

## 多原子分子抗磁磁化率的计算\*

曾 杰

Van Vleck 根据量子力学, 导出了自旋量子数为零的多原子分子的克分子磁化率的公式

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}^2 + \frac{2}{3} N \sum_{n' \neq n} \frac{|m^0(n'; n)|^2}{h\nu(n'; n)},$$

式中的第一项称为 Langevin 的抗磁磁化率, 后一项称为 Van Vleck 的顺磁成分. 如果忽略顺磁成分 (通常情况下它较抗磁成分小得多), 则多原子分子的克分子抗磁磁化率公式简化为

$$\chi_M = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}^2 = -2.832 \times 10^{10} \sum \bar{r}^2.$$

因此, 计算分子抗磁磁化率的中心问题是寻求分子波函数. 最近, Hameka 采用规范不变原子轨道构成的分子波函数, 计算了一些分子的磁化率<sup>[1-3]</sup>. 但这种方法过分复杂, 目前只用来计算过一些简单分子, 复杂分子是很难用它来处理的. 本文给出一种计算多原子分子抗磁磁化率的半经验方法. 这种方法的特点是计算简单, 并且能处理复杂分子. 利用这种方法, 作者计算了 HF, H<sub>2</sub>O, C<sub>N</sub>H<sub>2N+2</sub>, [C<sub>N</sub>H<sub>2N+1</sub>]<sub>2</sub>S 等分子的抗磁磁化率, 将计算值与实验值作了比较, 一般来说符合得较好.

### 一、计算方法与计算公式

为了简化计算过程, 可以认为分子的磁化率等于组成分子的诸化学键的磁化率与除成键电子外各原子实的磁化率的总和. 下面将根据 LCAO 方法, 导出计算单键磁化率的一般方法.

在忽略化学键之间的相互作用的近似情况下, 可以只分析孤立的化学键. 假设键的产生仅是由于两个原子的价电子存在着相互作用, 原子的闭合壳层中的电子, 对键没有贡献, 那末, 采用 LCAO 方法, *a* 原子与 *b* 原子的键轨道可以写为

$$\Psi_{\text{键}} = C_a \phi_a + C_b \phi_b, \quad (1)$$

此处  $\phi_a$  和  $\phi_b$  为成键电子在自由的 *a* 原子和 *b* 原子中的原子轨道波函数,  $C_a$  和  $C_b$  为两个参数, 其值可用变分法确定.

在忽略了重迭积分的情况下, 可以得到方程组

$$C_a(\alpha_a - \varepsilon) + C_b\beta_{ab} = 0, \quad (2)$$

$$C_a\beta_{ab} + C_b(\alpha_b - \varepsilon) = 0, \quad (3)$$

式中

$$\alpha_a = \langle \phi_a | \hat{H} | \phi_a \rangle, \quad \alpha_b = \langle \phi_b | \hat{H} | \phi_b \rangle, \quad \beta_{ab} = \langle \phi_a | \hat{H} | \phi_b \rangle.$$

\* 1964 年 3 月 9 日收到; 1965 年 3 月 1 日收到修改稿.

若引入关系式

$$\begin{aligned}\alpha_a &= \alpha_b + \xi_a \beta_{bb} & \alpha_a > \alpha_b, \\ \beta_{ab} &= \eta_{ab} \beta_{bb},\end{aligned}$$

则久期方程可写为

$$\begin{vmatrix} \alpha_b + \xi_a \beta_{bb} - \varepsilon & \eta_{ab} \beta_{bb} \\ \eta_{ab} \beta_{bb} & \alpha_b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

令  $m = (\alpha_b - \varepsilon)/\beta_{bb}$ , 将久期方程写为

$$\begin{vmatrix} m + \xi_a & \eta_{ab} \\ \eta_{ab} & m \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

由(4)式求得  $m$  的根为

$$m = \frac{-\xi_a \pm \sqrt{\xi_a^2 + 4\eta_{ab}^2}}{2},$$

对应于成键轨道,  $m$  必须取

$$m = \frac{-\xi_a + \sqrt{\xi_a^2 + 4\eta_{ab}^2}}{2}.$$

利用键轨道归一化条件, 有关系式

$$C_a^2 + C_b^2 \simeq 1.$$

由此可以求得

$$C_a^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi_a}{\sqrt{\xi_a^2 + 4\eta_{ab}^2}} \right], \quad (5')$$

$$C_b^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\xi_a}{\sqrt{\xi_a^2 + 4\eta_{ab}^2}} \right]. \quad (6')$$

根据文献[4], 我们采用关系

$$\xi_a = X_a - X_b,$$

$X_a, X_b$  为采用 Pauling 标度  $a$  原子和  $b$  原子的电负性.

又引入下列关系

$$\eta_{ab} = \beta_{ab}/\beta_{bb} \simeq E_{a-b}/E_{b-b},$$

此处  $E_{a-b}$  为化学键  $a-b$  的键能,  $E_{b-b}$  为化学键  $b-b$  的键能. 故

$$C_a^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{X_a - X_b}{\sqrt{(X_a - X_b)^2 + 4\left(\frac{E_{a-b}}{E_{b-b}}\right)^2}} \right], \quad (5)$$

$$C_b^2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{X_a - X_b}{\sqrt{(X_a - X_b)^2 + 4\left(\frac{E_{a-b}}{E_{b-b}}\right)^2}} \right]. \quad (6)$$

$C_a^2$  和  $C_b^2$  分别表示成键电子在原子  $a$  和原子  $b$  上分布的比率, 故化学键的抗磁磁化率可以近似地写为

$$\chi_{\text{键}} \simeq -2 \times 2.832 \times 10^{20} [C_a^2 \langle \psi_a | r_a^2 | \psi_a \rangle + C_b^2 \langle \psi_b | r_b^2 | \psi_b \rangle], \quad (7)$$

而分子的抗磁磁化率为

$$\chi_M = \Sigma \chi'_a + \Sigma \chi'_b + \Sigma \chi_{\text{键}}, \quad (8)$$

式中  $\chi'_a$  和  $\chi'_b$  是除成键电子外,  $a, b$  原子实的抗磁磁化率。这样一来, 就将一个多中心的问题简化为单中心问题, 即可以借用原子的磁化率的近似计算方法来处理分子的磁化率。

我们知道, Slater 曾设计出一套适用于任何原子的原子轨道波函数<sup>[5]</sup>

$$\psi_i = C(r_i/a_0)^{n_i^*-1} \exp[-(z - \sigma_i)r_i/n_i^*a_0],$$

式中  $n_i^*$  是第  $i$  电子的有效主量子数;  $\sigma_i$  是其余电子对于第  $i$  电子的屏蔽常数;  $(z - \sigma_i)$  是原子核对于第  $i$  电子的有效核电荷。有效主量子数和屏蔽常数按文献[5]的经验规则求得。

采用 Slater 型原子轨道波函数, 可以求得

$$\langle \psi_i | r^2 | \psi_i \rangle = \frac{(2n_i^* + 2)(2n_i^* + 1)(n_i^*)^2}{4(z - \sigma_i)^2} a_0^2. \quad (9)$$

利用上式, Slater 计算了原子和离子的抗磁磁化率, 且与实验值比较符合。因此作者在计算分子磁性时, 采用这一套波函数, 但对屏蔽常数的选取上补充如下两条规定:

1. 电负性相等的原子间的成键电子, 其屏蔽常数均取为 0.00; 2. 电负性不相等的原子间的成键电子, 其屏蔽常数均取为 0.25。这是可以理解的。由于相邻原子间的相互作用, 成键电子是分布在原子间的区域, 这样它们将比自由原子中的电子的屏蔽作用来得小一些。

## 二、计算结果

### (1) HF

根据数据

$$X_H = 2.10, \quad X_F = 4.00, \\ E_{H-F} = 141 \text{ 千卡/克分子}, \quad E_{F-F} = 50 \text{ 千卡/克分子},$$

求得

$$C_H^2 = 0.66, \quad C_F^2 = 0.34.$$

按照公式(7),(9)求得

$$\chi_{H-F} = -3.8 \times 10^{-6}, \quad \chi'_H = 0, \quad \chi'_F = -5.2 \times 10^{-6},$$

故

$$\chi_{HF} = \chi_{H-F} + \chi'_H + \chi'_F = -9.0 \times 10^{-6},$$

而实验值

$$\chi_{HF} = -9.2 \times 10^{-6}.$$

### (2) H<sub>2</sub>O

根据数据

$$X_H = 2.10, \quad X_O = 3.50, \\ E_{O-H} = 101 \text{ 千卡/克分子}, \quad E_{O-O} = 117.2 \text{ 千卡/克分子},$$

求得

$$C_H^2 = 0.81, \quad C_O^2 = 0.19.$$

按照公式(7),(9)求得

$$\chi_{O-H} = -4.3 \times 10^{-6}, \quad \chi'_H = 0, \quad \chi'_O = -4.3 \times 10^{-6},$$

故

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times (-4.3 \times 10^{-6}) + (-4.3 \times 10^{-6}) = -12.9 \times 10^{-6},$$

实验值

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = -12.96 \times 10^{-6},$$

(3)  $\text{C}_N\text{H}_{2N+2}$

根据数据

$$X_{\text{H}} = 2.10, \quad X_{\text{C}} = 2.50,$$

$$E_{\text{C-H}} = 98.2 \text{ 千卡/克分子}, \quad E_{\text{C-C}} = 80 \text{ 千卡/克分子},$$

求得

$$C_{\text{H}}^2 = 0.58, \quad C_{\text{C}}^2 = 0.42,$$

按照公式(7),(9)求得

$$\chi_{\text{C-H}} \text{ 有三种数值, 分别为 } -4.4 \times 10^{-6}; -4.2 \times 10^{-6}; -4.0 \times 10^{-6}.$$

$$\chi_{\text{C-C}} \text{ 有三种数值, 分别为 } -3.8 \times 10^{-6}; -3.5 \times 10^{-6}; -3.2 \times 10^{-6}.$$

$$\chi'_{\text{H}} = 0, \quad \chi'_{\text{C}} = -0.15 \times 10^{-6}.$$

利用上列数值得出  $\text{C}_N\text{H}_{2N+2}$  分子的抗磁磁化率。现将实验值与理论值列表如下:

分子式	实验值 ( $10^{-6}\text{C}\cdot\text{C}/\text{克分子}$ )	理论值	
		本文作者	Hameka <sup>[6]</sup>
$\text{CH}_4$	12.4	17.8	18.89
	17.4		
$\text{C}_2\text{H}_6$	27	29.3	29.58
	26.8		
$\text{C}_3\text{H}_8$	39.6	40.7	40.84
	40.5		
	38.6		
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	57.4	52.0	52.10
	50.3		
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	63.05	63.4	63.36
	63.3		
	61.5		
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	74.3	74.7	74.62
	73.63		
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	85.24	86.1	85.88
	85.83		
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	96.63	97.4	97.14
	96.93		
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	108.13	108.8	108.4
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	119.51	120.1	119.66
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	131.8	131.5	130.92
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$		142.8	142.18
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$		154.2	153.44
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$		165.5	164.71
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$		176.9	175.97
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	187.63	188.2	187.23

(4)  $[\text{C}_N\text{H}_{2N+1}]_2\text{S}$

根据数据

$$X_H = 2.10, \quad X_C = 2.5, \quad X_S = 2.5,$$

$$E_{C-H} = 98.2 \text{ 千卡/克分子}, \quad E_{C-C} = 80 \text{ 千卡/克分子},$$

求得  $\chi_{C-H}$  有两种数值, 分别为

$$-4.2 \times 10^{-6}; \quad -4.0 \times 10^{-6}.$$

$\chi_{C-C}$  有两种数值, 分别为  $-3.5 \times 10^{-6}$ ;  $-3.2 \times 10^{-6}$ .

$\chi_{S-C}$  有两种数值, 分别为  $-4.8 \times 10^{-6}$ ;  $-4.6 \times 10^{-6}$ .  $\chi'_C = -0.15 \times 10^{-6}$ ;  $\chi'_S = -12.0 \times 10^{-6}$ ;  $\chi'_H = 0$ . 利用上述数值, 求得  $[C_N H_{2N+1}]_2 S$  的磁化率如下:

分子式	实验值		理论值	
	(10 <sup>-6</sup> cc/克分子)		本文作者	杨德云 <sup>[7]</sup>
$[C_1 H_3]_2 S$	-44.93	-47.1	-44.47	-44.47
$[C_2 H_5]_2 S$	-67.87	-70.0	-68.19	-68.19
$[C_3 H_7]_2 S$	-91.78	-92.7	-91.91	-91.91

### 三、讨 论

从上面所计算的各个分子的磁化率看出, 在以下两种情况下与实验值偏离较大: (1) 大分子的情况, 如  $[C_N H_{2N+1}]_2 S$  和  $C_N H_{2N+2}$ ; (2) 组成分子的原子在周期表上第三周期以后. 分析其原因, 是由于(i)没有计入 Van Vleck 的顺磁成分, 对大分子, 顺磁成分已不能忽略了. (ii) 我们所采用的 Slater 型原子轨道波函数对第三周期后的元素而言, 近似得不好. 估计加上以上两方面的改进, 理论值将有所改善.

### 参 考 文 献

- [1] Hameka, H. F., *Z. Naturforsch.*, **14a** (1959), 599.
- [2] Hameka, H. F., *Physica*, **25** (1959), 626.
- [3] Hameka, H. F., *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 366.
- [4] Laforgue, A., *J. Chim. Phys.*, **46** (1949), 568.
- [5] Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **36** (1930), 57.
- [6] Hameka, H. F., *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), 1996.
- [7] Yang, T. Y., *J. Chem. Phys.*, **16** (1948), 865.