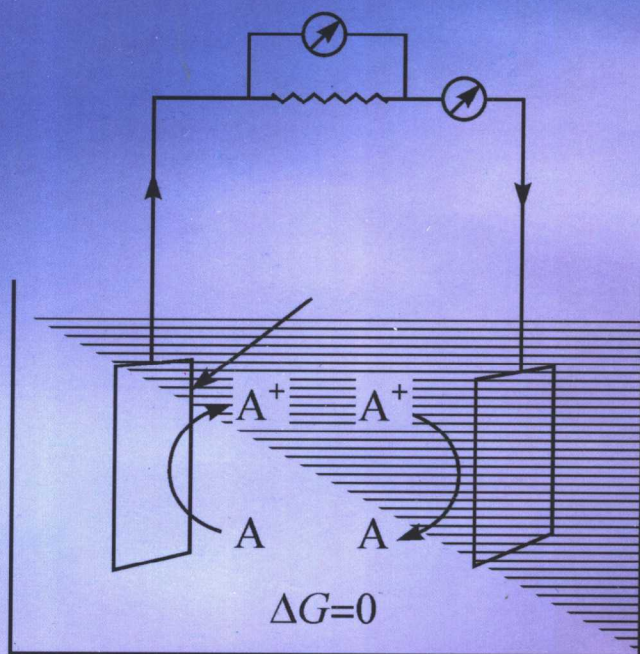


刘尚长 编著

光电催化化学



科学出版社

www.sciencep.com

光电催化化学

刘尚长 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一本全面介绍光电催化化学的专著,理论和实践相结合。全书共分十章,主要包括绪论,理论基础,光电催化反应和催化剂,量子光电催化动力学,有机、无机、半导体、聚合物、导电聚合物的光电催化化学,光电催化储能的理论与实践。深入讨论了光电催化化学的定义、研究对象、理论特点及其指导作用、催化作用本质、微观解释、各种多功能材料的合成、表征及微观结构、光电催化太阳能及各种光能的转化、储能理论与实践,着重介绍了分解水、固定 CO_2 和 N_2 的原理、特点、实用评价,对今后的应用和发展作了预示和展望。

本书可供高等院校化学专业,特别是催化专业高年级本科生、研究生和教师以及相关专业的科研技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

光电催化化学/刘尚长编著. —北京:科学出版社,2005

ISBN 7-03-015850-4

I. 光… II. 刘… III. ① 光催化 ② 电催化 IV. ① O644.11 ② O643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 008443 号

责任编辑:杨 震 吴伶俐 / 责任校对:鲁 素

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

44 *

2005 年 10 月 第 一 版 开本:85(720×1000)

2005 年 10 月 第一次印刷 印张:24 1/4

印数:1—2 000 字数:461 000

定价:52.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

化学学科之间、化学和其他学科之间的相互渗透是现代化学发展的一个显著标志。化学正面临着许多新的机会与挑战。光电催化化学就是由光化学、光物理学、光生物学、电化学、电物理学、电生物学、催化化学、催化物理学和催化生物学之间相互交叉而形成的一门新学科,是当代化学科学中的研究前沿,是具有战略意义的一个分支学科。新能源的开发和人类环境的净化,构成了现代科学很活跃的研究领域。矿物资源的日趋减少,促使人们另辟能源转换的新途径,寻求新方法,付出最少的代价和能量的消耗,创造出最多的新材料、最大的经济效益。光电催化化学这门新学科可以提供一个很好的服务工具。

近 20 年来,光、电、催化化学、物理学和生物学均取得了重大的发展,但光电催化化学著作却很少见到,尚未见有人提出过关于光电催化化学的定义。许多新颖的无机、有机分子反应,只有用光电催化原理才能得到清楚地说明。因此,促使我们思索,把散见的有关光电催化研究的最新成果组织起来,构成和谐的统一体,名曰《光电催化化学》,使它可以作为大学化学系高年级学生提高物理化学水平、扩大科学研究视野的专业教材。

本书理论和实践紧密结合,系统地阐述了光电催化化学基本原理、特点及应用前景,反映了该学科的最新研究成果和水平。内容新颖,系统完整。本书共分十章,第一章绪论,介绍了作者赋予“光电催化化学”的定义,光电催化化学的研究对象和范围;第二章理论基础,介绍了光电催化化学的基本理论、特点及其指导作用,评价了微观粒子的作用本质;第三章光电催化反应和催化剂,探讨了光电催化作用及催化剂作用的本质、特点及选择规律;第四章量子光电催化动力学,主要介绍微观反应机制及其解释;第五章有机光电催化化学、第六章无机光电催化化学、第七章半导体光电催化化学、第八章聚合物光电催化化学、第九章导电聚合物的光电催化化学,分别介绍了有机、无机、半导体、聚合物和导电聚合物的光电催化理论与实践,各种功能材料的合成、表征及微观结构;第十章光电催化储能的理论与实践,介绍了光电催化太阳能及各种光能的转化,储能理论与实践,特别介绍了分解水,固定 CO_2 和 N_2 的原理、特点、实用评价,对今后应用和发展作了预示和展望。

本书是在 10 多年的教学实践、修改、充实、提高、扩展基础上编写而成,可供高等院校化学系高年级本科生、研究生及相关领域科研人员参考。

光电催化化学是一门崭新的化学分支学科,尚处于进一步发展和完善之中,限于作者的学识水平,书中不当之处在所难免,敬请各位读者和专家指正。

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 光电催化化学的涵义和研究对象	1
1.2 光电催化化学的发展简史	1
1.3 光电催化化学研究的战略意义	3
1.4 光电催化化学的发展趋势	4
第二章 理论基础	5
2.1 概述	5
2.2 理论纲要	5
2.2.1 电子轨道、组态和状态	5
2.2.2 光诱导反应和热电子转移反应	19
2.3 光电催化量子化学	40
2.3.1 光的作用和本质	40
2.3.2 光的量子理论	41
2.3.3 电子的作用和本质	50
2.3.4 电子的量子理论	51
2.3.5 原子的作用 and 本质	54
2.3.6 原子的量子理论	55
2.3.7 分子中的原子	68
2.3.8 分子的作用和本质	99
2.3.9 分子的量子理论	99
2.3.10 光电催化的作用和本质	104
2.3.11 光电催化的量子理论	104
2.4 现代分子光电催化化学	110
2.4.1 引言	110
2.4.2 分子动力学	110
2.4.3 分子反应动态学	128
2.4.4 分子力能学	130
第三章 光电催化反应和催化剂	131
3.1 概述	131

3.2 反应分类	131
3.2.1 反应的分类	131
3.2.2 催化剂的组成	133
3.2.3 催化剂的分类方法	133
3.3 催化剂的作用	134
3.3.1 定义	134
3.3.2 选择性	134
3.3.3 动态性质	134
3.3.4 催化剂的分类	135
3.3.5 光电催化作用的化学基础	136
3.4 反应热力学	138
3.4.1 引言	138
3.4.2 热力学参数差的计算	138
3.4.3 热力学活化参数的计算	139
3.4.4 相关活化参数的物理意义	139
3.5 反应动力学	140
3.5.1 引言	140
3.5.2 反应速率的表示法	140
3.5.3 动力学参数及其相互关系	140
3.5.4 线性自由能关系与物质的反应性	143
3.6 光电催化动力学	143
3.6.1 引言	143
3.6.2 组织适配中催化能量和电子转移动力学	143
第四章 量子光电催化动力学	152
4.1 概述	152
4.2 光电发射进入真空中的速度	153
4.3 电场存在下光电发射进入真空中的速度	156
4.4 电解溶液中的光电发射速度的量子力学理论	158
4.5 光电化学动力学理论	161
4.6 半导体电极的光电效应	173
4.7 全电池体系	181
4.7.1 电极和电池电势之间的关系	181
4.7.2 TiO_2 光电催化驱动电池产生氢的速度的计算	182
4.7.3 半导体-电解质界面的 Gurevich 模型	183
4.8 量子光电催化电极动力学	184

4.8.1 引言	184
4.8.2 电化学电流密度和 Tafel 行为的量子理论	185
4.8.3 热模型和连续介质模型处理的速率-过电势关系	185
4.8.4 光谱和电化学跃迁之间的关系	189
4.8.5 电子转移过程中的绝热性和非绝热性	191
4.8.6 电极上电子转移的含时微扰理论	195
第五章 有机光电催化化学	206
5.1 概述	206
5.2 有机光电催化反应的定性理论	206
5.2.1 态相关对反应坐标能垒的作用	207
5.2.2 特殊结构参数之间的关系	207
5.3 最大正轨道重叠原理	207
5.4 轨道相互作用	208
5.5 轨道和状态相关图	209
5.6 反应坐标的选择与电子轨道和状态及其相关图的构造	210
5.7 协同光电催化周环反应的典型状态相关图	211
5.8 内含双自由基中间物的状态相关图	211
5.9 非协同光电催化反应的典型状态相关图:内含反应中间物(双自由基和两性离子)	213
5.10 酮 α 裂解的状态相关图	214
5.11 π, π^* 和 n, π^* 态初级光电催化反应的标准趋势	215
5.12 反应图的能曲面	216
5.13 实验方法示例	217
第六章 无机光电催化化学	220
6.1 概述	220
6.2 主族元素	220
6.2.1 阴离子	220
6.2.2 碱金属和碱土金属	220
6.2.3 硼	220
6.2.4 硅	221
6.2.5 氮、磷和砷	221
6.2.6 氧、硫、硒和碲	221
6.2.7 卤素	222
6.3 过渡金属络合物	222
6.3.1 引言	222

6.3.2 钛	222
6.3.3 钒	223
6.3.4 铬和钼	223
6.3.5 锰和铈	223
6.3.6 铁	223
6.3.7 钨	224
6.3.8 钨	224
6.3.9 铈	225
6.3.10 钴	225
6.3.11 铈	225
6.3.12 镍	225
6.3.13 钨和铂	225
6.3.14 铜	225
6.3.15 镧系	226
6.3.16 铈系	226
6.3.17 铜系	226
6.4 过渡金属有机化合物	226
6.4.1 钛	226
6.4.2 铈	226
6.4.3 铬、钨和钨	226
6.4.4 锰	227
6.4.5 铁	227
6.4.6 钨	227
6.4.7 钨	228
6.4.8 钴	228
6.4.9 铈	228
6.4.10 镍	228
6.4.11 钨	228
6.4.12 铂	228
6.4.13 铜	228
6.4.14 银	229
6.4.15 锌	229
6.5 二氧化碳的固定	229
6.5.1 二氧化碳氢化	229
6.5.2 二氧化碳的光电催化还原	229

6.6 氮的固定	230
6.6.1 引言	230
6.6.2 催化体系	230
第七章 半导体光电催化化学	233
7.1 概述	233
7.2 定义	233
7.3 半导体的化学物理基础	233
7.3.1 化学基础	233
7.3.2 物理基础	234
7.4 表面态	236
7.4.1 表面的性质与制备	236
7.4.2 表面态	238
7.5 半导体-气体体系	239
7.5.1 性质	239
7.5.2 电势定义和关系式	239
7.5.3 空间电荷区域	241
7.6 半导体的光电催化效应	241
7.7 理论基础	242
7.8 光电催化化学电池的设计	251
7.8.1 引言	251
7.8.2 材料选择	251
7.8.3 关键方程解	252
7.8.4 影响电池设计的因素	253
7.9 粉末半导体分解水	253
7.10 催化有机化合物的反应	254
7.11 光电催化动力学	256
7.11.1 引言	256
7.11.2 理论	256
7.11.3 实用装置	261
7.11.4 氧化还原配对发电	262
7.11.5 二氧化碳还原	262
7.11.6 氯气的制备	262
7.11.7 实用体系	262
7.11.8 通用光电催化化学反应器	264
第八章 聚合物光电催化化学	266

8.1 概述	266
8.2 聚合	266
8.2.1 加成聚合	266
8.2.2 缩合与接枝	272
8.2.3 交联	274
8.3 光的性质和发光性质	274
8.4 降解和氧化	276
8.4.1 聚烯烃	276
8.4.2 聚氯乙烯	277
8.4.3 聚苯乙烯	277
8.4.4 聚酯和聚醛	277
8.4.5 聚酰胺	279
8.4.6 聚氨基甲酸乙酯	279
8.4.7 聚氧苯和聚砜	279
8.4.8 橡胶	279
8.4.9 天然聚合物	280
8.4.10 其他聚合物	280
8.5 光电催化降解聚合物	281
8.5.1 光电催化活化加成物	281
8.5.2 光敏聚合物	281
8.6 光电催化稳定化作用	282
8.7 染料和颜料聚合物	284
第九章 导电聚合物的光电催化化学	285
9.1 概述	285
9.2 吡咯的光电催化聚合	285
9.2.1 导电聚合物的新奇作用	285
9.2.2 吡咯聚合	286
9.3 能量转换的光电催化化学	291
9.3.1 引言	291
9.3.2 光解问题的对策	291
9.3.3 光电催化化学能量转换	291
9.3.4 导电聚合物在光电催化化学池中的应用	293
9.4 导电聚合物的光电催化性质	298
9.4.1 引言	298
9.4.2 电子授体-受体络合物的催化作用	299

9.4.3 半导体聚合物的电催化作用	300
9.4.4 半导体聚合物的光催化作用	301
9.5 导电聚合物的光电催化作用	303
9.5.1 引言	303
9.5.2 光电催化装置:原理和定义	303
9.5.3 光电催化加速水裂解	306
9.6 控制界面的指导路线	307
第十章 光电催化储能的理论与实践	309
10.1 概述	309
10.2 光电催化诱导和热电子转移反应	311
10.2.1 量子理论近似	311
10.2.2 相关速度常数	312
10.3 光电催化分解水原理	312
10.3.1 引言	312
10.3.2 相关自组织和光诱导电荷分离	312
10.3.3 人工模拟绿色植物光体系Ⅱ裂解	314
10.3.4 胶体半导体	317
10.3.5 结论	328
10.3.6 水的还原和氢的生成	329
10.3.7 水的氧化和氧的生成	343
10.3.8 取自水的氢	354
10.3.9 简要评价	362
10.4 卟啉在天然合成和人工合成中的作用	362
10.4.1 引言	362
10.4.2 天然合成	363
10.4.3 光获得	366
10.5 光电催化作用和光合成中的半导体微粒体系	367
10.5.1 引言	367
10.5.2 半导体粉末和分散体的能带模型和氧化还原过程	368
10.5.3 纯半导体粉末分散体的光电催化过程	370
10.6 光电催化化学发展前景	375
主要参考文献	376

第一章 绪 论

1.1 光电催化化学的涵义和研究对象

关于光电催化化学的著作很少,尚未见到对光电催化化学的定义赋予一个完整的描述,这可能和本学科太年轻及“催化概念”难以确立的因素有关。诚然,有些学科的定义尽管没有很好的确立,这并不妨碍人们去研究它、利用它,但总是会受到影响的。因此,我们对光电催化化学的定义描述如下:光电催化化学是研究光电催化协同作用下原子的化分和化合的化学分支学科;说得更微观一点,光电催化化学是研究光电催化轨道协同作用下引起物质中轨道瞬时微扰规律的学科。包括光电催化剂的来源、获得、结构和性质及其催化反应物的合成、分离、转化性质、组成和结构、性质和组成与结构之间的关系,以及相互联系规律的理论 and 实践、应用研究等。所以,光电催化化学研究的对象和领域是十分广泛的,包括天上的、地下的、陆地的、海洋的、无机的、有机的、生物的、非生物的等。光电催化化学是一门崭新的学科,具有学术性、工业性、高科技性,乃至社会性的重要学科,日益受到人们的极大重视,今后会有奇迹般的发展。

1.2 光电催化化学的发展简史

光电催化现象普遍存在于自然界中。自从人类一诞生,人们就自发地利用了光电催化现象,如利用天然阳光暖身、种植,利用火取暖、熟食等。然而,人们自觉地利用光电催化现象和原理,认识光电催化作用本质,是循序渐进的,由浅到深,由低级到高级,从现象到本质,则是最近一两个世纪的事。伴随物理化学的形成和发展,光电催化化学相应的形成和发展起来。19 世纪到 20 世纪初,相继发现了电子,光的电磁性、光压和光的量子性,相应建立了原子电子论、光的电磁理论。20 世纪建立了光电量子理论。70 多年来,量子力学和量子化学取得了突飞猛进的发展,与此同时催化科学也取得了惊人的成就,能源科学和技术进入了一个崭新的时期,所有这些为我们创造了有益的条件,能够把光电催化化学抽象出来作为一门独立的新学科进行研究。

光电催化化学本源上属于物理化学范畴,本质上属于催化科学。光电既是化学反应的“驱动力”又是化学反应的催化剂;光电催化剂本身既是催化剂又是动力。表 1-1 列出了近一个世纪以来具有代表性的光电催化化学研究的一些重要成果。

表 1-1 光电催化化学研究的重要成果

时 间	名称和主要化学反应	光电催化剂形态	来源
距今 100 ~ 200 亿年前	宇宙的形成,类光子、原子电化学催化	类轨道催化剂	推测;刘尚长,生物、生命与催化,1981,中国
距今 46 亿年前	地球及超微细菌的形成	原子水平的光电催化超微细菌的本能利用	推测;刘尚长,生物、生命与催化,1981,中国
距今 32 亿~34 亿年	类细菌的微化石的形成,天然新陈代谢	原始生物的本能利用	R. E. Dickerson,化学进化和生命起源, Sci. Am., 11, 27(1979)(中译本),美国;刘尚长,生物、生命与催化,1981,中国
距今 10 亿~20 亿年	活细胞的形成,天然光电催化反应的作用	活细胞的本能利用	R. E. Dickerson,化学进化和生命起源, Sci. Am., 11, 27(1979)(中译本),美国
距今 0.5 亿~10 亿年	动植物的出现,新陈代谢中的光电催化作用	天然动植物的本能利用	J. W. Valentine,多细胞植物和动物的进化, Sci. Am., 11, 63(1979)(中译本);刘尚长,光电催化理论与实践,1993,中国
距今 10 万年左右	智人的出现	自发的利用太阳光合作用	S. L. Washburn,人类的进化, Sci. Am., 11, 99(1979)(中译本),中国
距今 1.2 万年	农业的出现	人们自觉的利用自然界的光电催化作用	美国化学科学机会调查委员会等,化学中的机会(中译本),80,1986,中国
距今 5000 年	玉米花生的种植	天然光电催化作用的利用	刘尚长,光电催化理论与实践,1993,中国
公元前 500~前 300 年	光现象的研究与著述	光现象本质的启始揭示	墨子,墨经,公元前 5~前 3 世纪,中国
公元前 2 世纪		光现象本质的描述	刘安王等,淮南子,中国
11 世纪	光现象的著述	光现象本质的描述	沈括,梦溪笔谈,中国
1895 年和 1897 年	电子的发现	电子本质的揭示	J. J. Thomson,气体的导电,1897,英国
1864 年	可见光、紫外光、红外光本质的统一性的建立	光本性的揭示	J. C. Maxwell, Electromagnetic Theory, 1864,英国
1900 年	光量子本性的发现	光本性的揭示	M. Planck, 量子假设,1900,德国
1905 年	光子假设的提出,光电效应的解释,光电方程的建立	光本性的揭示	A. Einstein,物理学纪事,1905,美国

续表

时 间	名称和主要化学反应	光电催化剂形态	来源
1950~1980 年	太阳能电池在人造卫星上的应用,光解水,光电解水及有机化合物的研究	光电催化反应的实际应用,能量的转换	M. Grätzel, Energy sources through photochemistry and catalysis Academic press, New York, etc, 1983
1980~1990 年	太阳能电池在宇宙飞船上的应用	人类自觉地应用光能和光电催化	
1990~1993 年	太阳能电池在航天飞机上的应用	光电催化的实际应用	M. W. Hunter II, Thrust Into Space, 1971, 美国
1993~	光电催化化学论述的出现	光电催化化学理论的统一描述	刘尚长, 光电催化化学, 1993, 中国

1.3 光电催化化学研究的战略意义

自然界留给人类的天然宝藏,如煤、石油、天然气等矿物资源总是很有限的,而且被人们利用时又带来了二次的环境污染,为了人类健康的生存,必须开辟新的能源。开辟新的能源是现代科学研究战略领域。光电催化化学研究和新能源的发展密切相关,具有重要的意义。

在今后的经济领域中,人们必须寻求新的能量运载工具,吸引不同的学科领域的科学家,如固态物理学、化学、生物学、计算机科学技术等方面的科学工作者协同研究,探索出全新的与以往传统的煤、石油完全不同的能源形式,光电催化是其他方式不可代替的一种手段。光电催化中,催化剂是联结光能获得和电荷分离过程的纽带。有关光电催化剂、光电催化诱导的氧化还原反应,有机集合体胶束,胶体金属,半导体、超导体中的反应,动态学、人工光电催化合成装置的分子工程学的策略,以及水的光电催化分解,二氧化碳的光电催化氧化还原反应,氮的光电催化固定等,虽然现今已取得了重要的进展,但是,深层次的问题,如人工合成所涉及的光电催化剂的种类比较有限,制备繁难,昂贵,作用效率不高,反应装置,等等,仍需要研究和解决。对光电催化化学、光电催化剂的深入研究,有可能在最短的时间内探知自然界自生的光电催化剂,研发出新型的光电催化剂,设计出新的能量转换装置,这些也就是本书的主要论题,在以后各有关章节里都有所反映。

1.4 光电催化化学的发展趋势

光电催化现象虽然普遍存在,但光电催化反应是很苛刻的,需要从理论上和实用上去解决反应的广度与深度问题,特别是着重解决光电催化转换能量的效率,如提高太阳能的转换效率,光合作用的效率,以及其他光电转换的效率等问题。另外,寻求更廉价、易得、效率更高的光电催化剂。

从理论上讲,从分子水平上进行反应机理的研究,仍需要研究光的本质、催化剂微观结构、反应动态学等,把光电催化研究推向一个新阶段。可以设想,有朝一日人们探究出自然界自生的光电催化剂,如植物光合作用、天然固氮、固定二氧化碳催化剂,或人工研发出类似这些的新型的光电催化剂;攻克如人工合成所涉及的光电催化剂的种类比较有限,制备繁难,昂贵,作用效率不高,反应装置不佳等难题;对光电催化化学、光电催化剂的深入研究,有可能在最短的时间内探知自然界自生的光电催化剂,研发出新型的光电催化剂,设计出新的能量转换装置,继而取得新突破。这样,把整个地球,乃至全宇宙,变为人类、万物自由地储存太阳能、“暗能”的“超能工厂”,人们随心所欲地光电催化分解水,固氮,固定二氧化碳,无污染的燃料世界,取之不尽,用之不竭的“能源天堂”就会到来。

第二章 理论基础

2.1 概 述

每一个学科都应该有指导自己的基本理论。光电催化化学理论,实质上就是光电催化协同作用下的化学键理论,或更形象地说就是化学键的破旧立新的理论,光电催化的量子理论。光电催化化学与光化学、光物理学、光生物学、电化学、电物理学、电生物学、催化化学、催化物理学、催化生物学等理论密切相关,是将其中共性的内涵抽出来组成的一个和谐的统一体,构成了光电催化化学的理论基础。

本章主要介绍理论纲要,对解释光电催化作用有所启示。

2.2 理论纲要

2.2.1 电子轨道、组态和状态

从分子、电子水平上来理解光电催化化学,就会碰到电子、组态和状态等概念。没有光电催化的作用,电子不会起结合作用,也就不会有化学反应发生,可称之为光电轨道催化作用。

1. 分子波函数和分子结构

量子理论为基于分子波函数 Ψ 的分子结构、动力学和动态学,提供了合理的解释。若一分子体系的波函数 Ψ 已知,原则上,只要一组初始条件及相互依存关系是给定的,则任何实验可观测的平均值都可以计算。实际上,截至目前,即使对一个最简单的有机分子,尚无精确的方法确定其 Ψ 。而且初始条件及相互作用关系难以精确知道,或者不好确定,因此,人们必须采用近似或严格的近似方法,由此得到实际所采用的波函数,与实验进行定量的比较。

由于“真实的”或“精确的”分子波函数 Ψ 的数学的复杂性,通常必须寻求发展近似波函数的方法。定性的量子理论在一定的范围内是有用的理论工具,用以讨论分子结构获得有益的详情。

2. Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似是近似分子波函数的一个重要方法。该近似的核心是

众所周知的,轨道上电子的运动速度比核的运动快得多,电子运动和核运动可用近似波函数分别进行处理。同时,因为电子自旋运动是由于磁相互作用的结果,而对于多数有机分子,磁和电子相互作用只是一种弱作用,因此电子的自旋运动可分别由轨道上的电子运动和空间中的核运动进行处理。

若令 Ψ_0 表示电子位置和运动的近似波函数, Ψ_N 表示核位置和运动的近似波函数, Ψ_S 表示自旋方向和运动的近似波函数,则有

$$\Psi \sim \Psi_0 \Psi_N \Psi_S \quad (2-1)$$

式中: Ψ 为真实波函数。

Born-Oppenheimer 近似的一个有用特性,可以对时空的电子、核和自旋的位置和运动具体化。特定的 Ψ_0 的性质与要求精确的水平有关。用于许多分子现象的定性分析, Ψ_0 可以用单电子分子轨道作进一步的近似,于是

$$\Psi_0 \sim \phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n = \prod_i \phi_i \quad (2-2)$$

式中: ϕ_i 为单电子分子的 Schrödinger 方程的解,这样的只含单电子的分子是一种假想存在的分子,不存在电子之间的排斥作用。有关详细的讨论,读者可以参考许多基础教科书中相关章节。根据我们的目的,只考虑轨道近似,即称 Hückel 轨道的水平。

具有有意义的近似分子波函数的定性特性和拓扑性质,归属如下:

- 1) Ψ_0^2 、 Ψ_N^2 和 Ψ_S^2 量和发现电子、核、自旋在空间中特定位置的概率相关;
- 2) Ψ_0 (和 ϕ)、 Ψ_N 和 Ψ_S 可依分子骨架具体化;
- 3) 对具有局部的或整体的对称元的分子, Ψ_0 (和 ϕ)、 Ψ_N 和 ϕ_S 函数存在有用的对称性质,则可以和电子、核和自旋的运动和位置相关。

本节我们只涉及利用 Ψ 的知识定性估算分子的两个重要的平衡(静态)性质:

- ①状态能;②状态电子、核和自旋组态。由①和②性质可以很容易地构成能级图。

根据量子理论公设,任意可观测的状态性质的平均值 $\langle \omega \rangle$ 可以由矩阵元

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \Psi | \hat{H} | \Psi d\tau}{\int_0^\infty \Psi \Psi d\tau} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2-3)$$

求算,其中“ $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ”为“矩阵元”, $\hat{H}$ 表示为作用于 Ψ 的力学算符或相互作用算符,即所谓 Hamiltonian 算符。定量的计算矩阵元是理论化学中的一个重要方法。在具体化计算矩阵元(即 $\hat{H}$ 和 Ψ)分量时,找出与经典力学相关的具体性质,从而基于过分简化的但是有用的模型找出定性的结论。

结合式(2-1)和式(2-3),由

$$\langle \omega \rangle \sim \langle \Psi_0 \Psi_N \Psi_S | \hat{H} | \Psi_0 \Psi_N \Psi_S \rangle \quad (2-4)$$