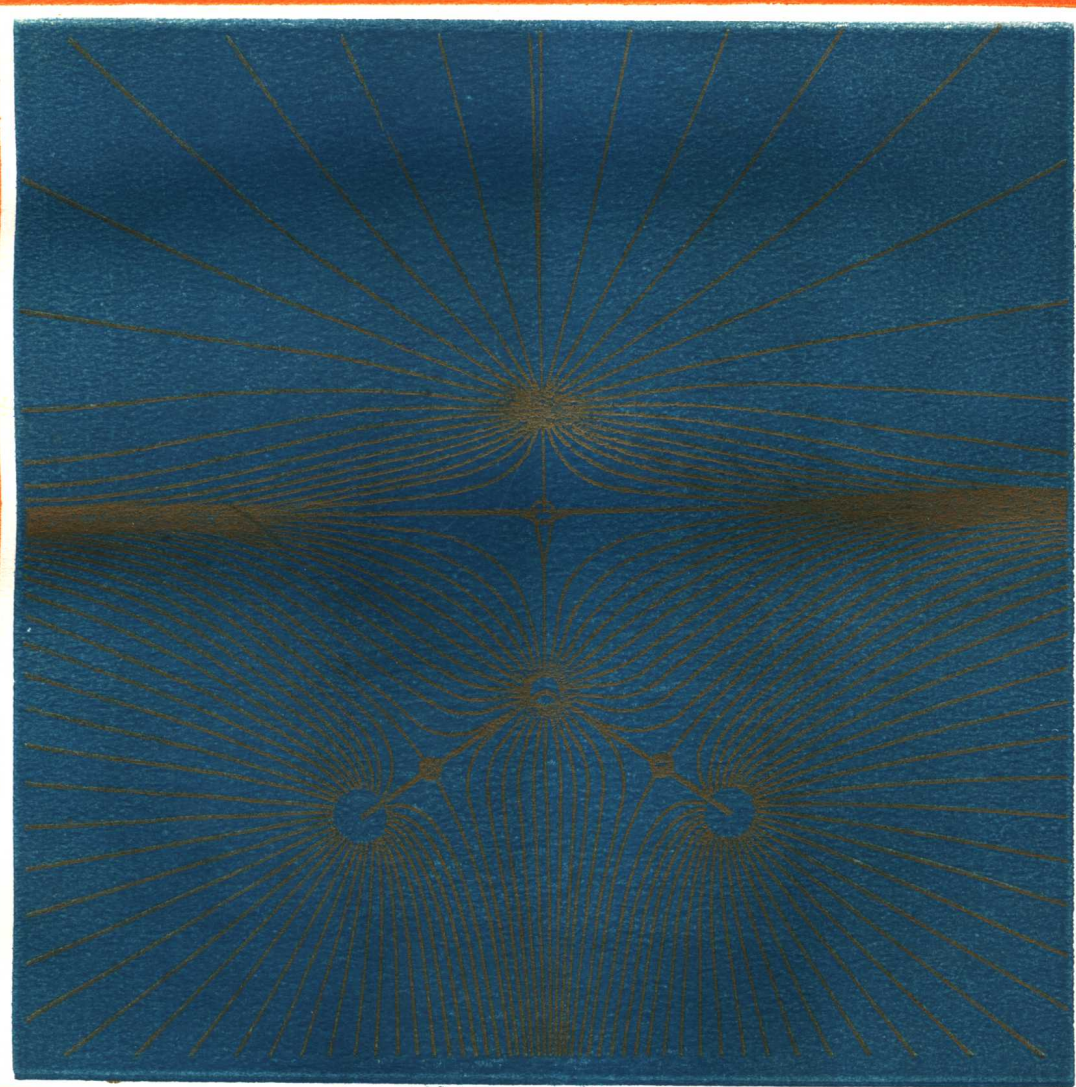


高等学校教材

应用量子化学

刘靖疆



12

高等教育出版社

高等学校教材

应用量子化学

刘 靖 疆

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是在简要介绍量子力学基本原理的基础上,着重介绍在化学中的应用。全书共十章,内容有量子力学基础;化学键理论,包括共价键、配价键和金属键理论,重点介绍了前线轨道理论,并用之解释离子、分子、自由基、光化学四种类型的多种反应;书中还介绍了量子化学的计算方法,对 IR、UV、NMR、ESR 等光谱的基础亦作了必要介绍。全书取材广泛,内容较新,编写简明扼要,尽量避免数学推导,应用实例较多,每章末均附有课外阅读的参考书目。

本书是作为高等学校非物理化学专业研究生教材,也可作为化学及相关学科高年级学生及科研人员参考使用。

高等学校教材

应用量子化学

刘靖疆

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京市通县觅子店印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.75 字数 490 000

1994 年11月第1版 1994 年11月第1次印刷

印数 0001— 1 580

ISBN7-04-004890-6/O·1343

定价10.50元

前 言

本书是作者在南开大学化学系为非物理化学专业研究生开设的量子化学课程基础上编写而成的。它侧重应用。以福井謙一和 Hoffmann 获得诺贝尔奖为标志, 量子化学的成就已为化学界所公认。

本书不追求理论深度, 尽量减少公式的推导。而在介绍基本原理的基础上, 通过实例向学生说明量子化学的重要作用。使学生初步了解量子化学的方法。

本书前五章为基本要求, 后五章在阐述量子化学中的群论方法的基础上讲提高部分。本书重点为第二章化学键理论, 第五章前线轨道理论及第八章量子化学计算方法。在第二章中, 对共价、配价、金属三种化学键都兼容并蓄地介绍了几种理论, 并说明它们的优缺点及应用范围。着重介绍共价键理论, 特别是离域分子轨道。并尽量用这些理论去解释事实, 以建立静态结构决定物质性质的观点, 及明确化学键理论的重要性。在第五章中用前线轨道讨论了饱和分子、自由基及光化学等不同类型的化学反应。通过应用来说明动态反应中前线轨道的重要性。第八章中结合各种量子化学计算方法的介绍, 列举了很多实例。通过实例不仅可了解各种方法的特点, 还可了解量子化学的计算结果如何去解释化学问题。

在内容安排上把一些理论分散在应用章节中讲述, 避免了理论过分集中及空泛, 又可在应用中巩固, 如变分法与休克尔分子轨道理论(HMO) 结合; 微扰法与微扰分子轨道理论(PMO) 结合。对光谱也给予了一定的重视, 如在群论及含时微扰中讨论红外(IR), 紫外(UV) 及喇曼(Raman) 光谱; 在角动量一章中讨论了原子光谱、核磁共振谱(NMR) 及电子自旋共振(ESR) 谱。本书最后一章介绍量子统计力学。这是因为前几章量子化学计算和讨论都是以分子和原子为对象, 并把结果直接与实验事实相比较, 包括化学反应的讨论。但一般说宏观性质并不能简单地由微观粒子性质直接得出, 也不是它们的简单加合。所以列举了几个例子说明此观点, 特别是与量子现象有关的统计现象。另外考虑教材内容还需要反映一些新的成就, 如等瓣相似性、内禀反应坐标、相互作用前线轨道、同谱分子等, 特别尽可能反映我国量子化学家的成就, 如 $9N-L$ 规则、 $nx\sigma\pi$ 格式等。

本教材的编写工作得到了唐敖庆教授、徐光宪教授和高振衡教授的关心和指导, 在此特致深切谢意。

限于作者水平, 内容错误及安排欠妥之处在所难免。望专家及读者批评指正。

刘靖疆

1992 年

目 录

第一章 量子力学基础.....1	第二章 化学键理论.....14
一、基本假设.....1	一、化学键.....14
1. 假设 I——状态函数和几率.....1	二、共价键理论.....16
(1) 状态函数和几率.....1	1. 共价键的两种模型.....16
(2) 状态函数的条件.....1	(1) 价键理论和分子轨道理论.....16
(3) 态叠加原理.....1	(2) 实验检验.....16
(4) 状态函数可给出体系一切运动性质.....2	2. 价键理论.....18
2. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符.....2	(1) 双原子分子的价键理论.....18
3. 假设 III——本征态和本征值.....3	(2) Rumer 规则.....19
(1) 本征函数的正交性.....3	(3) 杂化轨道理论.....20
(2) 本征函数的完全性.....3	3. 分子轨道和定域化 σ 键.....22
4. 假设 IV——平均值.....3	(1) Born-Oppenheimer 近似.....22
5. 假设 V——态随时间变化的 Schrödinger 方程.....4	(2) 轨道近似.....23
6. 示例.....4	(3) 离域分子轨道.....24
(1) 原子电荷.....5	(4) 定域分子轨道.....26
(2) 键序.....5	(5) 离域轨道和定域轨道的等价性.....30
(3) 自由价.....5	4. 多于三重的键—— δ 键和 ϕ 键.....31
(4) 光谱跃迁.....5	(1) 四级键.....31
(5) 电环合反应.....6	(2) Cotton 的金属——金属多重键理论.....31
(6) 环加成反应.....6	(3) 3.5 级键和 3 级键.....33
二、算符.....6	5. 金属原子簇化合物的结构规则—— $9N-L$34
1. 算符的相等.....6	(1) Lauher 的原子簇价分子轨道数.....34
2. 算符的加法和乘法.....6	(2) $9N-L$ 结构规则.....34
3. 算符的对易.....6	(3) 应用.....35
4. 线性算符.....7	6. 等瓣相似性.....36
5. 算符的本征值与本征函数.....7	(1) 模型简化.....36
6. Hermite 算符.....7	(2) 等瓣相似性.....36
三、力学量同时具有确定值的条件.....8	(3) 在结构解释上应用举例.....40
四、测不准关系.....8	7. 共价的新定义与 $(\pi\sigma\pi)$ 格式.....41
五、Pauli 原理.....9	(1) 共价的新定义.....41
六、Hellmann-Feynman 定理.....10	(2) 原子簇与有关分子的结构规则—— $(\pi\sigma\pi)$ 格式.....44
七、维里定理.....11	8. 价键理论与分子轨道理论在全组态意义下的统一.....45
1. 定理证明.....11	三、配位场理论.....48
2. 一些具体形式.....12	

1. 晶体场理论	48
(1) 静电势的描述	48
(2) d 体系	49
(3) d^N 体系	53
(4) Jahn-Teller 效应	53
(5) 过渡金属配合物的电子光谱	56
(6) 过渡金属配合物的磁性	56
(7) 晶体场理论的改进	58
2. 分子轨道理论	60
(1) 共价成键作用	60
(2) 中心原子轨道与配位体群轨道的组合	60
3. 应用示例	63
(1) 对称禁阻反应的解禁 $(2+2)$	63
(2) 反位影响与反位效应	65
四、金属键理论	67
1. 自由电子理论	68
(1) 三维方势阱	68
(2) 自由电子的能态密度	69
(3) 非完全自由电子能级在周期场中的分裂	71
(4) 金属相互溶解度	71
(5) 金属间化合物的组成	73
2. 价键理论	74
(1) 共价键数与金属半径	74
(2) 电磁性	75
3. 分子轨道理论	76
五、分子的立体化学	77
1. Walsh 规则	78
2. 角重叠模型	80
(1) 重叠积分的角度相关	80
(2) 角重叠方法	81
(3) d 轨道的角重叠模型	83
3. 分子力学	84
(1) 分子力场	84
(2) 分子间作用力场	85
(3) 分子几何构型	86
(4) 环烃的构象互变	87
(5) 生成热与张力能	88
(6) 在生物化学中的应用	88
第三章 变分法与 Hückel 分子轨道法 (HMO)	98
一、变分法原理	98
二、线性变分法	99

三、HMO 的基本原理	100
1. 假定	101
2. 举例	102
四、具有重复单元分子的 HMO——差分方程法	104
1. 多烯烃	104
2. 环多烯烃	106
3. 环烯烃的芳香性	107
五、交替烃与非交替烃	108
1. 交替烃的若干定理	108
2. 非交替烃	110
六、同系线性规律	110
七、杂原子的引入	113
八、 σ 体系的处理	116
1. LCO 近似	116
(1) 甲烷	116
(2) σ - π 相互作用	117
(3) n - σ 相互作用	119
2. LCAO 方法	119
九、同谱分子	121
1. 同谱点和无约束点	121
2. 找出同谱点和无约束点的方法	121
十、 π 体系处理的改进与发展	123
1. Wheland 近似	123
2. PPP 法	125
第四章 定态微扰法与微扰分子轨道法 (PMO)	127
一、定态微扰理论	127
1. 无简并情况下的一级微扰	127
2. 无简并情况下的二级微扰	129
3. 简并情况下的微扰	129
二、PMO 法	130
1. 库仑积分 α 的改变对分子轨道的影响	131
2. 共振积分 β 的改变对分子轨道的影响	132
3. 总 π 电子能量、原子电荷和键级之间的关系	133
4. 含简并能级的情况	135
三、PMO 关于芳香性的讨论	137
1. 偶交替烃的芳香性	137
2. 偶非交替烃的芳香性	140

四、化学活性的静态理论	141
五、广义微扰理论(GPT)	142
1. 分子间的一级微扰	142
2. 分子间的二级微扰	143
3. 广义微扰理论	144
第五章 前线轨道理论(FMO)	146
一、前线轨道理论概述	146
1. 原始的前线轨道理论	146
2. 前线轨道的相互作用	147
(1) HOMO-HOMO 相互作用	147
(2) HOMO-LUMO 相互作用	148
(3) SOMO-SOMO 相互作用	148
3. 应用示例	149
(1) 饱和原子的取代反应	149
(2) 电环合——开环反应	150
(3) 环加成反应	150
(4) 螯合反应	153
(5) σ 键迁移重排反应	154
(6) Diels-Alder 反应中的次级效应	157
(7) 芳香化合物的取代反应	158
(8) 分子化合物	159
(9) 芳香性	161
(10) 立体电子效应——($n-\sigma^*$) 前线轨道作用	162
二、游离基反应的前线轨道理论	164
1. 亲核和亲电游离基	164
2. 氢和卤原子的夺取	165
3. 向双键的加成反应	167
4. 芳环上的取代反应	167
5. 两可自由基	169
三、光化学反应的前线轨道理论	170
1. 光化学反应的前线轨道相互作用	170
2. 光化环加成及电环合反应	171
3. 光化芳香取代反应	172
(1) 亲电取代	172
(2) 亲核取代	174
4. 烯烃的二聚	175
四、微扰理论结果	177
1. 估算反应性的前线轨道方程	177
2. 离子反应	177
(1) 软硬性	177
(2) 无机离子对有机亲电物的亲核性	177
(3) 两可亲核物	179

(4) α -效应	181
3. 双烯加成	182
(1) 环加成反应的相对速率	182
(2) 定向选择性	184
4. 反应性的分子轨道理论定量处理	186
五、FMO 的应用范围	187
六、相互作用前线轨道	188
第六章 群论简介	193
一、群论基础	193
1. 定义	193
2. 乘法表	193
3. 基在群元素作用下的变换	194
二、群表示理论与特征标	194
1. 群的矩阵表示	194
2. 不可约表示与可约表示	196
(1) 等价表示	196
(2) 可约表示	196
(3) 不可约表示	196
(4) 点群的不可约表示符号	197
3. 特征标	197
三、对称匹配函数	197
1. 波函数作为不可约表示的基	197
2. 投影算符	199
3. 对称匹配函数的构造	199
(1) 步骤	199
(2) 实例	199
四、久期行列式的简化	201
1. 积分值的判断	201
2. 久期行列式的简化	201
五、关于群的补充知识	204
1. 群元素的类	204
2. 子群	204
3. 广义正交定理	204
4. 有关不可约表示的几个规则	205
5. 直积表示	205
六、晶体场中中心原子的能级分裂	205
1. 原子轨道构成三维旋转群不可约表示基	205
2. 晶体场中的能级分裂	207
七、分子振动	208
1. 简正坐标	208
2. 分子振动可约表示特征标 $\chi(R)$ 的计算及	

分析	210
3. 对称坐标的生成	212
4. 利用简并度判断结构对称性	213
八、位置群与商群	214
1. 位置群分析	215
2. 商群(因子群)分析	216
第七章 含时微扰与光谱跃迁	225
一、含时微扰	225
二、Einstein 吸收和发射系数	226
三、跃迁矩	227
四、氢原子的选择定则	230
五、简谐振子的选择定则	231
六、多原子分子的电子光谱	231
1. Franck-Condon 原理	231
2. 多原子分子电子光谱概况	233
3. 电荷转移(CT)跃迁	233
七、跃迁几率的群论讨论	234
1. 原则表述	234
2. 电子光谱	234
(1) 甲醛的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	234
(2) 吡啶的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	236
(3) 苯的电子振动耦合	236
(4) 无辐射跃迁	238
3. 振动光谱	240
(1) IR 光谱	240
(2) Raman 光谱	241
(3) 相互排斥规则	241
(4) 实例	241
第八章 量子化学计算方法	244
一、Hartree-Fock-Roothaan 方程	244
二、推广的 Hückel 分子轨道方法(EHMO)	244
1. 方法概要	245
2. 应用示例	245
(1) 三氧桥六烷基三铈原子簇 $\text{Re}_3(\mu_3\text{-Cl})_3\text{R}_6$ (R 为 CH_2SiMe_3) 中的化学键	245
(2) 固氮酶模型化合物的成键情况及配位活化	248
(3) $[\text{CuCo}(\text{CO})_4]_n$ 的能谱和能带研究	250
三、半经验方法(CNDO, INDO, MNDO)	252
1. 全微分重叠法(CNDO)	252

(1) 基本近似	252
(2) 应用示例	253
(a) 键级描写	253
(b) 苯的硝化与氯化	254
(c) 光谱解释	256
(d) 非晶态半导体的缺陷态化学键	257
(e) 离子晶体中的电子态	257
2. 间微分重叠法(INDO)	258
(1) 方法概要	258
(2) 应用示例	259
(a) CNDO 及 INDO 对双原子键长及结合能等的计算	259
(b) NMR 偶合常数的计算	260
(c) MINDO 对生成热及平衡几何的计算	261
(d) 含双三齿过氧单元的四核稀土络合物的电子结构	262
(e) 有机显色剂配位点的讨论	263
(f) 关于 $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ 络合物的电还原机理	263
3. 改进的忽略双原子微分重叠法(MNDO)	266
四、从头计算法(<i>ab initio</i>)	269
1. 方法概要	269
(1) STO-NG 法	270
(2) 劈裂基组法	270
2. 应用示例	271
(1) 平衡几何构型	271
(2) 组胺衍生物的分子静电势	271
(3) 能量与电荷分布分解法(ECDD)	273
(a) 电子给受络合物(EDA)的研究	274
(b) 氢键本质的研究	275
(4) H_2 与 I_2 反应的履势法研究	276
(5) 反应势能面与内禀反应坐标(IRC)	277
(6) 烷基 C-H 键的催化活化	280
(7) 相对论效应的引入	282
(8) 关于熔盐——液体金属溶液的研究	284
(9) 分子电荷密度分布的拓扑学性质	285
(10) 不饱和卡宾与环卡宾反应的机理	286
(11) 关于锂键(lithium bond)的研究	292
五、 X_α 方法	294
1. 方法概要	294
2. 应用示例	295
(1) “前-后”过渡金属的异核双金属络合物中的键	295
(2) 高温超导体模型化合物	298

第九章 角动量.....304

一、角动量一般理论.....304

1. 轨道角动量算符.....304

2. 轨道角动量的对易关系.....305

二、有心力场中的原子.....306

三、自旋角动量.....308

1. 实验基础.....308

(1) 碱金属光谱的双线.....308

(2) Stern-Gerlach 实验.....309

2. 自旋算符和自旋波函数.....309

3. 自旋多重态.....311

四、角动量耦合.....313

五、自旋-轨道相互作用.....316

六、核自旋耦合与 NMR.....318

1. 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 等同核的体系(A_2 系).....318

2. 两个自旋 $\frac{1}{2}$ 非等同核的体系(AB系).....320

七、核与电子自旋耦合及 ESR.....322

1. 超精细分裂.....322

2. 有机 π 自由基的 ESR.....324

第十章 量子统计力学概述.....328

一、三种统计系综.....328

1. 系综.....328

2. 微正则系综.....329

3. 正则系综.....329

4. 巨正则系综.....329

二、三种统计法.....329

1. Bose-Einstein 统计法.....330

2. Fermi-Dirac 统计法.....330

3. Maxwell-Boltzmann 统计法.....330

三、应用举例.....331

1. 橡胶的高弹性.....331

(1) 分子内旋转.....331

(2) 高分子链的末端距.....331

(3) 高弹性的统计理论.....334

2. 金属中自由电子对热容的贡献.....335

3. 超导电性与超流动性.....337

第一章 量子力学基础

一、基本假设

由于波粒二象性, 微粒子的运动不能用经典力学来描写。这里以公理化的形式阐明量子力学的基本假设。

1. 假设 I——状态函数和几率

(1) 状态函数和几率

微观体系的任何状态可由坐标波函数 $\Psi(q, t)$ 来表示。 $\Psi(q, t)$ 是体系内所有微粒子的坐标 $q_1, q_2, q_3, \dots, q_f$ 和时间 t 的函数, 即

$$\Psi \equiv \Psi(q, t) \equiv \Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) \quad (1.1.1)$$

式中 $f=3N$ 为体系的空间自由度, N 为体系的微粒数, q 为 $q_1, \dots, q_f$ 的缩写。 $\Psi^*\Psi d\tau$ 表示在时间 t 发现体系在 f 维微体积 $d\tau$ 内的几率, 即在时间 t , 体系在 $(q_1, \dots, q_f)$ 至 $(q_1+dq_1, \dots, q_f+dq_f)$ 之间的几率 $dW(q, t)$ 。

$$dW(q, t) = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)d\tau \quad (1.1.2)$$

式中 $\Psi^*(q, t)$ 为 $\Psi(q, t)$ 之共轭复函数, 如为实函数, 则 $\Psi^*(q, t) = \Psi(q, t)$ 。

粒子在全空间出现的几率等于 1, 故

$$W = \int \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)d\tau = 1 \quad (1.1.3)$$

几率密度 ρ 等于

$$\rho(q, t) \equiv \frac{dW(q, t)}{d\tau} = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t) \quad (1.1.4)$$

(2) 状态函数的条件

(a) 连续性: 状态函数 Ψ 在变数变化的全部区域内必需是连续的, 而且有连续的一级微商。

(b) 单值性: 由于 $\rho = \Psi^*\Psi$ 代表几率密度, 所以 Ψ 必需是坐标和时间的单值函数。

(c) 平方可积: 积分

$$\int \Psi^*\Psi d\tau = c \quad (1.1.5)$$

必需是有限的。如果 c 等于无穷大, 那么波函数就无法归一化。

(3) 态叠加原理

如果波函数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 描写微观体系的 n 个可能的状态, 则由这些波函数的线性叠加所得出的波函数

$$\begin{aligned}\Psi &= c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n \\ &= \sum_n c_n\psi_n\end{aligned}\quad (1.1.6)$$

也是一个状态。其中 $c_1, c_2, \dots, c_n$ 是任意数, ψ_i 所描写的状态出现的几率与 $c_i^*c_i$ 成正比。

例如: ψ_{2s}, ψ_{2p} 为碳原子的 $2s$ 及 $2p$ 状态波函数

$$\psi_a = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

$$\psi_b = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_c = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\psi_d = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

为碳原子允许状态,常叫 sp^3 杂化轨道,这种状态中 s 与 p 轨道出现的几率为 $1:3$ 。其中 ψ_{2s}, ψ_{2p} 所描写的态为单纯态(本征态); $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$ 所描写的状态为混合态(非本征态)。

(4) 状态函数可给出体系一切运动性质。故知道了 $\Psi(q, t)$ 就知道了体系的一切运动性质。这就是状态函数的含义和重要性。

2. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符

对于体系的每一个可观测的力学量,有一个对应的线性厄米算符。组成为力学量算符的规则如下:

(1) 如力学量 F 是 q 和 t 的函数(q 是 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 的缩写),则其算符就是 F , 即

$$\hat{F}(q, t) = F(q, t) \quad (1.1.7)$$

(2) 如力学量 G 是 q, p 和 t 的函数,则其算符为

$$\begin{aligned}\hat{G}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) \\ = G(q_1, \dots, q_f, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_f}, t)\end{aligned}\quad (1.1.8)$$

表 1.1 力学量及其算符

力 学 量	算 符
时间 t	$\hat{t} = t$
位置 q_i	$\hat{q}_i = q_i$
动量 p_i	$\hat{P}_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_i}$
角动量 $M_z = xP_y - yP_x$	$\hat{M}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$
动能 $T = \sum_{i=1}^N T_i$	$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2\right)$
总能 $H = T + V$	$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + V(q_1, \dots, q_{3N})\right)$

在表 1.1 中列出若干力学量及其对应的算符。其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为 Planck 常数; ∇_i^2 为

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

称 Laplace 算符, 与动能有关。 $\hat{H}$ 叫 Hamilton 算符为总能量算符。

3. 假设 III——本征态和本征值

如果算符 $\hat{G}$ 有 $\Psi(q, t)$ 存在, 满足如下关系:

$$\hat{G}\Psi(q, t) = G_i\Psi(q, t) \quad (1.1.9)$$

其中 G_i 为常数, 则将 $\Psi(q, t)$ 所描写的态称为力学量 $\hat{G}$ 的本征态。式(1.1.9) 称为力学量 $\hat{G}$ 的本征方程。 G_i 称为 $\hat{G}$ 的第 i 个本征值。 $\Psi(q, t)$ 为相应的本征函数。

(1) 本征函数的正交性

如果 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是 Hermite 算符 $\hat{g}$ 的本征函数, 则

$$\int \psi_k^* \psi_l d\tau = \delta_{kl} \quad (k, l = 1, 2, \dots, n) \quad (1.1.10)$$

其中

$$\delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{当 } k=l \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } k \neq l \text{ 时} \end{cases}$$

(2) 本征函数的完全性

如果 $\hat{g}$ 是满足一定条件的 Hermite 算符, 它的以 λ_n 为本征值的本征函数是 $\psi_n(x)$, 则任一函数 $\phi(x)$ 可展开为级数

$$\phi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad (1.1.11)$$

4. 假设 IV——平均值

任何力学量在任何态中都可有平均值, 可按下式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int \Psi^*(q, t) \hat{G}\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \Psi(q, t) d\tau \quad (1.1.12)$$

如果 $\Psi(q, t)$ 是 $\hat{G}\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right)$ 的本征函数时, 平均值即为本征值, 即

$$\begin{aligned} \overline{G(q, p, t)} &= \int \Psi^*(q, t) G_0 \Psi(q, t) d\tau \\ &= G_0 \int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau \\ &= G_0 \end{aligned}$$

如果 $\Psi(q, t)$ 不是 $\hat{G}\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right)$ 的本征函数, 平均值为各本征值的某种平均。因为

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n(q, t)$$

$$\begin{aligned}
\overline{G} &= \int \Psi^*(q, t) \hat{G} \Psi(q, t) d\tau \\
&= \sum_{m, n} c_m^* c_n \int \Psi_m^*(q, t) G_n \Psi_n(q, t) d\tau \\
&= \sum_{m, n} c_m^* c_n G_n \delta_{mn} \\
&= \sum_n |c_n|^2 G_n
\end{aligned} \tag{1.1.13}$$

说明 G 只不过是 G_n 以某波函数的组合系数绝对值平方为几率出现的平均值。因为

$$\begin{aligned}
\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau &= \sum_{m, n} c_m^* c_n \int \Psi_m^*(q, t) \Psi_n(q, t) d\tau \\
&= \sum_{m, n} c_m^* c_n \delta_{mn} \\
&= \sum_n |c_n|^2 \\
&= 1
\end{aligned}$$

说明总的几率为 1 (归一化)。而且测量中得到可能值必然是 G_n 中的一个。这也可看出本征值的含义。

例如原子中的 sp^3 杂化轨道, 其中能量、角动量都无定值, 只有平均值, 都是 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 态各以 1:1:1:1 的比例出现的平均值。当测量能量时, 只会得 E_{2s} 及 E_{2p} 。故 $2s$ 、 $2p$ 为本征态, sp^3 为非本征态。

5. 假设 V ——态随时间变化的 Schrödinger 方程

微观粒子在某一时刻的状态函数 $\Psi(q, t)$ 为已知时, 以后时间的粒子运动状态, 由 Schrödinger 方程给出

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}\left(q, -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}, t\right)\Psi(q, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q, t) \tag{1.1.14}$$

此方程的含义可以理解为, 态随时间的变化是由 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 作用的结果。如

$$\Psi(q, t) = \psi(q)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

则方程化为

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.1.15}$$

为定态 Schrödinger 方程。定态的几率分布为

$$dW = \Psi^*(q, t)\Psi(q, t)d\tau = \psi^*(q)\psi(q)d\tau$$

不随时间而变化。

如状态函数 $\Psi(q, t)$ 为已知, 则各力学量之本征值及平均值也知道, 而且随时间如何变化也知道。也就是说, 一切微观性质都知道了。

6. 示例

以丁二烯为例, 当得到波函数后可以获得哪些信息。用 HMO 方法求得丁二烯的 π 轨道及

其能级如图 1.1 所示。

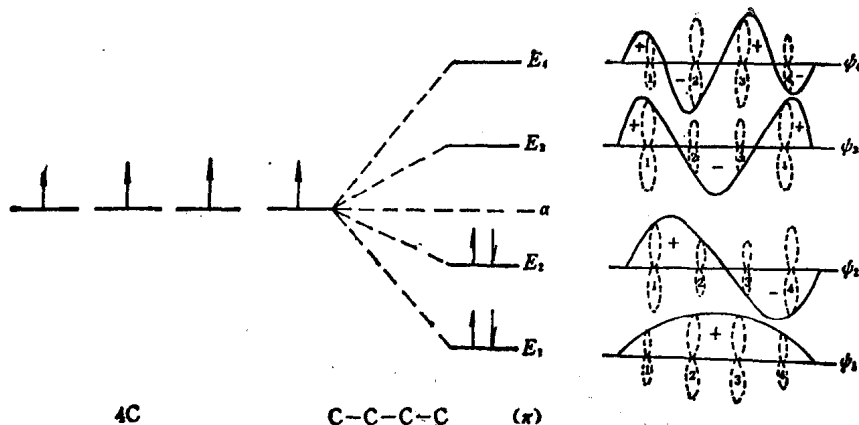


图 1.1 丁二烯 π 分子轨道和能级示意图

$$\psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

(1) 原子电荷^[1]: $q_r = \sum_i n_i c_{ir}^2$

其中 q_r 为第 r 个原子上的电荷, n_i 为第 i 个分子轨道上的电子数, c_{ir} 为第 i 个分子轨道中第 r 个原子轨道系数, HMO 法对丁二烯得

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1.000$$

即 π 电荷在各原子上平均分配, π 净电荷为 0。 π 电子引起的偶极矩为 0。

(2) 键序^[2]: $p_{rs} = \sum_j p_{rs}^j = \sum_j n_j c_{jr} c_{js}$

p_{rs}^j 为第 j 个分子轨道中 rs 原子间键序, 即 $p_{rs}^j = c_{jr} c_{js}$ 。 故 $p_{12} = p_{34} = 0.894$, $p_{23} = 0.447$ 。 说明 2, 3 原子之间的 π 键较弱。

(3) 自由价^[3]: $F_r = N_{\max} - N_r$

其中 F_r 为原子 r 的自由价, N_r 是和原子 r 相连的所有化学键的键序之和, $N_{\max}$ 是三次甲基-甲中间碳原子的所有化学键的键序之和, 作为标准, $N_{\max} = 1.732$ 。 $F_1 = 0.838$, $F_2 = 0.391$, 说明在丁二烯中易于发生 1, 4 加成。

(4) 光谱跃迁

由 HOMO(最高占有轨道)至 LUMO(最低空轨道)的跃迁是允许的。因 $\psi_2 \times \psi_3$ 为奇函数, 而 $\psi_2 \times \psi_3 \times x$ 为偶函数, x 方向偶极跃迁几率为 B_{23} 。

$$B_{23} \propto \int \psi_2(x) \psi_3(x) dx = \int \psi_2(x) \psi_3(x) x dx > 0$$

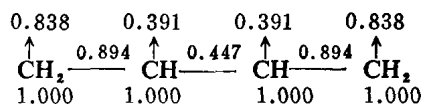
(5) 电环合反应

由前线轨道 HOMO(ψ_2) 分析知道加热顺旋。加光后 LUMO(ψ_3) 变为最高占有轨道, 应对旋。

(6) 环加成反应

丁二烯与乙烯加成可在加热下进行, 而丁二烯与丁二烯生成-[1,5]环辛二烯要光照才有利。

常将原子电荷、键序和自由价画在一张图上叫分子图。箭头指示为自由价, 原子电荷写于原子下, 键序写在键上, 如下所示:



其它, 如磁性、旋光、电偶极矩、电四极矩等, 以及取代丁二烯加成反应中的活性差异等, 都可由波函数求出。

二、算符(亦称算子, operator)

设某一种运算把函数 u 变为函数 v , 用符号表为

$$\hat{F}u = v$$

而表示这种运算的符号 $\hat{F}$ 就称为算符。

1. 算符的相等

如果两算符 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 分别作用于任一函数 u 所得出的两新函数相等, 即如果

$$\hat{F}u = \hat{G}u$$

其中 u 为任意函数, 则我们说, 算符 $\hat{F}$ 等于算符 $\hat{G}$, 即

$$\hat{F} = \hat{G} \quad (1.2.1)$$

2. 算符的加法和乘法

如果对任意函数 ψ , 算符 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ 适合

$$\hat{C}\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$$

则

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$$

这就是算符加法的定义。

如果适合

$$\hat{C}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$$

则

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (1.2.2)$$

这就是算符乘法的定义。由定义知

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \quad (1.2.3)$$

3. 算符的对易

在一般情况下, 算符的乘法不能对易, 即

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad (1.2.4)$$

如

$$\hat{A} = \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}, \hat{B} = \hat{q}_i$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{p}_i \hat{q}_j \psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} (q_j \psi)$$

$$= -i\hbar \left[\delta_{ij} \psi + q_j \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right]$$

或

$$(\hat{p}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{p}_i) \psi = -i\hbar \delta_{ij} \psi$$

即

$$\hat{p}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{p}_i = -i\hbar \delta_{ij} \quad (1.2.5)$$

当 i, j 相同时不对易; i, j 不同时对易。

4. 线性算符

设 u_1, u_2 为任意函数, 如算符满足下式

$$\hat{F}(c_1 u_1 + c_2 u_2) = c_1 \hat{F} u_1 + c_2 \hat{F} u_2 \quad (1.2.6)$$

$\hat{F}$ 即为线性算符。如 $x, \frac{d}{dx}, \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$ 等都是线性算符, $\sqrt{\quad}$ 不是线性算符, 因为

$$\sqrt{c_1 u_1 + c_2 u_2} \neq c_1 \sqrt{u_1} + c_2 \sqrt{u_2}$$

5. 算符的本征值与本征函数

如果一个算符 $\hat{F}$ 作用于函数 u , 所得结果等于一个常数 λ 与 u 的乘积。

$$\hat{F}u = \lambda u \quad (1.2.7)$$

则称 λ 为算符 $\hat{F}$ 的本征值, u 称为算符 $\hat{F}$ 的本征函数。 λ 可为实数, 也可为复数。本征值的数目可以是有限的也可以是无限制的; 在本征值无限多的情况下, 本征值的分布可能是分立的, 也可能是连续的。前者组成分立谱, 后者组成连续谱。

对应于一个本征值, 算符可能只有一个本征函数, 但也有可能有不止一个相互独立的本征函数。如果有 r 个本征函数 $u_1, u_2, \dots, u_r$ 同属于一个本征值 λ , 而且不能找到 r 个常数 $c_1, c_2, \dots, c_r$ (它们不同时为 0) 使下面等式成立:

$$c_1 u_1 + c_2 u_2 + \dots + c_r u_r = 0 \quad (1.2.8)$$

则称本征值 λ 是简并的, 简并度是 r 。

原子轨道中 s 轨道是非简并的, p 轨道是三重简并的, d 轨道是五重简并的, f 轨道是七重简并的。

6. Hermite 算符

设 u 和 v 是两个任意函数, 如果算符 $\hat{F}$ 满足下列等式:

$$\int u^* \hat{F} v d\tau = \int (\hat{F} u)^* v d\tau \quad (1.2.9)$$

若以 $d\tau$ 代表所有变数的微体积元, 积分为对所有变数的全部区域积分, 则称 $\hat{F}$ 为 Hermite 算符 (或自共轭算符)。例如动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 是 Hermite 算符, 而 $\frac{\partial}{\partial x}$ 却不是。

Hermite 算符的重要性质: 它的本征值是实数。证明: 设 $\hat{F}u = \lambda u$

即 u 为 $\hat{F}$ 的本征函数, 对应的本征值为 λ 。在 (1. 2. 9) 式中令 u, v 都为 u , 则

$$\int u^* \hat{F} u d\tau = \lambda \int u^* u d\tau = \lambda \quad (1. 2. 10)$$

(1. 2. 9) 式右端

$$\int (\hat{F} u)^* u d\tau = \lambda^* \int u^* u d\tau = \lambda^* \quad (1. 2. 11)$$

由此得到

$$\lambda = \lambda^* \quad (1. 2. 12)$$

所以 λ 为实数。假设中把物理量与线性 Hermite 算符相对应, 是由于可满足态叠加原理的要求, 并且本征值为实数。

三、力学量同时具有确定值的条件

体系的两个力学量 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 同时具有确定值的条件是 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 可以对易, 即

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \quad (1. 3. 1)$$

证明: 现就算符的本征值无简并的情况证明。设 ψ_n 是 $\hat{F}$ 的任一本征函数, 本征值是 λ_n , 则

$$\hat{F}\psi_n = \lambda_n \psi_n$$

且

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \lambda_n \hat{G}\psi_n \quad (1. 3. 2)$$

因为 $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 是可对易的, 所以

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n \quad (1. 3. 3)$$

把 (1. 3. 3) 式代入 (1. 3. 2) 式, 得

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \lambda_n \hat{G}\psi_n \quad (1. 3. 4)$$

这说明 $\hat{G}\psi_n$ 也是 $\hat{F}$ 的本征函数, 本征值是 λ_n 。已假定 λ_n 没有简并, 对应于 λ_n , $\hat{F}$ 的本征函数只有一个, 所以 $\hat{G}\psi_n$ 和 ψ_n 描写同一个状态, 即 $\hat{G}\psi_n$ 和 ψ_n 之间只相差一个常数。用 χ_n 表示这个常数, 则

$$\hat{G}\psi_n = \chi_n \psi_n \quad (1. 3. 5)$$

这就是说, ψ_n 也是 $\hat{G}$ 的本征函数, $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 有共同的本征函数 ψ_n 。 $\hat{F}$ 、 $\hat{G}$ 同时具有确定值。

我们经常讨论的是定态。定态中 $\hat{H}\psi = E\psi$ 。故只有与 $\hat{H}$ 对易的力学量算符才具有确定值。以原子为例, 可以与 $\hat{H}$ 对易的是总角动量平方算符 $\hat{M}^2$, 以及角动量在 z 方向的分量算符 $\hat{M}_z$ 。它们就是原子轨道主量子数 n 、角动量量子数 l (简称角量子数)、磁量子数 m 的来源, 也就是 $2s$, $2p$ 等轨道标记的来源。 $2s$ 确定了能量, 而且确定了总角动量为 0, 在 z 方向的分量自然也为 0; $2p$ 确定了能量, 而且确定总角动量为 1, 在 z 方向的分量为 0。在原子中动量与坐标都无确定值, 只有平均值, 因为它们的算符与 $\hat{H}$ 不对易。

四、测不准关系

如果两个力学量的算符是不对易的, 则两个力学量不能同时具有确定值。对坐标 x 和动量 p_x (共轭的) 定义