

杨 频 著

分子中的电荷分布 和物性规律

CHARGE DISTRIBUTION IN MOLECULES
AND REGULARITY
OF MATTER PROPERTIES

山西高校联合出版社

分子中的电荷分布 和物性规律

杨 频 著

山西高校联合出版社

(晋)新登字8号

分子中的电荷分布和物性规律

杨 频 著

*

山西高校联合出版社出版发行 (太原南内环街31号)

山西人民印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.5 字数: 279千字

1992年5月第1版 1992年5月第1次印刷

印数: 1—2 000册

*

ISBN 7-81032-158-7

O·18 定价: (精)11.65元
(平) 7.65元

内 容 简 介

本书阐述作者根据自己的化学键理论模型，抽提出相应的键型参数，并通过一系列的经验公式和晶型、键型分区作图法，总结和预料物质的许多物理化学性质和规律，为新材料的设计和研究提供线索。

本书可供物理、化学、化工、材料科学、冶金等方面的科技人员和有关专业的教师、研究生和高年级大学生参考。

091/42/28

前 言

本书是我们关于化学键理论与结构性能关系研究的一个总结,着重介绍在我们建立的双原子三中心键合模型的基础上,抽提出相应的键型参数来总结物性规律,即从归纳的角度探讨化合物的结构与性能关系并预测成百、成千种化合物和特种功能材料的未被实验测定的性质,试图为新材料的设计提供一定的线索和依据。本书不仅提供了大量的化合物性质数据,而且还提供了对某些化合物性质进行这种计算的半经验方法,这对从事材料研究的科学技术人员有一定的实用价值。从这种意义上看,这种半经验的参数法在预测化合物性质上,优于通常的量子化学计算法。也就是说,以归纳为基础的方法与实际应用联系得更加紧密和普遍。这种归纳法与量子化学计算的演绎法在解释化学现象、预示化学事实、发现新的规律和解决实际化学问题上,各有所长。我们的态度应该是允许“双峰对峙,二水分流”,使它们在化学的百花园中都能开花结果,为人类造福。

分子中的电荷分布支配着物理化学现象。本书第一章叙述了与电荷分布有关的键极性概念的发展,并从现代化学键理论的水平上介绍了描述分子中电荷分布的方法,特别是着重介绍了我们建立的描述电荷分布的双原子键的三中心静电模型。这是本书介绍的归纳法、即应用键参数概括物性规律的理论基础。第二章叙述我们提出的有效键电荷和有效核电荷的计算公式的导出及其与物性的关联。第三章叙述我们定义的键参数—荷移热指数及其与物性的关联。第四章介绍我们如何在三中心键合模型基础上引出电负性力标、能标和距标,并研究它们与一系列物性的关联,导出了原子、离子折射度和抗磁化率的新系统和不同键型化合物折射度和抗磁化率的统一计算法,总结、推引出计算化合物性质的一系列经验关系公式,可用以计算未见文献报导的化合物性质。另外,还介绍了我们是如何利用这些键参数和结构参数绘制出晶型和键型过渡图,从这些图中键型、晶型的分区和特种功能材料在图中所呈现的规律分布,可为设计新材料提供线索和依据。第五章介绍了描写键极性的一个重要参数—电负性的近代发展。在附录中收入了我发表在《化学通报》和《大自然探索》上的三篇论文。在这几篇论文中提出了进行物质的结构与性能研究的指导思想,论述了原子结构模型的建立、归纳法和演绎法的关系以及当代化学发展趋势和规律的属于方法论上的一些问题,这对读者了解此书的编写意图是有所裨益的。

本书主要是介绍我们自己的研究成果,因而在应用的广度上肯定很不全面,无疑也会有不成熟甚至错误之处,恳请读者批评指正。

本书的基础理论和应用部分,都曾得到卢嘉锡先生,唐敖庆先生,徐光宪先生和唐有祺先生的指导和帮助,他们都曾审阅过我的部分论文并提出重要的修改意见,在此致以衷心的感谢和诚挚的敬意。

山西高校联合出版社的成立以及编辑室同志们的鼓励,催促我将此书编写定稿;在本

书素材的整理、复印、誊抄、制图中，曾得到王玉平、田仪、花尔并、杜立英等同志的帮助，
谨在此一并致谢。

杨 频

1990年3月8日于山西大学

目 录

第一章 分子中的电荷分布和键型过渡	(1)
§ 1—1 键的极性、电负性和电负性均衡原理	(1)
1. 键极性的分子轨道理论表示	(1)
2. 描写键极性的参数—电负性标度	(2)
3. Sanderson电负性均衡原理	(2)
4. 修改的轨道电负性均衡原理	(3)
5. 对电负性均衡原理的评价	(5)
§ 1—2 Hellmann-Feynman静电定理及其在键合图式上的应用	(6)
1. Hellmann-Feynman静电定理	(6)
2. 双原子分子的Berlin静电模型	(6)
3. 静电平衡判据和总的单电子差密度图	(9)
4. 从差密度图获得的对化学键合的一些认识	(10)
5. 基于Hellmann-Feynman定理的静电力(ESF)理论	(14)
6. 积分Hellmann-Feynman定理	(15)
7. 对Hellmann-Feynman定理用于化学键研究的评价	(15)
§ 1—3 双原子三中心键合模型	(16)
1. 模型的基本思想	(16)
2. 模型的分子轨道说法和几个参量表达式	(17)
3. 模型的应用和验证	(19)
4. 模型的特点和问题	(20)
参考文献	(21)
第二章 有效键电荷和有效核电荷与物性的关联	(23)
§ 2—1 键中原子有效核电荷的计算	(23)
1. 概述	(23)
2. 基于 $Z = Z_0(1 \pm \epsilon)$ 的计算法	(23)
3. 基于静电平衡判据约束条件的算法	(25)
4. 基于 $Z = Z_0 \pm \epsilon$ 的计算法	(25)
5. 考虑静电平衡约束条件的算法	(26)
6. 简单验证	(26)
§ 2—2 弹力常数、光谱基频和有效核电荷	(29)
1. 弹力常数表达式的引出	(29)
2. 由实测力常数推求有效核电荷	(31)
3. 光谱基频和 $R_0^2 \omega_0$ 规则	(32)

4. 小结	(37)
§ 2—3 有效键电荷及其应用	(39)
1. 有效键电荷及其变化规律	(39)
2. 有效键电荷与重叠积分	(48)
3. 键电荷稠度与弹力常数	(48)
4. 键电荷稠度与酸碱强度的关系	(50)
5. 键电荷稠度与气敏效应	(54)
6. 由EHMO和CNDO/2参量定义键电荷稠度	(54)
参考文献	(60)
第三章 荷移热指数与化合物性质的关联	(63)
§ 3—1 固态络盐的力能特性	(63)
1. 荷移热指数的引出	(63)
2. 固态络盐的生成热	(65)
3. 结合热 Q 和固态络盐的热稳定性	(70)
4. 单分子结合热 q_m 和络合键性	(70)
§ 3—2 熔盐的分解电势和电极电势	(71)
1. 熔盐的分解电势与荷移热指数的关系	(72)
2. 金属在熔盐中的电极电势与荷移热指数的关系	(73)
参考文献	(76)
第四章 元素电负性的力标、能标和距标及其应用	(77)
§ 4—1 元素电负性的力标、能标和距标	(77)
1. 基于三中心模型的电负性标度	(77)
2. 电负性新标度的含义和验证	(83)
3. 不同电负性标度间的关系和意义	(86)
§ 4—2 晶型和键型的过渡	(87)
1. 单质、 AB 型和 AB_2 型晶体	(87)
2. ABO_3 型和 ABO_4 型晶体	(91)
3. A_2BO_4 型和 A_2BO_3 型体晶	(95)
§ 4—3 原子、离子折射度的新系统和不同键型化合物折射度的统一计 算法	(100)
1. 原子折射度系统	(100)
2. 离子折射度系统	(100)
3. 不同键型化合物折射度的统一算法	(104)
§ 4—4 半导体禁带宽度、迁移率和热导率的计算	(106)
1. 禁带宽度	(106)
2. 迁移率	(111)
3. 热导率	(112)
§ 4—5 影响超导体临界温度的某些结构规律	(114)
1. 概述	(114)

2. T.值新计算式的引出和验证.....	(115)
3. 高温超导材料结构规律.....	(118)
§ 4—6 原子、离子抗磁化率的新系统和不同键型化合物抗磁化率的统一算法.....	(122)
1. 概述.....	(122)
2. 原子和离子的Langevin抗磁化率.....	(122)
3. 不同键型化合物抗磁化率的统一算法.....	(123)
4. 讨论.....	(125)
§ 4—7 金属在熔盐中的溶解度.....	(127)
1. 金属在其自身熔盐中的溶解.....	(128)
2. 金属在其它熔盐中的溶解.....	(129)
3. 小结.....	(132)
§ 4—8 分子重排与电负性能标.....	(133)
1. Michaelis-Ap6y30B 重排.....	(134)
2. 氢化偶氮苯的重排反应.....	(140)
3. 小结.....	(141)
参考文献.....	(141)
第五章 电负性的近代发展	(145)
§ 5—1 电负性概念的新发展.....	(145)
1. 原子电负性.....	(145)
2. 价键轨道与原子轨道电负性.....	(147)
3. 基团或分子的电负性.....	(148)
4. 分子轨道电负性.....	(148)
5. 电负性均衡原理的新论证.....	(148)
§ 5—2 电负性与化学键性质.....	(149)
1. 键能与电负性.....	(149)
2. 电负性作为计算量子化学中的参量.....	(150)
§ 5—3 电负性在固体物理中的若干应用.....	(151)
1. 功函数、Fermi能和形成热.....	(151)
2. 晶体结合的规律性.....	(152)
3. 合金中的电荷迁移.....	(152)
4. 固体材料的硬度.....	(153)
§ 5—4 今后的发展.....	(154)
参考文献.....	(155)
附录 I 原子结构模型的建立和更变.....	(157)
附录 II 物质结构研究中的归纳和演绎.....	(164)
附录 III 当代化学的发展趋势.....	(169)

第一章 分子中的电荷分布和键型过渡

化学运动最基本的物质单位是原子。在一定条件下原子间相互吸引和排斥、化合和分解就形成了化学运动。在化合和分解的矛盾运动中，存在着化学键的形成和断裂。因此，研究两个分离原子如何通过“化学的吸引和排斥”化合成键，形成分子，对认识化学运动具有基本的意义。

一个重要问题是：当由孤立原子化合成键，形成分子时，这个体系的微观状态（如电子云分布）到底发生了什么变化？促成这种变化的原因何在？以及它对物质的物理化学性质有什么影响？阐明这一问题的本质正是化学键理论的基本课题之一。由于键中电荷的分配支配着化学现象，因而对这一问题的认识不仅具有重要的理论意义，而且也具有重大的实践意义。

现代物理实验和分子量子力学告诉我们，两个相邻原子间的力，主要是同性相斥异性相吸的电力。电子与核之间相互吸引，核与核、电子与电子之间相互排斥。当然，这些力不是按照牛顿力学，而是按照量子力学定律起作用。一个化学键的生成，主要取决于体系静电势能的降低；而对体系的这种静电考虑，是以核外电子是云状分布并遵从Pauli不相容原理和能量最低原理为前提的。

化合后的键合原子同化合前的孤立原子之间存在着质的差异。这种差异主要体现在化合态的核外电子云分布，不同于两个孤立原子电子云在相同核间距离下的简单加和。这种变化主要表现在电子云在成键核间的聚集和（对于异核键）成键电子云沿键轴向一方的偏移。

成键前后电子云分布的这种变化，可以通过诸如X射线衍射等实验方法来认识；也可以通过理论的方法加以研究。在本章中我们试图对成键过程中的电荷重新分布的理论研究方法加以述评，并对我们关于这一课题的研究，作一概略介绍。

§ 1—1 键的极性、电负性和电负性均衡原理

1. 键极性的分子轨道理论表示

研究化学键生成的计算方法，属于量子力学多体问题。其波动方程的精确求解是极为困难的。为了求得近似解，人们采取了定核近似法、变分法以及更加粗略的价键法和分子轨道法。

价键法在研究分子中电荷分布时提出了离子性的概念，即作为一个完全波函数中离子结构所占百分数。假如一个化合物的波函数为 $a\Psi(A-B) + b\Psi(A^+B^-)$ ，则 b^2 就是该分子的离子性。

应用分子轨道法描写一个AB分子，其波函数可写作原子轨道的线性组合：

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B = N(\psi_A + \lambda \psi_B) \quad (1-1)$$

λ 是反映了分子极性的系数, N 是归一化常数。由此式很容易得到电子云重心自AB中点偏移的距离 $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{(\lambda^2 - 1)R/2 + 2\lambda\bar{x}_{AB}}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \approx \frac{R(\lambda^2 - 1)}{2(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)} \quad (1-2)$$

由此产生一个偶极矩 μ_{AB} , 其表达式为:

$$\mu_{AB} = 2e\bar{x} = eR \left\{ \frac{\lambda^2 - 1 + 4\lambda\bar{x}_{AB}/R}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \right\} \approx \frac{(\lambda^2 - 1)eR}{(1 + \lambda^2 + 2\lambda S)} \quad (1-3)$$

按照Pauling的规定, 100%的离子键的偶极矩为 $\mu_0 = eR$, 则一个偶极矩为 μ 的极性键的离子性百分率为:

$$i = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\mu}{eR}$$

代入式(1-3)得到:

$$i = \frac{(\lambda^2 - 1) + 4\lambda\bar{x}_{AB}/R}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \approx \frac{\lambda^2 - 1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S} \quad (1-4)$$

表示成键电子云自A—B中点偏移的百分率。有了式(1-4), 似乎关于成键过程中电子云的偏移, 即键极性问题便解决了, 实际上式中的 $\bar{x}_{AB}$ (它度量着由于 ψ_A 和 ψ_B 重叠产生的同极矩)和 λ 的完整计算是极困难的。采用一些近似法也被证明无一不是真正满意的^[1]。于是不得不探讨表示成键过程中电子云迁移的其它途径。

2. 描写键极性的参数—电负性标度

描写键极性一个行之有效的经验方法就是从某些与成键时电荷迁移有关的原子、分子的力能特性入手, 概括出能反映键中原子吸引电子能力的经验参数, 用以对键的极性做出估计。于是人们提出并发展了电负性的概念及其标度^[2]。

两个电负性相等的原子化合成键时, 由于二核吸引电子的能力相等, 故电子云不发生向某一方的偏移, 化合后生成无极性的共价键; 若二原子的电负性不等, 成键时将发生电子云的偏移, 生成极性键或离子键。

由于电负性在一定程度上反映了键型过渡这个重要物理化学现象的起因, 因而用它可以定性说明许多有关问题, 已作为一个重要的化学概念被广泛使用。但是, 作为一种经验参数法, 也存在一些问题, 如: ①它不是一个确切的物理量, 不具有确切、统一的量纲; ②它没有考虑到多中心场中的多电子运动以及可能存在的空轨道、未公用电子对等广泛的结构因素, 因而例外很多, 缺乏精确性; ③分子中原子的有效电负性与化合前自由原子的不同, 一般要受到杂化效应和电荷效应的影响, 等等。

电负性概念发展的一个重要阶段是电负性均衡原理的提出。

3. Sanderson电负性均衡原理

Sanderson首先注意到分子中的原子其电负性应发生平均化, 并提出了电负性均衡原理^[3]。

一个明显的道理是, 既然电负性表示原子在分子中吸引电子的能力, 那么电负性不同的

原子在成键时必然要争夺电子；而从屏蔽的一般概念推想，最后不同原子的电负性值应该趋于平均化。Sanderson对此曾作如下描述：起初电负性高的原子将更多地吸引价电子，于是这个原子呈现部分负电荷，引起其电子区域的扩展，从而阻止了外部电子进一步靠近该核，即减小了它的电负性；而遗留在另一个原子的部分正电荷将引起剩余电子区域的收缩，于是此核提高了其容许外部电子靠近自己的能力，即电负性增加了。当两个原子区域的平均电子密度达到使两个原子的电负性相等的量值时，这种电荷的调整就停止了（图1-1）。这个原理可总述为：

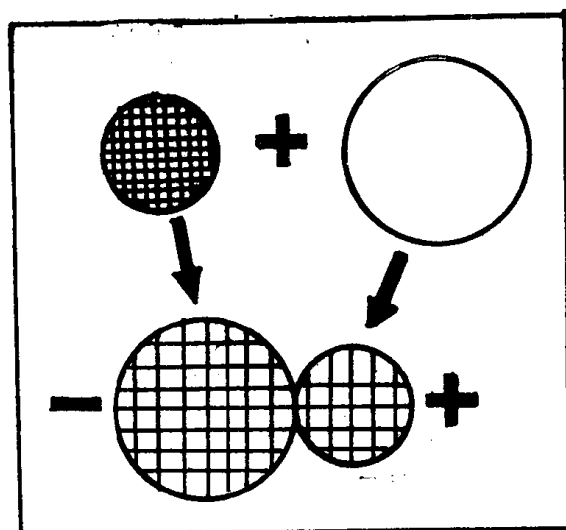


图1-1 高和低的电负性原子的化合

当两个或多个初始电负性不同的原子化合时，它们在化合物中将调整为相同的居中电负性，此居中电负性的量值可由化合前所有原子电负性的几何平均得到。

Sanderson从电负性均衡原理出发，提出了计算成键过程中电荷迁移的方法：分子中原子的电荷迁移等于原子在形成化合物时发生的电负性改变对得失单位电荷产生的电负性改变之比：

$$\partial_E = (S_M - S_E) / 2.08\sqrt{S_E} \quad (1-5)$$

显然，量值 ∂_E 相当于键的极性指标。当 $(S_M - S_E) = 2.08\sqrt{S_E}$ 时，该键即为100%离子键。

Sanderson电负性均衡原理只是描述性的，是基于一般的物理化学原理从逻辑推理猜出来的经验规律而未加以证明。关于分子电负性是组成原子电负性的几何平均值的假定，显然也是粗略的近似。这个假定把选择成键电子的屏蔽常数，即均衡的特殊矛盾过程这一核心问题轻轻抹掉。当然，这个原理还是包含着部分真理性的。可以认为，电负性均衡原理的提出，不仅标志着电负性概念发展的一个新阶段，而且对认识成键过程中吸引和排斥的矛盾运动、探索因成键电子的迁移而发生的键的初级极化也是具有启发性的。

4. 修改的轨道电负性均衡原理

曾有不少人试图发展Sanderson提出的电负性均衡原理。

Whitehead等^[4]把轨道电负性定义为原子在一定价态的能量对相应轨道上占据电子数的微商：

$$X_j = \partial E / \partial n_j \quad (1-6)$$

这里假定：①占据数 n_j 可以是整数，也可以是非整数，② $E(n_j)$ 是 n_j 的一个可微商的连续函数。在这个基础上，Whitehead提出了修改的轨道电负性均衡原理：假如AB键上的两个成键电子处于平衡态，则A、B作用于此电子上的静电势必然相等。据此可以得出限制轨道占据电子数平均值的条件：

$$X_{eq}(n_A) = X_{eq}(n_B) \quad (1-7)$$

这里存在成键电子数 $n_A + n_B = 2$ 关系。不同占据电子数(整数)的轨道电负性可按Mulliken

定义得出。则可画出 $X_A(n_A)$ 对 n_A 和 $X_B(n_B)$ 对 n_B 的图。由两条直线的交叉点可得平衡态时的 n_A 和 n_B 。图 1-2 示出对于 HF 键的情况。

Whitehead 等还从另一种观点表述了这一原理：可以从成键电子由 A 到 B（或相反）的转移能推断：电荷 n 中的一个无限小量 dn 由 A 到 B 的转移要消耗能量： $[dE_A(n_A)/dn_A] dn_A$ ；与此同时将有量值为 $[dE_B(n_B)/dn_B] dn_B$ 的能量释放出来，且有 $dn_A = -dn$ 和 $dn_B = dn$ 关系。当能量没有进一步变化时，电荷转移即停止，这时：

$$dE_B(n_B)/dn_B = dE_A(n_A)/dn_A \quad (1-8)$$

按 (1-6) 定义，式 (1-8) 表明键中两原子的电负性相等。为反映这一变化，他提出一个专有名词：键电负性，即平衡态成键两原子相等的电负性。

如把轨道电负性写作：

$$X_j = \partial E / \partial n_j = b + 2cn_j \quad (1-9)$$

则根据键中原子电负性相等的概念可得：

$$b_A + 2c_A n_{Aj} = b_B + 2c_B n_{Bj} = b_B + 2c_B (2 - n_{Aj})$$

由此可得 AB 键的离子性式：

$$i_{AB} = |n_{Aj} - 1| = \left| \frac{b_B - b_A + 2(c_B - c_A)}{2(c_A + c_B)} \right| = \left| \frac{\Delta X}{2(c_A + c_B)} \right| \quad (1-10)$$

ΔX 是对于状态 $n_A = n_B = 1$ ，即成键前 A 和 B 的自由原子状态的轨道电负性差。此原理主要用于计算有机分子中的电荷分布^[4]。

Ferreira 的工作与此类似^[5]。关于分子平衡态电负性的计算，他指出，对于大量的电荷迁移，电负性和电荷之间存在抛物线关系。其精确计算应是电子屏蔽常数依赖于它的波函数，这是很麻烦的。于是他假定对于较小的电荷转移，可以认为两者的变化是线性的。于是可得适用于 $B_m A_n$ 型分子的如下方程：

$$\begin{aligned} X_B(+mq) &= X_B(o) + q \sum_{i=1}^m \Delta X_i^+ \\ X_A(-nq) &= X_A(o) + q \sum_{j=1}^n \Delta X_j^- \end{aligned} \quad (1-11)$$

q 是当 $m = +1$ 和 $n = -1$ 时迁移的部分电荷， ΔX_i^+ 和 ΔX_j^- 表示由于 B 的 i 电子完全移走、 j 电子为 A 完全接受而引起的 X 值的变化。根据均衡原理应有： $X_A(-nq) = X_B(+mq)$ 。

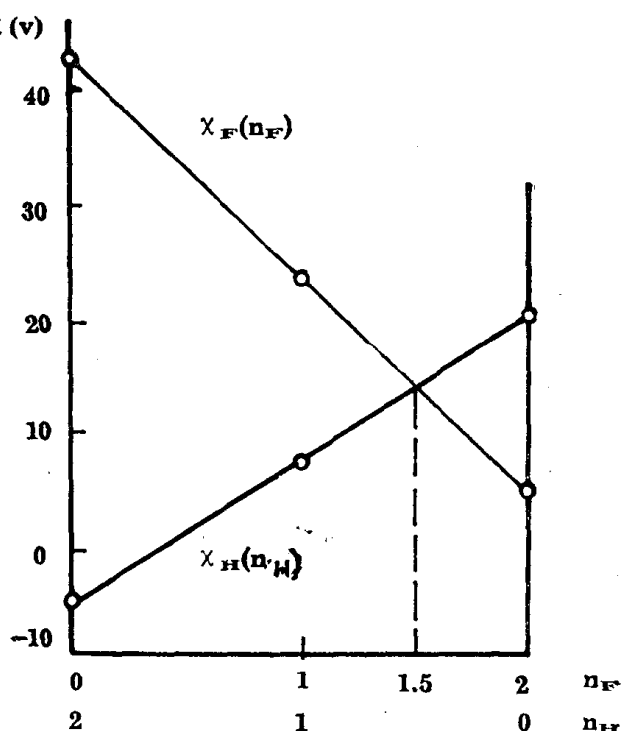


图1-2 AB键中A和B的电负性作为 n_A 和 n_B 的函数

因此

$$q = \frac{X_A(o) - X_B(o)}{\sum_{i=1}^m \Delta X_i^+ + \sum_{j=1}^n \Delta X_j^-} \quad (112)$$

其中

$$\Delta X_i^+ = \frac{\sigma_i}{1 - \sigma_k} \{X_{B+i}(o) - X_B(o)\}$$

$$\Delta X_j^- = \frac{\sigma_j}{1 - \sigma_h} \{X_A(o) - X_{A-j}(o)\}$$

这里 σ_i 是原子B中i电子的屏蔽常数, σ_k 是 $(Z_B + 1)$ 元素的不同电子的屏蔽常数, σ_j 是被A接受的j电子之一的屏蔽常数, σ_h 是原子 $(Z_A - 1)$ 的不同电子之一的屏蔽常数。

实际上不仅电子的屏蔽常数依赖于它的波函数,而且不同的性质也必须用不同的屏蔽常数^[6],这很难办到,只能采用近似法。

Ferreira把这一原理用于经验计算一些简单分子的偶极矩、力常数以及键的离解能,并探讨了为什么成键过程中的电荷迁移会导致体系稳定性的增强。

5. 对电负性均衡原理的评价^[27]

由Sanderson提出并经Whitehead、Ferreira等人发展的电负性均衡原理,由于考虑到成键过程中的电荷迁移和重新分布这一支配化学现象的本质问题,使得对化学键的定性认识和电负性经验参数法的应用都有所发展,应予肯定。当然,这个原理的表述也存在一些不足处,如:

(1) 由于这个原理的表述都是基于二中心模型,它对电子云重叠较小的离子性键比较合适。但是,有关作者恰恰主要是讨论部分电荷迁移较小的共价键,这是其自身存在的一个矛盾;

(2) 在键矩的计算中,用此二中心模型不可能计算同极矩。而在这个原理所设条件(即共价性占优势)下,一般同极矩恰恰是不能忽略的。即如氢卤分子,按照Gordy、Coulson等的工作,同极矩竟比观测矩^[7]还大,所以忽略此项是危险的;

(3) 关于电荷转移机制的描写,Sanderson是假定居中电负性等于化合前所有原子电负性的几何平均值;Whitehead、Ferreira则是从能量着眼。应该说对转移过程的这种表述纯属经验性的,因为电负性不是确切的物理量;

(4) Ferreira关于分子电负性的计算虽比Sanderson的几何平均算法精细了一步,但是由于引进了电子屏蔽常数,使得对一些分子的计算产生新的困难,反而限制了它的应用;另外,Whitehead、Ferreira等对Sanderson原理的发展只是技术性的,没有给这一原理以新的思想。

为了揭示这一原理的本质,须在量子力学基础上对成键的微观过程作更深入地探讨。

§ 1—2 Hellmann—Feynman 静电定理 及其在键合图式上的应用

用力的概念讨论分子体系中核和电子的移动有时较用能的概念更为方便。而长期以来,在化学中力的概念没有引起应有的注意。实际上进行这种讨论的理论基础早已具备,即Hellmann^[8]和Feynman^[9]独立提出的一个严格的量子力学定理,称Hellmann—Feynman (H—F) 静电定理。现对这个定理及其应用评述如下。

1. Hellmann—Feynman 静电定理

H—F定理指出:假如 Ψ 是Hamilton量 H 的一个恰当的(未归一化的)本征函数, E 是相应的本征能值,而 λ 是出现在 H 中的任何一个参数,则

$$\partial E / \partial \lambda \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \partial H / \partial \lambda | \Psi \rangle \quad (1-13)$$

换言之,对于一个归一化波函数,能量 E 对一个参量 λ 的一级微商,等于对Hamilton量 H 相应的一级微商的期望值。参数 λ 可以是核间距,近似理论中的半经验参数,核电荷,核坐标等。假如令 λ 为分子中第 P 个核的 X 坐标,可记作 X_P ,根据H—F定理,作用在第 P 个核上的力在 X 轴向的分量 F_{Px} 可表示为:

$$F_{Px} = Z_P \left[\sum_{q \neq P} (Z_q / R_{Pq}^2) (\partial R_{Pq} / \partial X_P) - \int \rho(r) (X_P / r_P^3) d\tau \right] \quad (1-14)$$

这里 Z_P 是 P 核的电荷, R_{Pq} 是核间距, $\rho(r)$ 是在点 r 处总的单电子密度;式中的积分是在单电子空间进行的, X_P 、 r_P 是由 P 核度量的空间位置坐标。为了得到对 P 的力的 y 、 z 分量,用 y 、 z 替代式(1-14)中的 X 坐标即可。

Feynman在他的论文中曾明确指出:“在任何由核和电子组成的体系中,作用在某个核上的力,恰恰是其它的核和云状分布的电子作用于该核上的经典静电吸引力”^[9](按:在此是把排斥力看作负的吸引力)。Feynman在同一论文中还进一步强调指出:“事实上在一个分子中作用于原子核上的所有的力可以认为纯粹是用库仑定律表述的经典吸引力。而服从薛定谔方程的电子的云状分布,阻止了这个体系的崩溃”。假如一个分子的核构型是知道的,则作用于某个核上的相应的力即可得到,并且平衡分子的几何构型相应于体系能量最低。

H—F定理不仅具有物理图象直观、简单的优点,而且在对能量微分得到力时,使烦难的电子之间的各项自然地由所论问题中消失。H—F定理的缺点是当用近似波函数作定量计算时,对波函数的近似性十分敏感。至今能满足H—F定理的适用条件的只有少数简单双原子分子。尽管存在这些限制,近几年来这个定理已被成功地用来解释分子过程。特别是对于发展定性的化学模型是个得力的工具,并且在原则上也有可能使之定量化。

2. 双原子分子的Berlin静电模型^[10]

对于一个双原子分子,应用定核近似法,电子波函数 ψ 和分子能量 E 满足波动方程:

$$H\psi = E\psi \quad (1-15)$$

这里

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

N 是分子中的电子数, r_{Ai} 和 r_{Bi} 分别是由核A和核B到第 i 个电子的距离, r_{ij} 是第 i 和第 j 个电子间的距离。核间距 R 可看作一个参数, E 是 R 的函数, ψ 也依赖于 R 。 R 的平衡值相应于 $E(R)$ 的最小值。应用H—F定理可以得出:

$$\begin{aligned}\partial E/\partial R &= \langle \psi | \partial H/\partial R | \psi \rangle = \langle \psi | \partial V/\partial R | \psi \rangle_{AV} \\ &\equiv \int \cdots \int \psi (\partial V/\partial R) \psi d\tau_1 \cdots d\tau_N\end{aligned}\quad (1-16)$$

如取直角坐标, $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$, 则使核间距保持在 R 的作用在核上的力是:

$$F = -\partial E/\partial R = -\langle \psi | \partial R | \psi \rangle_{AV} \quad (1-17)$$

因电子之间距离 r_{ij} 与 R 无关, 则得:

$$\frac{\partial V}{\partial R} = -\frac{Z_A Z_B}{R^2} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}^2} \frac{\partial r_{Ai}}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_{Bi}^2} \frac{\partial r_{Bi}}{\partial R} \right) \quad (1-18)$$

以及

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \sum_{i=1}^N \int \cdots \int \psi \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}^2} \frac{\partial r_{Ai}}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_{Bi}^2} \frac{\partial r_{Bi}}{\partial R} \right) \psi d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (1-19)$$

可以对 i 以外的所有电子坐标积分, 则

$$\rho_i(x_i y_i z_i) = \int \cdots \int \psi \psi d\tau_1 \cdots d\tau_N \quad (1-20)$$

略去第 i 个电子的所有坐标。 ρ_i 是第 i 电子在 $x_i y_i z_i$ 点的几率密度而可以不管其它电子的影响。 $\rho_i d\tau_i$ 是第 i 个电子在体积元 $d\tau_i$ 中的电量, 则:

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \sum_{i=1}^N \int \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}^2} \frac{\partial r_{Ai}}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_{Bi}^2} \frac{\partial r_{Bi}}{\partial R} \right) \rho_i d\tau_i \quad (1-21)$$

式中括号里的量值仅仅由空间位置决定。假如我们只讨论点 (x, y, z) 的体积元 $d\tau$, 即可写出:

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \int \left(\frac{Z_A}{r_A^2} \frac{\partial r_A}{\partial R} + \frac{Z_B}{r_B^2} \frac{\partial r_B}{\partial R} \right) \rho d\tau \quad (1-22)$$

这里

$$\rho(x, y, z) = \sum_{i=1}^N \rho_i(x_i y_i z_i) \quad (1-23)$$

以及 $\rho d\tau$ 是在点 (x, y, z) 和体积元 $d\tau$ 中总的电子电量。 r_A 、 r_B 分别是由A和B到点 (x, y, z) 的距离。据此可得双原子分子的静电模型, 如图1-3。当 r_B 固定, R 可变时可得:

$$\frac{\partial r_A}{\partial R} = \cos \theta_1; \quad \frac{\partial r_B}{\partial R} = 0 \quad (1-24)$$

类似地可得:

$$\frac{\partial r_A}{\partial R} = 0; \quad \frac{\partial r_B}{\partial R} = \cos \theta_2 \quad (1-25)$$

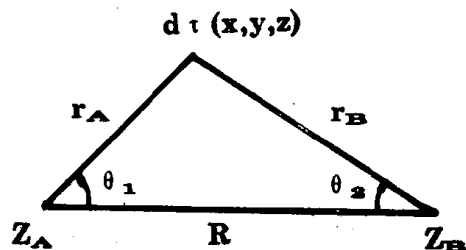


图 1-3 双原子分子静电模型

将对F的两种表述相加并除2，可得：

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f \rho d\tau \quad (1-26)$$

这里

$$f = \frac{Z_A}{r_A^2} \cos\theta_1 + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos\theta_2 \quad (1-27)$$

f 是点 (x, y, z) 单位负电荷作用在一个核上的总力在沿A—B轴向的分量。规定 ρ 为正且永不变号，则可把式(1-26)中的积分分离为 $f > 0$ 和 $f < 0$ 两个区间：

$$F = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int_{f>0} f \rho d\tau - \frac{1}{2} \int_{f<0} f \rho d\tau \quad (1-28)$$

从此式可知，在 $f > 0$ 区间的负电荷使F值减小，因而是束缚核的；在 $f < 0$ 区间的负电荷使F增大，对核是反束缚的。因此， $f > 0$ 的区间可称为“束缚区”； $f < 0$ 的区间可称为“反束缚区”。 $f = 0$ 的一个界面把“束缚区”和“反束缚区”分开。此界面对键轴是对称的。由上述得知：当电子电荷由“束缚区”移出时，将引起键长增加；当负电荷自“反束缚区”移出时，将引起键长缩短（图1-4）。

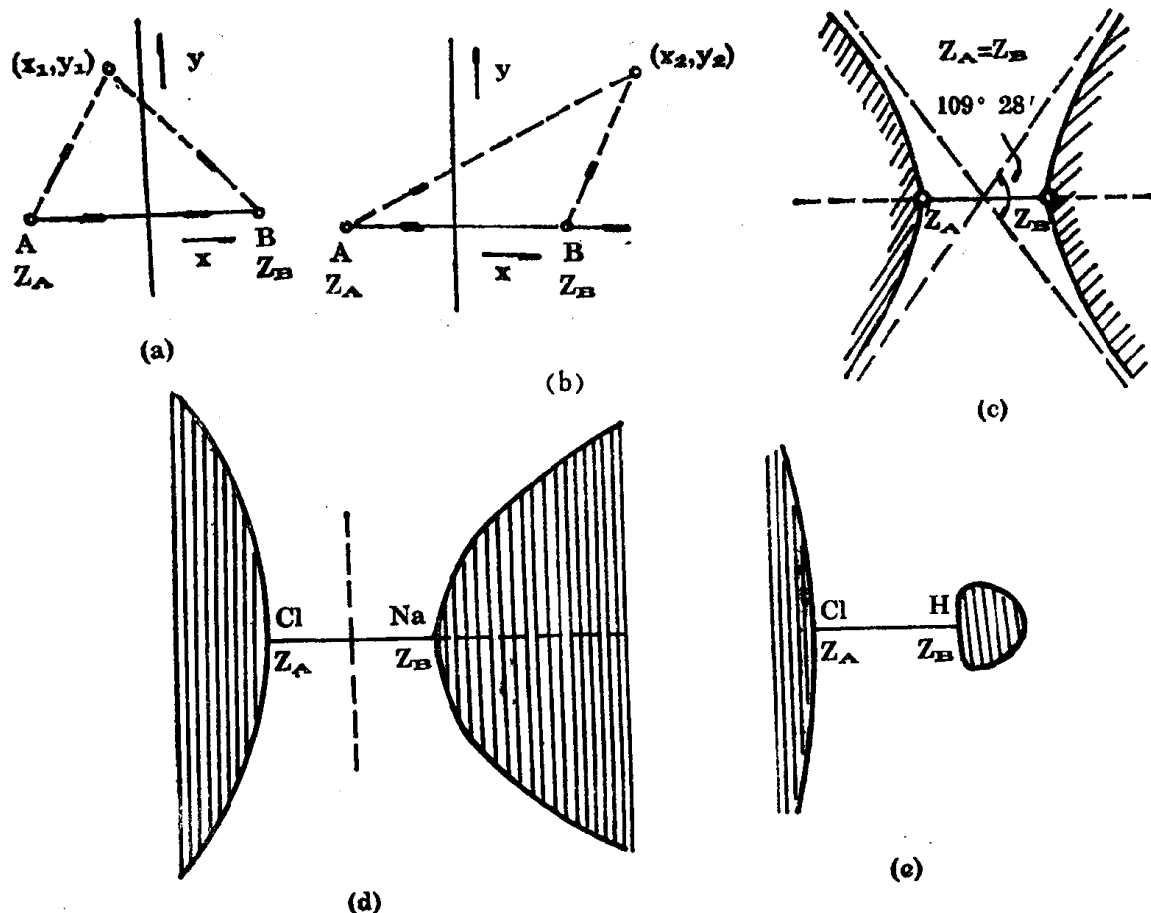


图1-4 双原子AB分子束缚和反束缚区

对于同核双原子分子， $f = 0$ 的界面的恒值线是双曲线（图1-4 c），并以顶角为 $109^\circ 28'$ 的交叉直线为渐近线。当比值 Z_A/Z_B 增加时，过A点的分界面变平并随着 $Z_A/Z_B \rightarrow \infty$ ，该面趋近一个垂直于A—B轴的平面；而同时过B点的界面随着 Z_A/Z_B 增加，自身形成一个封闭