数 ψ_j 是电子*j*的单电子方程的解,为了克服在解方程之前要知道方程的解这一困难,Hartree采用了数学上的迭代法,多次迭代计算的结果使原子轨道和势能函数达到自洽。所以,得到的 $V(r_i)$ 又称为自洽势,Hartree所建议的方法就是所谓平均自洽场法。为了满足Pauli原理,Fock等对Hartree法作了改进,发展成为Hartree-Fock自洽场法。

Thomas、Fermi等将原子中的电子看作是绝对零度时的简并电子气,它们服从Fermi—Dirac量子统计。用统计法求得原子中电子的势能函数 $V(r)$ 与电子电荷密度函数的关系,再与静电学理论的Poisson方程相比较,最后建立Thomas—Fermi方程。其原子中电子的势能函数为

$$V(r) = -\frac{Z}{r} y(x) \quad (10)$$

而 $y(x)$ 满足方程

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{y^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (10')$$

由于数学上的困难,上述两种方法求得的 $V(r)$ 都是一种离散函数。

Slater建议直接把 $V(r)$ 表示为一个含有经验参数(屏蔽常数 σ 和有效主量子数 n^*)的解析式

$$V(r) = -\frac{Z-\sigma}{r} + \frac{n^*(n^*-1)}{2r^2} \quad (11)$$

Slater提出了一套选择经验参数 σ 和 n^* 的规则。徐光宪、赵学庄等对Slater规则作了修改,成为改进的Slater法。

以上三种方法采用不同的近似处理来求势能函数 $V(r)$,代入径向方程(8)求解,自然会得到不同的结果。这就是现有主要三种轨道能的来由。

一般认为Thomas-Fermi-Dirac统计法计算的轨道能精确度较差。用徐光宪、赵学庄改进的Slater法计算的轨道能,虽然在许多方面已取得成功,但作为半经验法又嫌理论性不足。有的作者就把Hartree-Fock自洽场轨道能称为“正确”的轨道能。应当承认在现有的各种轨道近似理论中自洽场法是最严密的。但亦要看到在定量精确性方面Hartree-Fock自洽场轨道能仍不理想,它与轨道能实验值相比较,误差不小^[8A]。产生这种误差的原因在于Hartree-Fock法没有体现电子的库仑相关,电子间的库仑排斥势能未能正确表达和计算。另一方面该法基于薛定谔方程(1)的近似解,而薛定谔方程是非相对论性的,相对论性各种相互作用(如电子的自旋—轨道相互作用等)对原子中电子的势能的贡献是不能忽略的。所以,用Hartree-Fock非相对论性自洽场法计算的轨道能与原子轨道实际能量比较存在一定的偏差。

上面讨论的是非相对论性轨道能计算值。自从Dirac等建立相对论性波动方程之后，人们努力把轨道能的计算放在相对论性量子理论—Dirac方程的基础上。目前主要有Dirac—Slater相对论性自洽场理论^[9]，Desclaux提供了相对论性自洽场轨道能^[10]。

Dirac-Slater相对论性自洽场理论与Hartee-Fock非相对论性自洽场理论有一个共同点，即基本上都是一种独立电子平均自洽场模型。所谓独立电子模型是由于采用轨道近似假设。在Dirac-Slater理论中，用单电子函数（称为Dirac原子轨道）的反对称化乘积来近似表示多电子波函数（即多电子原子Dirac方程的解）。其中Dirac原子轨道的一般形式为

$$\psi_{n k j m} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G_{n k}(r) & y_{l j m} \\ i F_{n k}(r) & y_{\bar{l} j m} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

其中 $G_{n k}(r)$ 和 $F_{n k}(r)$ 分别是大分量和小分量径向函数， $y_{l j m}$ 和 $y_{\bar{l} j m}$ 分别是大分量和分量角度-自旋函数。

所谓平均自洽场模型，是由于该法在确定电子的势能函数 $V(r)$ 时也采用平均处理电子之间各种相互作用的方法以及中心力场近似，计算上也采用迭代法，所得的势能函数同样是一种自洽势。相对论性自洽势的一般形式是

$$V(r) = -\frac{Z\alpha}{r} + V_c(r) + V_{ex}(r) \quad (13)$$

式中第二项是电子间库仑排斥势能，第三项是局部近似的交换作用势能，第一项是考虑相对论性效应时核对电子的库仑吸引势能。由于采用中心力场近似，自洽势 $V(r)$ 为球形对称，所以Dirac原子轨道的径向函数可与角度-自旋函数分离，而得径向Dirac方程组

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{dr} + \frac{k}{r} \right) F_{n k}(r) &= [E_{n k} - 1 - V(r)] G_{n k}(r), \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{k}{r} \right) G_{n k}(r) &= [E_{n k} + 1 - V(r)] F_{n k}(r). \end{aligned} \quad (14)$$

确定 $V(r)$ 的具体形式后，代入方程组(14)求解就得到相对论性自洽场轨道能。它与轨道能实验值相比较仍有不小的偏差，但比Hartee-Fock非相对论性自洽场轨道能要好。

表一 某些原子轨道能计算值与实验值的比较（单位：eV）

	Ag ϵ_5	Au ϵ_6	Hg ϵ_6	U ϵ_7
非相对论性自洽场轨道能	-5.99	-6.01	-7.01	-4.56
相对论性自洽场轨道能	-6.48	-7.94	-8.92	-5.51
轨道能实验值	-7.5761	-9.2250	-10.4365	-6.1148

我们认为在相对论性自洽势(13)式中，相对论性各种相互作用尚未能完全认识，即使已经认识了也未必能正确表达和计算。因此，虽道能计算值，但仍未能正确反映原子轨道的实际能级状况。

根据国内化学教育的现状，目前在大学高年级的结构化学课程中虽不可能也无必要详细讨论各种轨道近似理论，但应该对轨道近似假设作初步介绍。这种介绍，一方面有助于区别多电子原子的轨道概念和氢原子的轨道概念（而现在不少教科书在讨论多电子原子的电子结构时往往混淆了两种不同的轨道概念），另一方面容易说明在不同的轨道近似理论中有不同的

轨道函数和不同的轨道能计算值，而理论上计算的轨道能只是原子轨道实际能级状况的近似反映。

二、组态平均能量与轨道能实验值

前面我们分析了几种轨道能计算值的来由以及它们与轨道能实验值之间的偏差。现在进一步讨论轨道能计算值与实验值两者在物理意义上的差别。

如前所述，轨道近似假设隐含的是一种独立电子模型。由概率论可以证明，用单电子函数的乘积来近似表示多电子波函数，等价于在微体积元 $d\tau_i$ 中发现电子 i 的几率有确定值 $|\psi_i|^2 d\tau_i$ ，而不管其余 $(N-1)$ 个电子处于什么运动状态。但是实际的情况并非如此。当我们用原子轨道的概念描述原子中个别电子的运动状态时，不论对于原子的基态还是激发态， N 个电子都分别有确定的运动状态，即它别分填充在确定的原子轨道。因此，用轨道近似理论计算的某一轨道能仅表示原子中一个独立电子处于该轨道时所相应的能量值。

轨道能实验值的物理意义是什么呢？例如钾原子 $4s$ 轨道能实验值 $\epsilon_{4s} = -4.3415\text{eV}$ ，这一能量值是由钾原子 $K[\text{Ar}]4s$ 与钾离子 $K^+[\text{Ar}]$ 两者的能量差来定义的，即

$$\epsilon_{4s} = E_{K[\text{Ar}]4s} - E_{K^+[\text{Ar}]} \quad (15)$$

这里 $[\text{Ar}]$ 代表钾的原子实 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)。可以证明在钾原子 $K[\text{Ar}]4s$ 和钾离子 $K^+[\text{Ar}]$ 两者中原子实部分的能量几乎相等。因此，(15) 式定义的钾原子 $4s$ 轨道能实验值，表示钾原子的 18 个电子填充在内层轨道构成原子实而另一个电子填充在 $4s$ 轨道时，这个 $4s$ 电子所具有的实际能量。

一般只要选择中性原子和 +1 价离子的适当组态，通过两个组态的能量差可得到相应的原子轨道实际能量。例如，钾原子其他轨道的实际能量为

$$\begin{aligned} \epsilon_{1s} &= E_{K[\text{Ar}]4s} - E_{K^+(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s)}, \\ \epsilon_{2p} &= E_{K[\text{Ar}]4s} - E_{K^+(1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 4s)}, \\ \epsilon_{3d} &= E_{K[\text{Ar}]3d} - E_{K^+[\text{Ar}]}, \dots \end{aligned} \quad (15')$$

但是，将能量 E 作为原子体系（包括离子）的可观测物理量，只是对体系的量子态而言，不是对组态而言。例如，在原子发射光谱或 X 射线谱实验中观测到某一条谱线的波数就表示所研究的原子体系在两个定态之间的能量差。若规定一个能量基准点（在原子光谱中常以基态能量为零），则谱项能可代表某一原子态的相对能级。一个指定组态的原子体系具有的所有谱项可按 Russell-Saunders 耦合方案写出。一般将 Russell-Saunders 谱项符号按照原子的自旋量子数 S 、轨道量子数 L 和内量子数 J 的数值记为 $^{2S+1}L_J$ 。注意到每个指定 S 、 L 、 J 值的光谱支项，当 $J \neq 0$ 时在外加磁场作用下将分裂为 $(2J+1)$ 个不同的能级。换句话说，在无外加磁场作用的情况下，当 $J \neq 0$ 时每个光谱支项的能级是简并的，简并度为 $(2J+1)$ 。一个原子体系的能级简并度是具有该能量的不同量子态的数目，又称为该能级的统计权重 g

$$g = 2J + 1 \quad (16)$$

因此，一个指定组态的原子体系的能量 E 就是该组态具有的所有谱项能量的加数平均值 $E_{\text{均}}$ ，简称为组态平均能量，

$$E_{\text{均}} = \frac{g_1 E_1 + g_2 E_2 + \dots}{g_1 + g_2 + \dots} \quad (16')$$

式中 g_i 是不同谱项能量 E_i 所相应的统计权重。当某一组态只具有一个光谱支项时，该组态 E 均就由这一光谱支项能量决定。下面以钾、钙两原子的 ϵ_{4s} 和 ϵ_{3d} 为例说明如何从光谱数据推算出原子轨道实际能量。

中性钾原子基态的组态为 $[\text{Ar}]4s$ ，它仅有一个光谱支项认为 $4s^2S_{1/2}$ 。由钾原子光谱主线系极限 $\infty p \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ 得到钾原子第一电离能 I_1 ，根据电离能的定义

$$I_1 = E_{K^+[\text{Ar}]} - E_{K[\text{Ar}]4s} = 4.3415\text{eV}$$

按照(15)式的定义，钾原子 $4s$ 轨道实际能量为

$$\epsilon_{4s} = E_{K[\text{Ar}]4s} - E_{K^+[\text{Ar}]} = -4.3415\text{eV}.$$

钾原子当组态为 $[\text{Ar}]3d$ 时具有谱项 $^2D_{5/2}$ 和 $^2D_{3/2}$ ，有关数据列如表二：

表二 钾原子谱项 $3d^2D_{5/2}$ 和 $3d^2D_{3/2}$ 的能级和 E 均

谱 项	统计权重	能 级	E 均
$3d^2D_{5/2}$	6	21541.43 cm^{-1}	21542.13 cm^{-1}
$3d^2D_{3/2}$	4	21543.17 cm^{-1}	(2.6707 eV)

注意到表中能级是从基态算起的，即

$$E_{K[\text{Ar}]3d} - E_{K[\text{Ar}]4s} = 2.6707\text{eV}.$$

按照(15')式的定义，钾原子 $3d$ 轨道实际能量为

$$\begin{aligned} \epsilon_{3d} &= E_{K[\text{Ar}]3d} - E_{K^+[\text{Ar}]} \\ &= (E_{K[\text{Ar}]3d} - E_{K[\text{Ar}]4s}) + (E_{K[\text{Ar}]4s} - E_{K^+[\text{Ar}]}) \\ &= 2.6707 - 4.3415 \\ &= -1.6708\text{eV}. \end{aligned}$$

钙原子基态的组态为 $[\text{Ar}]4s^2$ ，它仅有一个光谱支项 s_0 ，同样由钙原子的第一电离能 I_1

$$I_1 = E_{Ca^+[\text{Ar}]4s} - E_{Ca[\text{Ar}]4s^2} = 6.1127\text{eV}.$$

所以钙原子 $4s$ 轨道实际能量为

$$\epsilon_{4s} = E_{Ca[\text{Ar}]4s^2} - E_{Ca^+[\text{Ar}]4s} = -6.1127\text{eV}.$$

组态为 $[\text{Ar}]3d4s$ 的钙原子具有谱项 3D_3 、 3D_2 、 3D_1 和 1D_2 ，有关数据列如表三：

表三 钙原子组态 $[\text{Ar}]3d4s$ 具有谱项的能级和 E 均

谱 项	统计权重	能 级	E 均
3D_3	7	20377.81 cm^{-1}	20736.16 cm^{-1} (2.5708 eV) $\times ⑦$
3D_2	5	20354.96 cm^{-1}	
3D_1	3	20340.68 cm^{-1}	
1D_2	5	21856.35 cm^{-1}	

注意到表中能级是基态算起的，即

$$E_{Ca[\text{Ar}]3d4s} - E_{Ca[\text{Ar}]4s^2} = 2.5708\text{eV}.$$

所以钙原子3d轨道实际能量为

$$\begin{aligned}\epsilon_{3d} &= E_{Ca[Ar]3d4s} - E_{Ca^+[Ar]4s} \\ &= (E_{Ca[Ar]3d4s} - E_{Ca[Ar]4s^2}) + (E_{Ca[Ar]4s^2} - E_{Ca^+[Ar]4s}) \\ &= 2.5708 - 6.1127 \\ &= -3.5419\text{eV}.\end{aligned}$$

以上两例计算结果表明，钾、钙两原子的轨道实际能级状况都是 ϵ_{4s} 低于 ϵ_{3d} 。类似的计算表明钪和钪以后的原子轨道实际能级状况是 ϵ_{4s} 高于 ϵ_{3d} 。因此，认为 ϵ_{4s} 总是低于或总是高于 ϵ_{3d} 的说法是缺乏实验根据的。

一般来说，原子的外层轨道（原子实之外）的实际能量可由原子光谱数据推算，而内层轨道的实际能量则由X射线谱数据推算^[11]。已有光谱和X射线谱实验数据的1~100号元素的1s至7s全部原子轨道能实验值都可用上述方法得到（这项工作将另文报导）。我们认为，根据实验测得的谱项能级计算组态平均能量，再用两个适当的组态的平均能量之差来定义的轨道能实验值，正确反映了原子轨道的实际能级状况。

三、实际能级图与轨道的填充顺序

原子轨道能级与原子序数的关系，通常用原子轨道能级图来表示。用上节讨论的方法得到的原子轨道实际能量对原子序数作图，可得到合理的能级图。不过如果严格按能量值标度的话，图形将变得十分庞大复杂。从反映能级变化规律的要求来看，关键在于不同轨道能曲线的交错点位置。我们曾根据光谱实验数据、理论计算并结合门捷列夫周期律总结出42个交错点。从而绘得原子轨道实际能级图^[12]（图1）。

作为实际能级图应用的一个例子，我们用来说明原子中电子依次填充轨道的顺序和原子电离时失电子的顺序等问题。某元素原子中电子依次填充轨道的顺序，主要是该原子的核外电子填充在内层轨道形成原子实之后，外层轨道被电子填充的先后次序。对第四周期元素来说，就是各原子核外第19个电子是填充在4s轨道还是3d轨道的问题。根据能量最低原理，电子在原子轨道的配布（即电子组态）在满足Pauli原理的条件下，尽可能使体系的能

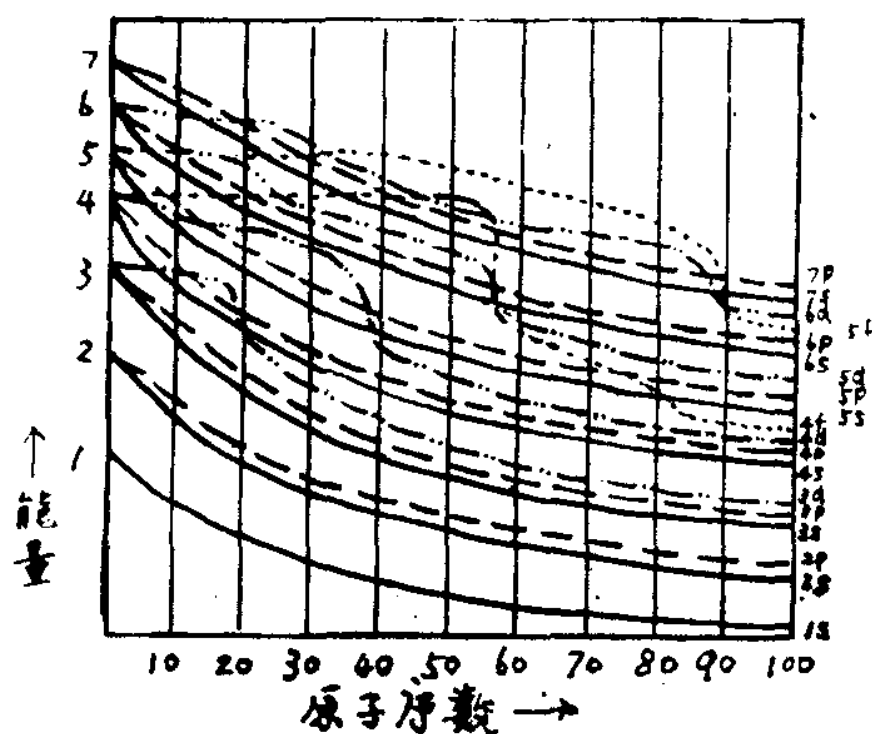


图1. 原子轨道实际能级图

量为最低。因此，第四周期各元素原子的轨道填充顺序问题，可归结为各原子的两个组态平均能量 $E_{[Ar]4s}$ 与 $E_{[Ar]3d}$ 的能量高低问题。同理，原子电离时失电子的顺序可由相应离子的两个组态平均能量的高低来判断。下面以第四周期前面几个元素K、Ca、Sc、Ti……为例进行讨论。

等电子体系K、 Ca^+ 、 Sc^{2+} 、 Ti^{3+} …，核外都有19个电子。当原子实[Ar]之外的唯一一个电子（第19个电子）填充在3d或4s轨道时，分别产生谱项 $3d^2D$ 或 $4s^2S$ 。根据Moseley定律，等电子体系相同谱项的项值T与原子序数Z之间有如下关系

$$\sqrt{\frac{T}{R}} = \frac{1}{n} (Z - \sigma). \quad (17)$$

式中 R 为 Rydberg 常数。由光谱实验测得项值 T 以 $\sqrt{\frac{T}{R}}$ 对 Z 作图得一直线，于是有 $3d^2D$ 线、 $4s^2S$ 线等，如图2。注意到光谱项值 T 是以电子离核无穷远处为基准，按照这个基准原子体系（包括离子）的能量 E 与项值的关系为即项值 T 愈高，相应的原子体系的能量 E 就愈低。从图2可看到 $3d^2D$ 线与 $4s^2S$ 线的交点位置在 Z 等于 20 与 21 之间。也就是说，当 $Z \leq 20$ 时 $4s^2S$ 为最高项，相应的组态 $[\text{Ar}] 4s$ 为最低能量组态；当 $Z \geq 21$ 时 $3d^2D$ 为最高项，相应的组态 $[\text{Ar}] 3d$ 为最低能量组态。以上实验事实表明：对于钾钙两原子，电子是先填充在 $4s$ 轨道；对于钪和钛以后各原子，电子是先填充在 $3d$ 轨道。

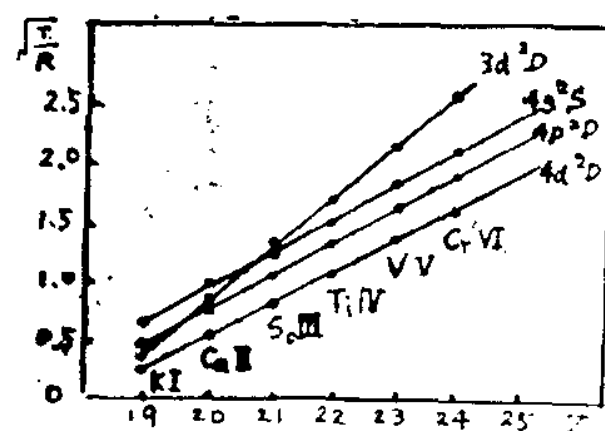


图2. 等电子体关系 $\text{KI}, \text{Ca I} \dots$ 的 Moseley 图

为了进一步讨论钪、钛两原子的轨道填充顺序和电离时失电子顺序，分别比较了钪、钛两原子和离子的组态平均能量，如图3、图4。图中能量以中性原子基态组态的 E 均值为基准。在表示组态的符号时省略了原子实部分，如将 $[\text{Ar}] 4s$ 简记为 $4s$ 。

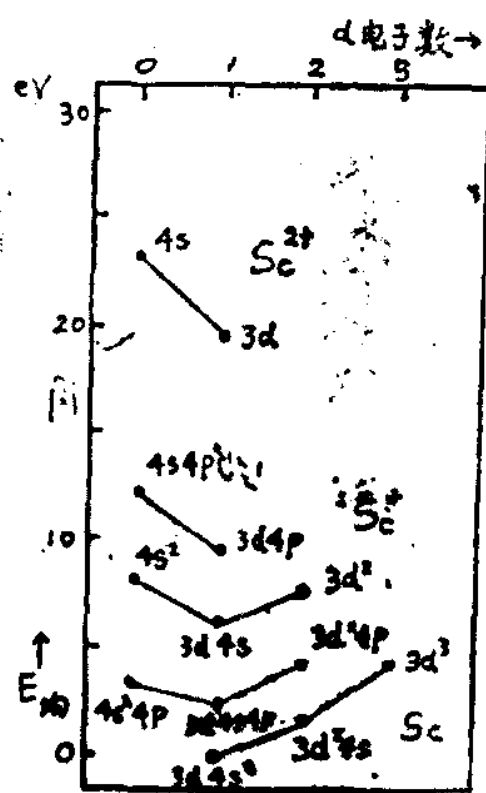


图3 钪原子和离子 E 均值

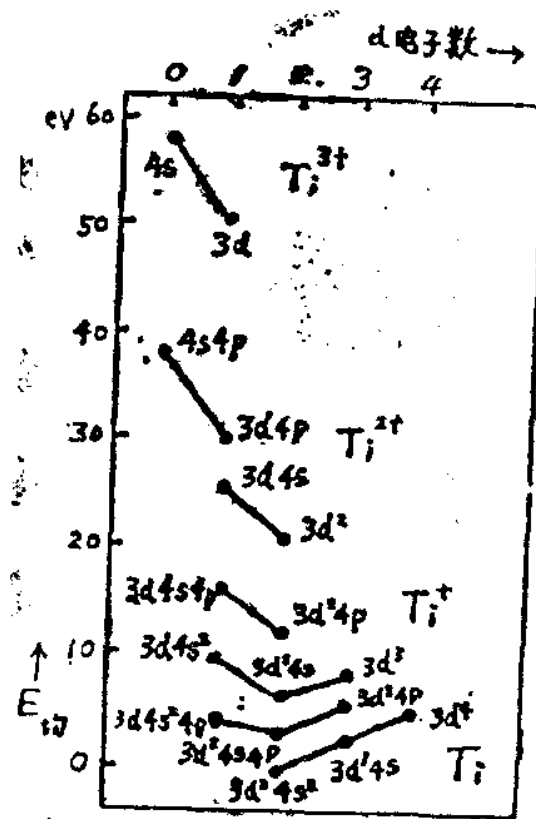


图4. 钛原子和离子 E 均值

从图3、图4可知道钪、钛两原子和离子的最低能量组态（表四）以及外层电子填充的轨道（表五）。

表四 钪、钛原子和离子的最低能量组态

	原 子	M^+	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}
Sc	$[\text{Ar}] 3d4s^2$	$[\text{Ar}] 3d4s$	$[\text{Ar}] 3d$	$[\text{Ar}]$	/
Ti	$[\text{Ar}] 3d^24s^2$	$[\text{Ar}] 3d^24s$	$[\text{Ar}] 3d^2$	$[\text{Ar}] 3d$	$[\text{Ar}]$

表五

钪、钛原子外层电子填充的轨道

	第1~18个电子	第19个电子	第20个电子	第21个电子	第22个电子
Sc	{Ar}	3d	4s	4s	/
Ti	{Ar}	3d	3d	4s	4s

表四、表五说明：对于钪钛两原子，电子是先填充 3d 轨道而后 填充 4s 轨道；电离时是先失去 4s 轨道的电子而后失去 3d 轨道的电子。对第四周期其他过渡元素作类似的分析，可得到与钪钛同样的规律。

从原子轨道实际能级图很容易得出上述结果。用实际能级图判断原子的轨道填充顺序的原则是：电子先填充能量低的轨道，后填充能量高的轨道；判断电离时失电子顺序的原则是：先失去能量高轨道的电子，后失去能量低轨道的电子。例如对第四周期元素从实际能级图（图1）可知：当 $Z \leq 20$ 时 $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ ，所以钾钙两原子电子是填充 4s 轨道；当 $Z \geq 21$ 时 $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ ，所以钪和钛以后各原子电子是先填充 3d 轨道后填充 4s 轨道，电离时先失去 4s 电子后失去 3d 电子。同样，从实际能级图还可正确判断第五周期过渡元素以及镧系、锕系元素原子的轨道填充顺序和电离时失电子的顺序。

有些教科书 [13A] 给出原子轨道的填充顺序为 1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d、5p、6s、4f、5d、6p、7s、5f、6d、... 等。或者将这种顺序用所谓原子中电子填入轨道的先后次序图 [14] 来表示。决定这种填充顺序的是 Aufbau 原理，即建造原理。它的大意是：从原子核中含有一个质子和在 1s 轨道含有一个电子的氢原子开始，逐次把一个质子加到原子核，同时把一个电子按一定的次序“填充”到轨道上，从而构成所想要的任何原子序数的原子。这种建造过程 Pauli 称为 Aufbau 原理。显然这种填充是假想的，实际上元素的原子不是按这种魔术般的填充方式形成的。在教学上也许它能帮助学生按照原子序数逐一写出周期表中每一元素原子基态时的电子组态（有少数例外），但它毕竟只是方便教学的一种记忆符号 [15]。对于所有过渡元素以及镧系锕系元素原子来说，这种填充顺序是与实验事实相矛盾的。常常有人说第四周期过渡元素原子基态的组态根据建造原理是先填 4s 轨道后填 3d 轨道，这种观点是非常错误的。

在解释过渡元素原子的轨道填充顺序和电离时失电子的顺序问题时，有的作者 [13B: 16] 认为在原子中的轨道能级与在离子中的轨道能级有所不同。我们认为如果用自洽场理论或其他轨道近似理论计算，当然会有原子的和离子的两套不同的轨道能级。但是用我们前面讨论的通过两个组态平均能量之差来定义的轨道能来表示，则只有一套轨道能级。虽然某元素在原子中与在离子中的轨道能实验值略有出入，但不同轨道的能量高低次序没有变化。所以原子轨道实际能级图既适用于原子也适用于离子。例如在钪离子 Sc^+ 中， ϵ'_{3d} 和 ϵ'_{4s} 分别为

$$\epsilon'_{3d} = E_{\text{Sc}^+ [\text{Ar}] 3d4s} - E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 4s},$$

$$\epsilon'_{4s} = E_{\text{Sc}^+ [\text{Ar}] 3d4s} - E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 3d}.$$

由图3，钪离子组态 E 均值比较可看到

$$E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 4s} > E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 3d}.$$

$$\begin{aligned} \text{即有 } \epsilon'_{4s} - \epsilon'_{3d} &= (E_{\text{Sc}^+ [\text{Ar}] 3d4s} - E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 3d}) \\ &\quad - (E_{\text{Sc}^+ [\text{Ar}] 3d4s} - E_{\text{Sc}^{2+} [\text{Ar}] 4s}) \end{aligned}$$

$$= E_{s,c}^{2+}[\text{Ar}]4s - E_{s,c}^{2+}[\text{Ar}]3d \\ > 0$$

$\therefore \epsilon'_{4s} > \epsilon'_{3d}$, 可见在钪原子和 Sc^+ 离子中轨道实际能级状况都是 ϵ_{4s} 高于 ϵ_{3d} 。类似的分析均表明同一元素在原子中和在离子中的轨道能级是一致的。这正是原子轨道实际能级图能正确判断电子填充轨道的顺序以及电离时失电子顺序等客观规律的原因。

徐光宪教授^[17]提出用 $(n+0.71)$ 的大小表示原子的外层轨道能级高低, 用 $(n+0.41)$ 的大小表示离子的外层轨道能级高低。这种区分原子轨道能级的方法在解释过渡元素, 镧系和锕系元素原子的外层电子填充轨道的顺序时, 不能取得和实验事实一致的结果。也许问题在于这种粗略区分能级组的方法未能反映原子轨道能级随原子序数增大而变化的规律。

美国 Pilar 教授^[2]根据自洽场理论计算的结果提出 ϵ_{4s} 总是高于 ϵ_{3d} 的说法, 在他的论文中曾定性地用自洽场方法讨论了K和 Tl^+ 的基态电子组态问题, 但未报导定量计算结果。由于在自洽场理论中原子体系的总能量并不等于所有电子轨道能之和, 要比较一个原子(或离子)在不同组态的总能量大小从而判断电子填充轨道的顺序或电离时失电子的顺序, 需要进行大量的复杂的计算。这种计算由于数学上的困难总少不了近似, 对计算结果的精确性和可靠性人们尚持保留态度。通过某种理论计算来阐明原子或离子基态的电子组态问题, 是摆在量子化学和结构化学工作者面前的基本理论课题之一。本文主要从实验角度阐述问题, 并非作者轻视理论工作。恰恰相反, 对实验事实的归纳总结往往为理论的创立、发展和完善打下坚实的基础。这也是我们写作本文的目的。

参 考 文 献

- (1) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", (1960), 中译本《化学键的本质》, 卢嘉锡等译(1966)年42页。
- (2) F. L. Pilar, J. Chem. Educ., 55, 2(1978).
- (3) Ira N. Levine, "Quantum Chemistry", 2nd Ed., (1974), 中译本《量子化学》, 宁世光等译(1980), 第300页。
- (4) 尹敬执、申泮文编《基础无机化学》上册, (1980)第308页。
- (5) F. Fischer, Atcm. Data Nucl. Data Tables, 12, 87(1973).
- (6) R. Lattfer, Phys. Rev., 99, 510(1955).
- (7) 薛万川、蒋栋成, 广西师范学院学报(自然科学版), 2, 1(1979)
- (8) J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I. (1960), 中译本《原子结构的量子理论》第一卷, 杨朝洪译, 上海科技出版社(1981)A. 第128页; B. 第246页。
- (9) D. Liberman, J. T. Waber, and D. T. Cromer, Phys. Rev., 137, A27(1965).
- (10) J. P. Desclaux, Atom. Data Nucl. Data Tables, 12, 311(1973).
- (11) J. C. Slater, Phys. Rev., 98, 1039(1955).
- (12) 薛万川、蒋栋成, 广西师范学院学报(自然科学版)1, 6(1981)
- (13) 谢有畅、邵美成编《结构化学》上册, 人民教育出版社(1979)A. 第56页; B. 第75页。
- (14) 戴安邦等编《无机化学教程》上册, 高等教育出版社(1958), 第314页。
- (15) J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry" (1977) 2nd. Ed. P. 26
- (16) 严成华, 化学教育2, 1(1980).
- (17) 徐光宪, 化学学报, 22(1956)80.

化学反应与态的宇称守恒

(山西大学) 高孝恢 何明威 杨 频

化学反应性能,是化学科学中一个基本问题,前线轨道理论,芳香过渡态理论,和轨道对称守恒原理,业已在这方面取得显著的成就,它们各具特色地说明了反应条件和空间专属性的选择,是当前研究化学反应三大最流行的理论(下称三大理论)。

我们分析许多有机反应机理时发现,只有当参加反应的始态电子在微扰作用下与终态宇称相一致时,反应才易发生,否则,反应很难进行。我们建议称这种现象为化学反应中的守恒规则,缩属为 PCCR,并且,由电子状态波函数(下称态函数)的宇称特征讨论反应,在某些方面比三大理论具有优点,值得研究。

一、电子过渡宇称守恒

分子中的电子运动状态,可由 Schrodinger 方程描写:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

对于许多类型分子,如同核双原子分子,直链烃,省烃等等,其 $\hat{H}$ 算子与宇称算子 $\hat{P}$ 可交换:

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (2)$$

因此 $\hat{H}$ 的本征函数-态函数,不是奇便是偶,即有一定宇称。人们认为,在孤立体系,宇称不会从偶性变为奇性,或作相反的变化,这就称为宇称守恒。

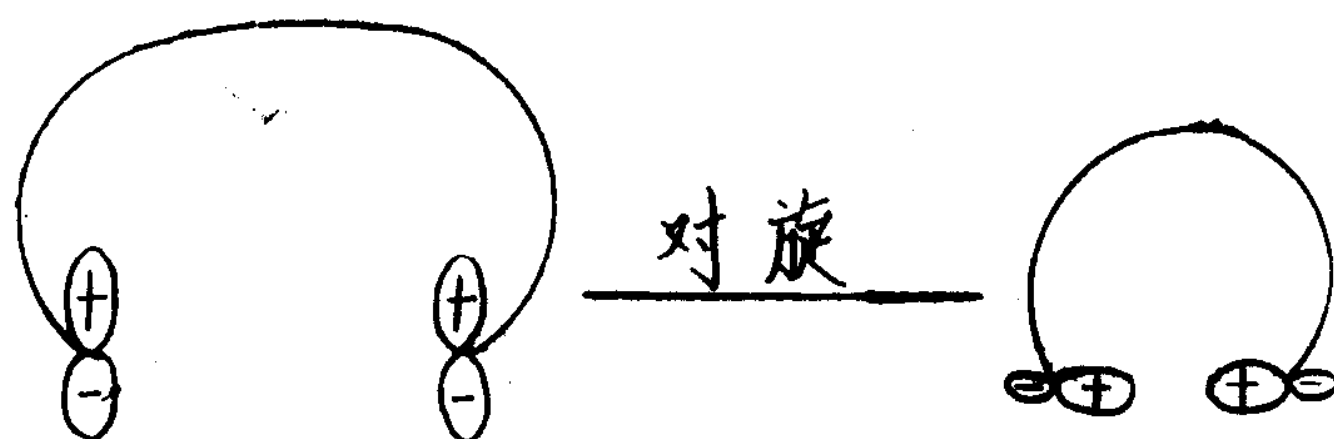
在微扰作用下,电子可以遵守宇称守恒发生过渡。例如原子中一个奇宇称态 (Π_u) 电子在吸收一个光子后,过渡到偶宇称 (Π_g) 态,光子具有奇宇称 (Π_u^1),所以电子始态宇称 Π_u 与光子宇称 Π_u^1 之积,等于电子过渡的终态宇称 Π_g 。即:

$$\Pi_u \Pi_u^1 = \Pi_g$$

一个化学反应,可以看作是由反应物中 Ψ_R 态电子在微扰作用下,过渡至产物的 Ψ_P 态而完成。微扰因子可以是光、热、以及化学原因-反应中心一有原子相互干扰。

在这些微扰因素中,光使电子激发,改变态函数宇称,如前述它具有奇宇称 Π_u^1 。热使电子处在基态,应假定它具有偶宇称 Π_g^1 ,否则,可以推论宇称守恒定律不成立。

在有机共轭分子反应中,若反应中心一对 P_z 轨道发生对旋,则改变原有分子轨道宇称。因为:



$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_p^{(1)} + \phi_p^{(2)}) \xrightarrow{\text{对旋}} \Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_p^{(1)} - \phi_p^{(2)}) \cos \varphi$$

所以应赋予对旋作用以 Π_g^R 。同理，顺旋保持原有分子轨道宇称，赋予顺旋作用以 Π_g^S 。更详细理由，请见讨论。

假定在化学反应中电子过渡也遵守宇称守恒，这就要求反应物中每个参予反应的电子态函数的宇称与微扰因子的 Π^P 之积，应与它在产物中态函数的宇称相等，电子才能过渡，反应方允许进行。例如若要使反应物中 Π_g^R 态电子过渡至产物的 Π_g^S 态，则需要光的照射或轨道发生对旋。

二、反应与态函数的宇称相关图

宇称是电子态函数一种特征，而电子态函数可以按能量高低次序排列，所以也可以采用类似于轨道对称性守恒的方法，作参予反应的电子态函数的宇称相关图。在作这种相关图时应注意以下几点：

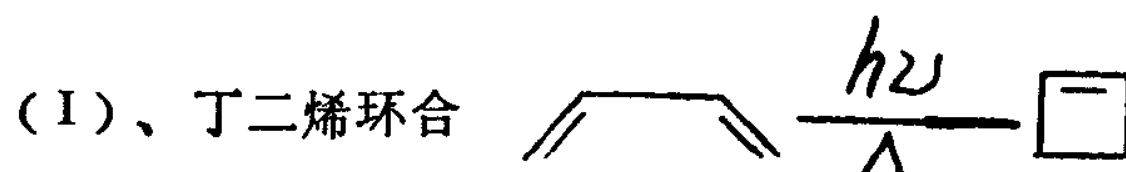
1. 在这里所指宇称守恒是就电子由始态过渡到终态而言，没有电子占领该态的过渡无意义，因此非占领态不用考虑。

2. 微扰因子作用于反应物，改变其宇称，使电子能与产物的宇称相匹配的途径过渡。所以当反应物态函数与产物态函数具有相同宇称相互关联，最后出现有不同宇称态函数要关联，则应在反应物电子态函数一方乘以适当的微扰因子的 Π^P 使左右双方宇称匹配。即微扰因子应包含于始态，并由此可以确定反应条件和空间专属性。

3. 直链烃分子中态函数宇称由低能级到高能级的次序是 u、g、u、g……，省烃分子 u、g、g、u、u……g 方式排列，更复杂情况有待进一步确定。

4. 同核双原子 σ 键为 Π_g ， σ^* 为 Π_u 。 π 键为 Π_u ， π^* 键为 Π_g ，一个分子若有多个 σ 键，应由原子轨道系数组合确定其宇称。对于原子中态函数的宇称，由伴随 Legendre 函数 $P_l(\cos \theta)$ 中的 l 奇偶性确定。

下面以一些典型例子说明相关图的作法及反应选择规则的确定。



丁二烯在加热条件下 Ψ_1 及 Ψ_2 参予反应，在光照条件下 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ψ_3 ，参予反应，前者得顺旋式产物，后者得对旋式产物，其态函数宇称相关图分别如 (A)、(B)。