

物理化学原理(卷三)刘叔仪主编

配位场理论

PEI WEI CHANG LI LUN

赵敏光 编著

贵州人民出版社

物理化学原理(卷三)

刘叔仪主编

配位场理论

赵敏光编著

贵州人民出版社

一九八五年·贵阳

配 位 场 理 论

赵 敏 光 编 著

责任编辑 张民强

贵州人民出版社出版

(贵阳市延安中路5号)

贵州新华印刷厂印刷 贵州省新华书店发行

850×1168毫米 32开本 11印张 287千字 4插图

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数1—1,500册

统一书号: 13115·64 定价3.15元

序

在本书的卷二中，即《结构化学》中，没有对配位场理论作系统化的论述，只有两个节中涉及到这个领域并用了它的个别理论结果而未予推导。

虽然配位场理论这个主题在国外已不是一个新领域，但近年来十分活跃。可惜物理化学书中至今对此仍无深入的系统化论述。有鉴于此，本书在物质结构部分为此主题专设一卷（即卷三）——《配位场理论》，由赵敏光教授编著，内中包括了编著者在《中国科学》、美国《物理评论》和英国《物理学报C》等刊物发表的配位场理论创作。卷三的内容曾几度用作教材，收到良好的效果。

我们希望卷三的内容会对物理化学的读者、教师与研究工作者有所助益。如书中有错误失宜之处，谨希读者赐教。

刘 叔 仪

1983年于中国科学技术大学

前 言

配位场理论又叫晶体中的多重态理论。它是处理过渡金属离子、稀土金属离子能级和跃迁的一种有效方法，在物理、化学、矿物学、激光学、顺磁谱学中，有着广泛的应用，已成为一门重要的边缘学科。

处理过渡金属离子、稀土金属离子与它的配位体之间的结合问题，最初采用的是价键轨道法；后来，Bethe和Van Vleck等人采用与价键法完全不同的方法来处理络离子的能级和磁性质，获得了很大成功，奠定了微观磁学的基础。按照他们的方法，络合物中心的金属离子的价电子只受到配位体的静电作用，其对称性与它的配位体排列对称性一样。处理这种作用用微扰论和群论作工具。这种方法可称为晶体场近似。后来，这种方法与分子轨道法结合起来，成了现在流行的配位场方法。七十年代，随着从头计算法(*ab initio*)的发展，人们试图用它代替配位场论，可惜，至今未能取得系统地与实验相符合的结果。正是这个原因，配位场论近几年来又引起了人们的广泛兴趣，出现了许多论文。在这样的历史背景下，我产生了写一本配位场论的想法。去年，《物理化学原理》主编、中国科技大学教授刘叔仪同志建议我完成这套书的卷三，内容是配位场论。这样，我的想法终于变成了行动。

本书的框架在1978年已完成，并以《配位场理论（提纲）》的讲义形式，在全国有关院、所交流了二千多册，后来又重印了两次。1979年至1981年，我先后应邀到中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院地球化学研究所、中国科学院成都有机化学研

究所、贵州省自然科学专题讲座委员会讲授这一课题时，一些同志对原讲义提出了一些批评和建议，使我受益不浅。正是这些宝贵的意见，帮助我确定了这本书的内容和安排。

本书的许多公式和表格曾由中国科技大学固体光谱研究生洪小雨、熊权、万志民等同志，四川师范大学固体物理研究生李福珍、李北民、万克宁、尚勃、沈国寅、赵兵等同志，助教杜懋陆、余万能同志以及物理系八二级毕业生王加莉、陆开选同志加以推导和验算，为保证本书在科学上的可靠性作出了贡献。贵州人民出版社科技编辑室的有关同志也为本书的出版，花了许多心血。趁本书出版的机会，谨向刘叔仪教授以及上述有关同志表示谢意！

欢迎读者对本书提出批评和指正。

赵敏光

1983年11月23日于四川师范大学

目 录

前 言

第一章 量子力学

§ 1	微观粒子的波粒二象性·····	(1)
§ 2	薛定谔方程的建立和算符 $\hat{p}$ 、 $\hat{x}$ 的引入 ·····	(4)
§ 3	叠加原理和线性算符·····	(6)
§ 4	力学量算符的基本对易关系式·····	(7)
§ 5	力学量的统计平均值和均方误差·····	(11)
§ 6	本征值、本征函数和自轭算符·····	(12)
§ 7	展开定理和某些结论·····	(14)
§ 8	狄拉克表述·····	(17)
§ 9	粒子在球对称场中的运动·····	(26)
§ 10	升降算符·····	(32)
§ 11	态矢和算符的矩阵表示·····	(34)
§ 12	定态微扰论·····	(44)
§ 13	原子轨道和原子结构·····	(51)
§ 14	两个角动量的耦合和CG系数·····	(61)

第二章 自由离子的多重态理论

§ 1	单电子波函数·····	(69)
§ 2	多电子体系的多重态波函数·····	(72)
§ 3	多电子谱项能级·····	(98)
§ 4	自旋-轨道耦合·····	(111)

§ 5	轨道-轨道相互作用和Trees改正	(116)
§ 6	参量对观察谱的拟合	(117)
§ 7	d^N 组态的双Slater函数模型	(120)

第三章 群论基础

§ 1	群论	(130)
§ 2	群表示论	(137)
§ 3	连续旋转群和双值群	(161)

第四章 配位场理论

§ 1	基本假设	(179)
§ 2	晶场位能的计算公式	(180)
§ 3	点群对称性对晶场位能的限制	(183)
§ 4	点电荷近似和点偶极子近似	(186)
§ 5	点荷晶场位能的推导	(187)
§ 6	d^1 或 d^9 组态的晶场能级	(190)
§ 7	d^n 组态 (弱场图象)	(202)
§ 8	d^n 组态 (强场图象)	(234)
§ 9	离子的基项和洪德定则的破坏	(261)
§ 10	Kramers简并度和Jahn-Teller效应	(263)
§ 11	低对称场中的 d^n 离子能级	(264)
§ 12	点群对称下的自旋-轨道耦合	(284)
§ 13	等效算符法	(291)
§ 14	分子轨道法	(300)

第五章 络离子的光学和磁学性质

§ 1	吸收系数和振子强度	(306)
§ 2	跃迁的性质	(307)
§ 3	络离子吸收光谱的理论识别	(308)
§ 4	Jørgensen光谱化学序	(316)

§ 5	穿钻序	(318)
§ 6	外磁场中的原子	(318)
§ 7	电子顺磁共振(<i>EPR</i>)	(320)
§ 8	顺磁磁化率	(331)
§ 9	Cs_3CoCl_6 中 CoCl_4^{2-} 离子的 <i>EPR</i> 参量和磁化率	(335)

量子力学

§1 微观粒子的波粒二象性

(一) 德布罗意假设

受到光具有波粒二象性的启发, 德布罗意 (de Broglie) 于 1924 年提出了电子等微观粒子也具有波粒二象性的大胆假设。他说: “整个世纪以来, 在光学上, 比起波动的研究方法来, 是过于忽略了粒子的研究方法; 在实物理论上, 是否发生了相反的错误呢? 是不是我们把粒子的图象想得太多, 而过于忽略了波的图象?” 从这种思想出发, 他假定适用于光子的波粒二象性的关系式也适用于电子等实物微粒, 即粒子的能量 E 和动量 p 与波的频率或波长存在关系式:

$$\begin{cases} E = h\nu, \\ p = mv = \frac{h}{\lambda} n, \end{cases} \quad (1-1)$$

其中 h 为普朗克常数 ($h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格), ν 为波的频率, λ 为波的波长, n 为传播方向的单位矢量, m 为粒子的质量, v 为粒子速度。

对于平面波, 德布罗意波的波函数为

$$\psi = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \quad (1-2)$$

$$(\hbar = h/2\pi),$$

这种假设是否正确应由实验来检验。

(二) 电子衍射

德布罗意假设在1927年为戴维逊(Davission)和盖末(Germer)的电子衍射实验所直接证实。

电子衍射实验示意图如图1-1。

令一束具有一定速度 v 的电子束射到晶体上，出射后的电子由照片收集，产生图象。

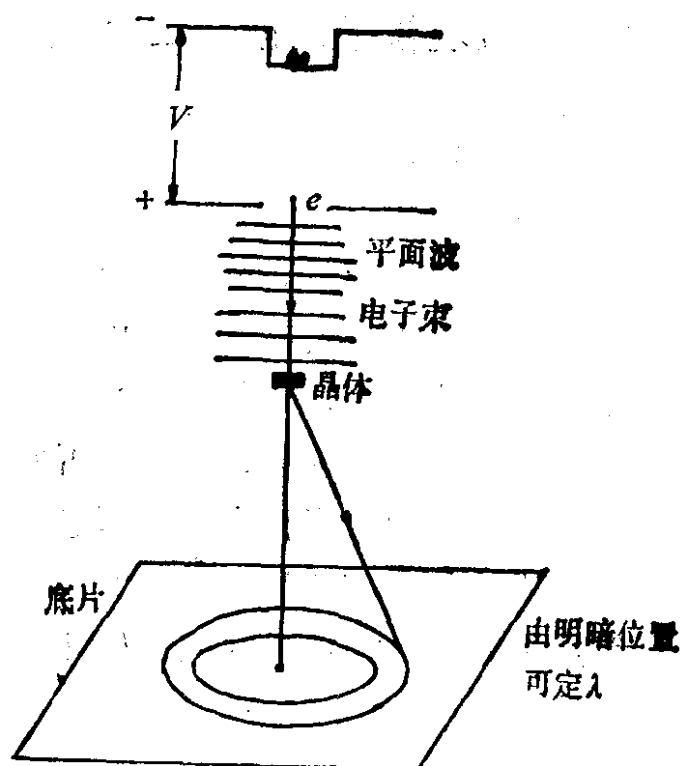


图1-1 电子衍射示意图

设电子的速度由加速电势差得到，则我们有

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{300} eV, \quad (1-3)$$

其中， $e = 4.8 \times 10^{-10}$ 静电单位，为电子电荷，电压 V 以伏特为单位。

将(1-3)式代入(1-1)式，得德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h \sqrt{150}}{\sqrt{meV}} \approx \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} \approx \frac{12.25}{\sqrt{V}} \text{ \AA} \quad (1-4)$$

由上式得到以下数字结果：

电压 V (伏特)	电子波长 $\lambda(\text{\AA})$
100	1.2
1000	0.4
10000	0.12
100000	0.04

由上面的数字结果可见，要实现电子衍射，“光栅”间隔应为 $\text{\AA}$ 的数量级，这只有用晶体才能实现。戴维逊和盖末用镍单晶体获得了电子衍射图，并且证实了 $p = \frac{h}{\lambda} = mv$ 的正确性。后来，进一步发现质子射线、中子射线、 α 射线、原子、分子射线都有衍射现象，这就证实了实物微粒具有波粒二象性。

(三) 波函数的统计解释

经典的声波和电磁波可具体了解为介质质点的位移振动或电磁场的场强振动在空间的传播，其波函数 ψ 直接描写质点振动位移或电磁场振动的场强的大小，而实物微粒的波函数本身却没有这样具体的意义。按波恩(Born)的解释，波函数的绝对值平方 $|\psi|^2$ 描述粒子在空间某点出现的几率密度。 $|\psi|^2$ 大的地方，发现粒子在该处的几率大； $|\psi|^2$ 小的地方，发现粒子在该处的几率小。这就是出现“明”、“暗”相间的衍射图象的原因所在。

由于一个粒子在整个空间出现的几率总和必然为1，因此实物微粒的波函数应满足归一化条件

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1, \quad (1-5)$$

其中 $d\tau = dx dy dz$ ，为空间体积元。

一个粒子在空间某一点出现的几率只能有一个确定的数值，故波函数还必须是单值的。一般还要求波函数是连续的、有限的。

§ 2 薛定谔方程的建立和算符 $\hat{p}$ 、 $\hat{\mathcal{H}}$ 的引入

在经典力学中,粒子的运动状态由坐标 r 和动量 p 唯一确定,它们随时间变化的规律称为运动方程.在低速近似下,其形式为

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f, \quad (1-6)$$

其中 f 为粒子所受的力, m 为其质量.

(1-6)式是一个对时间 t 为二次导数的微分方程,为了定解,需要知道初始时刻的位置 r_0 和速度 v_0 (或者动量 p_0).

与上述经典微粒的情况不同,对于微观粒子,已假定运动状态由波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 唯一确定,因此, Ψ 的运动方程只能包括时间的一次导数.下面,我们就来建立微观粒子的低速运动微分方程.(注意:建立方程不等于推导方程,因为基本方程是一种假设,是不能逻辑地推导出来的,否则,它就不再是基本方程了.)

已知,德布罗意波为

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \quad (1-7)$$

对上式求偏导数,得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{i}{\hbar} p_x \left(\frac{i}{\hbar} p_x \Psi \right) = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \Psi,$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \Psi.$$

于是

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} \Psi. \quad (1-8)$$

但是, 根据动能公式, 我们有

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E, \quad (1-9)$$

故

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = E\Psi. \quad (1-10)$$

又

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} E \Psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - p_x x - p_y y - p_z z)} \\ &= -\frac{i}{\hbar} E \Psi, \end{aligned} \quad (1-11)$$

故

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}.$$

因此得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t},$$

或

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (1-12)$$

令

$$\begin{cases} \hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \\ \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \\ \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \\ \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \end{cases} \quad (1-13)$$

则 (1-12) 式可写成

$$\frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \Psi = \hat{E} \Psi. \quad (1-14)$$

与 (1-9) 式相对比可见, 在量子力学中, 能量、动量按 (1-13) 式化为作用在波函数上的算符, 而它们彼此间的联系则与经典力学中相应量的联系一样, 这叫做对应关系。以后, 我们称 $\hat{E}$, $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ 为能量、动量算符, 而称

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \quad (1-15)$$

为自由粒子的哈密顿算符。

由于一经典粒子在外势场 V 中的哈密顿为

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V,$$

据对应关系, 则在量子力学中的哈密顿算符为:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V}, \quad (1-16)$$

其中 $\hat{V}$ 为位能算符。

显然, (1-12) 或 (1-14) 两式的推广 (假设) 为

$$\left[\frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{V} \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (1-17)$$

或

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{V} \right] \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (1-18)$$

这就是薛定谔方程。它对时间 t 的导数为一次, 因此只需知道 $[\Psi]_{t=0}$ 的值就可唯一确定任意时刻的 $\Psi(t)$ 。

令拉普拉斯算符为

$$\Delta \equiv \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (1-19)$$

则 (1-18) 式也可写为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (1-20)$$

§ 3 叠加原理和线性算符

与经典物理中波的叠加原理相类比, 在量子力学中也引进了

一个基本假设,即认为:若 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ 为微观体系的可能态,则其线性迭加

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots \quad (1-21)$$

也是体系的可能态,其中 $c_1, c_2, c_3, \dots$ 为复常数,这一假定称为叠加原理.这条原理使得量子力学中的观察量算符都必须是线性算符.什么叫线性算符呢?所谓线性算符是这样一种算符 $\hat{\mathcal{L}}$,它满足

$$\hat{\mathcal{L}}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) = c_1\hat{\mathcal{L}}\Psi_1 + c_2\hat{\mathcal{L}}\Psi_2 + c_3\hat{\mathcal{L}}\Psi_3 + \dots, \quad (1-22)$$

其中 c_1, c_2, c_3 为复常数.

显然,能量算符 $\hat{E}$ 和动量算符($\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$)皆为线性算符,因为

$$\begin{aligned} & \hat{E}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + \dots) \\ &= c_1 i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi_1 + c_2 i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi_2 + c_3 i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi_3 + \dots \\ &= c_1\hat{E}\Psi_1 + c_2\hat{E}\Psi_2 + c_3\hat{E}\Psi_3 + \dots, \end{aligned} \quad (1-23)$$

它满足线性算符的定义式(1-22).

与此相反,算符 $\sin$ 就不是线性算符,因为 $\sin(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \neq c_1\sin\Psi_1 + c_2\sin\Psi_2$. 同样, $\log$ 也不是线性算符.

§ 4 力学量算符的基本对易关系式

(一) 动量算符的对易关系

因为

$$\begin{aligned} \hat{p}_x\hat{p}_y\Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \Psi \right] \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} \Psi = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{p}_y \hat{p}_x \Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right] = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x} = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y},\end{aligned}$$

故有

$$(\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x) \Psi = 0.$$

由于 Ψ 是任意函数, 得到

$$\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x = 0, \quad (1-24)$$

记为

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0. \quad (1-25)$$

同理可得 $[\hat{p}_y, \hat{p}_z]$ 和 $[\hat{p}_z, \hat{p}_x]$, 合起来得到

$$\begin{cases} [\hat{p}_y, \hat{p}_z] = 0, \\ [\hat{p}_z, \hat{p}_x] = 0, \\ [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0. \end{cases} \quad (1-26)$$

这一式子说明, 动量各分量的算符作用到函数上时, 可互相交换先后次序, 先作用 $\hat{p}_y$ 再作用 $\hat{p}_x$, 与先作用 $\hat{p}_x$ 再作用 $\hat{p}_y$ 是一样的。

(二) 坐标与动量的对易关系

因为

$$\hat{x} \hat{p}_x \Psi = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) = -i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x},$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) = -i\hbar \left(\Psi + x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right).$$

故有

$$(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}) \Psi = i\hbar \Psi.$$

由于 Ψ 是任意函数, 得

$$\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar, \quad (1-27)$$

即

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (1-28)$$

同理可得其他类似的关系式, 合起来得:

• • •