

第三章 双原子分子

本章主要内容：

H_2^+ 线性变分法

分子轨道理论 (MO)

同核双原子分子电子结构

异核双原子分子电子结构

双原子分子电子谱项

§ 3-1 氢分子离子的线性变分处理

一、线性变分法

1、线性变分函数

变分原理：

$$\frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

变分法：

$$\Phi_0 = \Phi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \\ &= W_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = 0$$

$$i = 0, \dots, m$$

考虑一组满足边界条件的已知函数(基函数)，它们线性无关且归一化：

$$\{\varphi_1 \cdots \varphi_n\}$$

尝试变分函数选为这组已知函数的线性组合：

$$\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

变分参数为组合系数：

$$\{c_j | j = 1, \dots, n\}$$

这种变分法称为线性变分法。

2、久期方程

$$\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

能量期待值:

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

其分母为:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j \left| \sum_{k=1}^n c_k \varphi_k \right. \right\rangle$$

$$= \sum_j \sum_k c_j c_k \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}$$

其中 $S_{jk} = \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle$ 重迭积分

同理，能量期待值的分子：

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_j \sum_k c_j c_k \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_k \rangle$$

$$= \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}$$

其中：

$$H_{jk} = \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_k \rangle$$

$$\varepsilon = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}$$

变分积分（尝试变分函数的能量期待值）：

$$\varepsilon = \frac{\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}}{\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}}$$

$$= \varepsilon(c_1, c_2 \cdots c_n)$$

它是n个独立变量的函数

依据变分原理，最佳的近似能量是使变分积分取最小值，其必要条件为：

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_i} = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}}{\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}}$$

将上式稍加变形：

$$\mathcal{E} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}$$

两边对 c_i 求偏导：

$$\left(\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} \right) \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_i} + \mathcal{E} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \right)$$

接前页

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \right)$$

左

$$= \varepsilon \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \varepsilon \sum_j \sum_k \left(c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk}$$

$$= \varepsilon \left(\sum_k \sum_j c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_j \sum_k c_j \delta_{ik} S_{jk} \right)$$

$$= \varepsilon \left(\sum_k c_k S_{ik} + \sum_j c_j S_{ji} \right)$$

$$= 2\varepsilon \sum_j c_j S_{ij}$$

其中：

$$S_{ij} = S_{ji} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

接前页

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} \right) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \right)$$

$$\text{左} = 2\varepsilon \sum_j c_j S_{ij}$$

同理：

$$\text{右} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \right) = 2 \sum_j c_j H_{ij}$$

左右比较：

$$2\varepsilon \sum_j c_j S_{ij} = 2 \sum_j c_j H_{ij}$$

移项，求和号提出：

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0$$

久期方程组：

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0$$

$$i = 1, \dots, n$$

或将久期方程组写为矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon S_{11} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon S_{n1} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$$

它是一个关于n个未知数的线性方程组，根据线性代数的知识，有非零解的必要条件是系数行列式为零，于是有解条件为：

$$\det|\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0$$

它决定能量的近似值。

由于系数矩阵厄米对称，一定有n个实根，我们把这n个根作为体系的n个最低的能量近似值（能量的上限）：

$$\begin{array}{ccccccc} \varepsilon & = & \varepsilon_0 & \leq & \varepsilon_1 & \leq & \varepsilon_2 \dots \leq \varepsilon_{n-1} \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ & & E_0 & & E_1 & & E_2 \dots E_{n-1} \end{array}$$

对于每一个能级，可代回久期方程组，求出组合系数：

$$\psi = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j$$

$$\varepsilon_0 \rightarrow \{c_{0j}\} \rightarrow \psi_0 = \sum_j c_{0j} \varphi_j$$

----- 近似的基态波函数

$$\varepsilon_1 \rightarrow \{c_{1j}\} \rightarrow \psi_1 = \sum_j c_{1j} \varphi_j$$

----- 近似的第一激发态波函数

•
•
•

3、实际处理步骤

(i) 首先由问题的体系边界条件选择一组已知函数, 由体系哈密顿可计算积分 (称矩阵元) :

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

(ii) 解久期方程:

$$\det | \mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S} | = 0$$

得n个能量近似值:

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$$

(iii) 每个 ε_k 解得组合系数, 即得近似波函数:

$$\varepsilon_k \leftrightarrow \{ c_{kj} | j = 1, \dots, n \}$$

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}) \mathbf{C} = \mathbf{0}$$

$$\psi_k = \sum_j c_{kj} \varphi_j$$

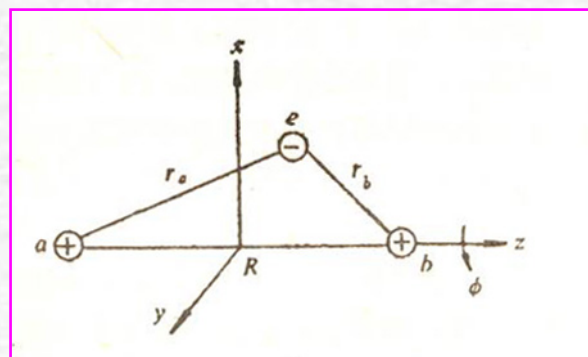
二、氢分子离子的线性变分处理

1. H_2^+ 的薛定谔方程

氢分子离子是最简单的双原子分子，包括1个电子2个质子，产生于 H_2 的火花放电，平衡键长（1.06 Å），离解能269kJ/mol \approx 0.1025a.u. 属于不稳定分子。

Born-Oppenheimer近似：两个质子视为不动，电子在核间距为R的势场中运动。系统有三个自变量，它的薛定谔方程可以写为：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = \varepsilon \psi$$



ψ 只包含电子坐标， ε —依赖于R。

早在1927年Burrau(巴劳) 就用共焦椭球坐标系对此定态问题进行了严格求解。但这种处理不能推广到更复杂的情况，不具普遍意义。

2. 尝试变分函数(LCAO-MO近似)

对于氢分子离子，尝试变分函数可做如下考虑：

$$(i) \quad r_b \rightarrow \infty \quad R \rightarrow \infty$$

电子受核b的影响很小，问题就变成了处理氢原子，其解为：

$$\psi \sim \varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$r_a = \left| \vec{r} - \vec{R}_A \right|$$

— 氢原子基态(1S) (指数函数的中心为核a所在的位置)

$$(ii) \quad r_a \rightarrow \infty \quad R \rightarrow \infty$$

$$\psi \sim \varphi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

— 氢原子基态(1S)

真实的波函数应介于这两个极端情况之间。因此，可设计尝试变分函数：

$$\psi = c_1\varphi_a + c_2\varphi_b$$

$$\varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$\varphi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

此即LCAO-MO近似：用两个氢原子的1s原子轨道的线性组合表示氢分子离子的电子波函数(分子轨道)。

3、能量、波函数

由线性变分法可以得到齐次线性方程组：

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0$$

$$(H_{aa} - \varepsilon S_{aa}) c_1 + (H_{ab} - \varepsilon S_{ab}) c_2 = 0$$

$$(H_{ba} - \varepsilon S_{ba}) c_1 + (H_{bb} - \varepsilon S_{bb}) c_2 = 0$$

$$S_{aa} = \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = 1$$

$$S_{bb} = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1$$

归一性

$$S_{ab} = S_{ba} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S$$

$$H_{aa} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle = H_{bb} = \alpha$$

$$H_{ab} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle = H_{ba} = \beta$$

接前页

$$(H_{aa} - \varepsilon S_{aa})c_1 + (H_{ab} - \varepsilon S_{ab})c_2 = 0$$

$$(H_{ba} - \varepsilon S_{ba})c_1 + (H_{bb} - \varepsilon S_{bb})c_2 = 0$$

$$\begin{pmatrix} (\alpha - \varepsilon) & (\beta - S\varepsilon) \\ (\beta - S\varepsilon) & (\alpha - \varepsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

非零解的条件为系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon \\ \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

展开行列式，得：

$$(\alpha - \varepsilon)^2 - (\beta - S\varepsilon)^2 = 0$$

能量:

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

波函数:

$$\begin{pmatrix} (\alpha - \varepsilon) & (\beta - S\varepsilon) \\ (\beta - S\varepsilon) & (\alpha - \varepsilon) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(\alpha - \varepsilon_1)c_1 + (\beta - S\varepsilon_1)c_2 = 0$$

$$\varepsilon_1 \rightarrow \frac{c_1}{c_2} = 1 \rightarrow \psi_1 = c_1(\varphi_a + \varphi_b)$$

∴

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\varepsilon_2 \rightarrow \frac{c_1}{c_2} = -1 \rightarrow \psi_2 = c_1(\varphi_a - \varphi_b)$$

∴

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(\varphi_a - \varphi_b)$$

三、解的讨论

1、积分 α , β , S

H_2^+ 的能量和波函数的形式依赖 α , β , S 三个积分, 这三个积分在分子轨道性质的讨论中具有重要意义。对 H_2^+ , 这三个积分的数值可以用椭球坐标求得。

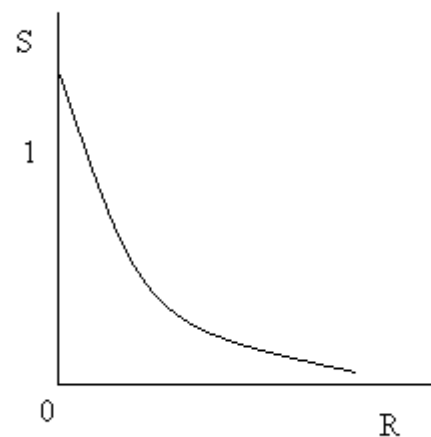
(i)重迭积分 :

$$S = S_{ab} = S_{ba}$$

$$S = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) e^{-R}$$

$$R \rightarrow 0, \quad S = 1$$

$$R \rightarrow \infty, \quad S = 0$$



S 为一无量纲量, 大小反映了原子轨道在空间的有效重迭程度。

$$1 > S > 0$$

在氢分子离子的实验键长:

$$S \Big|_{R=R_0} \approx 0.586$$

(ii) 库仑积分或 α 积分

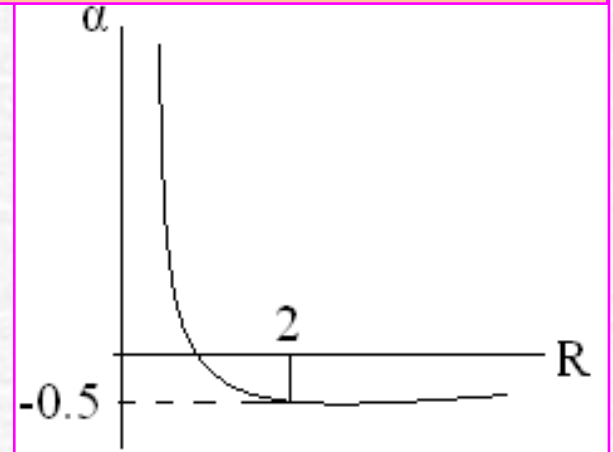
$$\alpha = H_{aa} = H_{bb}$$

$$\alpha = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle$$

$$= \left\langle \varphi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right| \varphi_a \right\rangle$$

$$= \left\langle \varphi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right| \varphi_a \right\rangle + \frac{1}{R} \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle - \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{r_b} \right| \varphi_a \right\rangle$$

$$= \varepsilon_{1s} + \frac{1}{R} - \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{r_b} \right| \varphi_a \right\rangle$$



定性: \sim AO(φ_a)的能量

$$\alpha = \varepsilon_{1s} + \left(1 + \frac{1}{R} \right) e^{-2R}$$

$$\alpha \Big|_{R=R_e} = -0.48626 a.u. \approx \varepsilon_{1s}$$

(iii) β 积分 (共振积分)

$$\beta = \left\langle \varphi_a \left| \hat{H} \right| \varphi_b \right\rangle$$

$$= \left\langle \varphi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right| \varphi_b \right\rangle$$

$$= \left\langle \varphi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right| \varphi_b \right\rangle + \frac{1}{R} \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle - \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{r_a} \right| \varphi_b \right\rangle$$

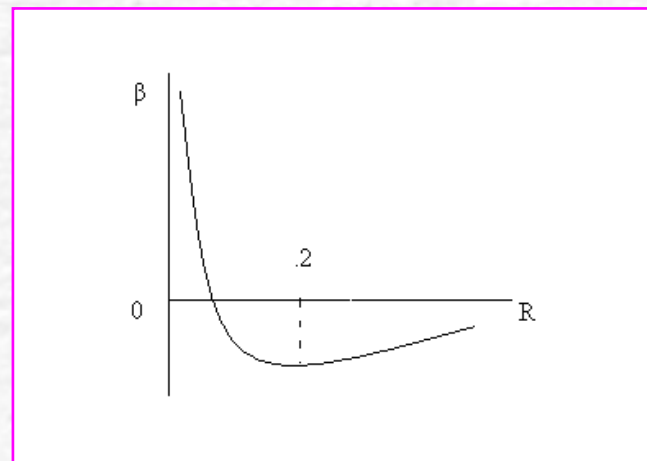
$$= \varepsilon_{1s} S + \frac{1}{R} S - \left\langle \varphi_a \left| \frac{1}{r_a} \right| \varphi_b \right\rangle$$

$$= \left[\varepsilon_{1s} + \frac{1}{R} + \left(\varepsilon_{1s} - \frac{2}{3} \right) R + \frac{1}{3} R^2 \varepsilon_{1s} \right] e^{-R}$$

$$R \rightarrow 0, \quad \beta \rightarrow +\infty$$

$$R \rightarrow \infty, \quad \beta \rightarrow 0$$

当R不是特别小时，总有 $\beta < 0$



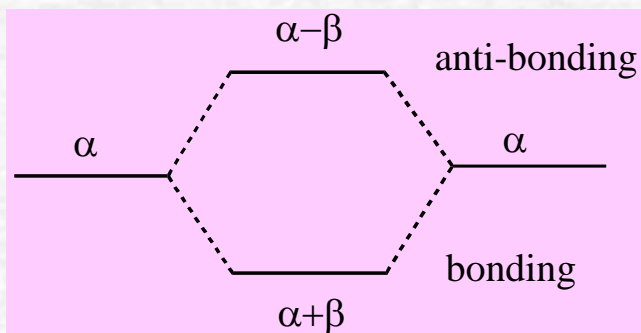
H_2^+ 的能量

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \approx \alpha + \beta$$

基态

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \approx \alpha - \beta$$

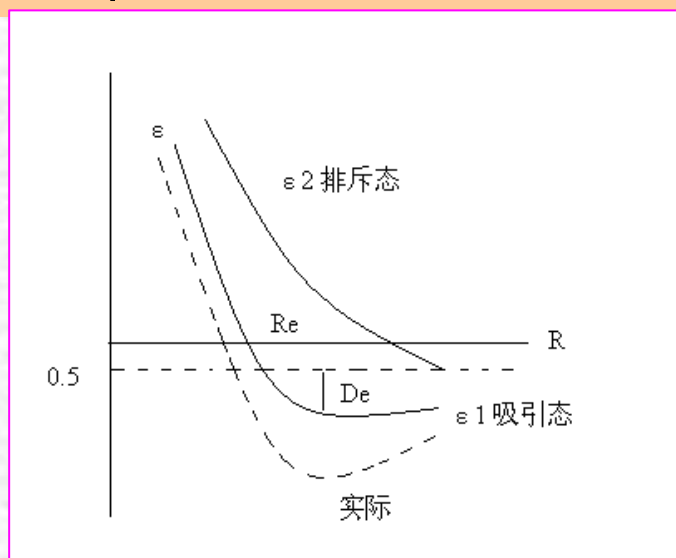
激发态



β 反映了分子体系得基态能量相对于孤立原子能量的下降，它近似地代表了分子中的化学键键能，故称为键积分。

2、 H_2^+ 的势能曲线

将 ε 对核间距 R 作图就得到势能曲线（多原子分子：势能面）



D_e : 平衡离解能，势能曲线的最低值与核间距为 ∞ 大时能量的差值。

实验: $R_e \sim 1.06 \text{ \AA}$ 平衡键长（平衡核间距）

$D_e \sim 269 \text{ KJ/mol}$ (2.79eV)

计算: $R_e \sim 1.32 \text{ \AA}$

$D_e \sim 170 \text{ KJ/mol}$ (1.76eV)

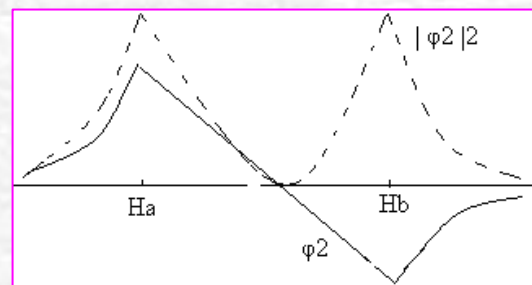
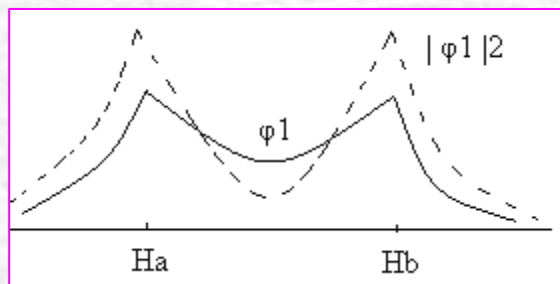
3、波函数的空间分布

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\varphi_a + \varphi_b)$$

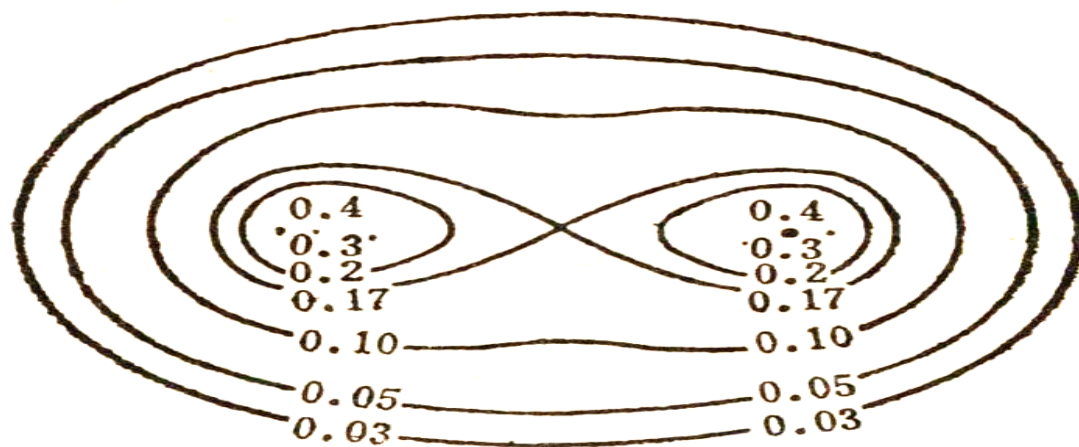
$$|\psi_1|^2 = \frac{1}{2+2S}[\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a\varphi_b]$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\varphi_a - \varphi_b)$$

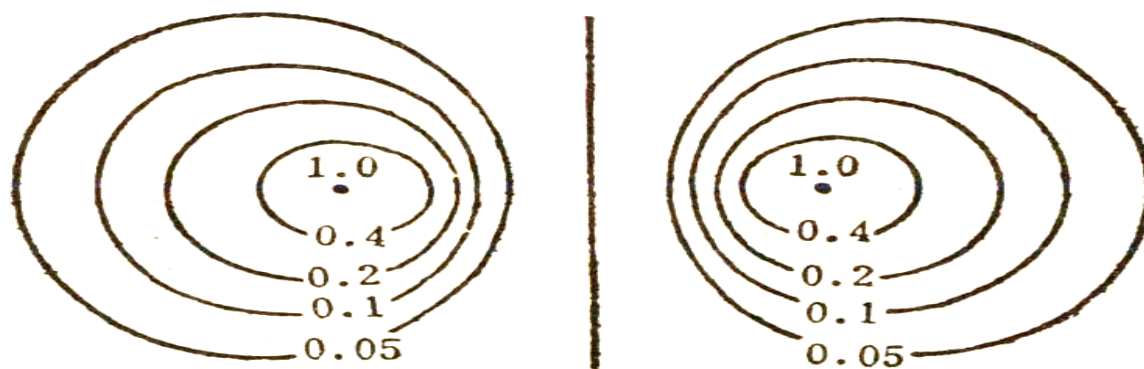
$$|\psi_2|^2 = \frac{1}{2-2S}[\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a\varphi_b]$$



成键MO：在两核之间有较强的电子密度，从而平衡核—核排斥，导致分子体系的总能量比原子态低，因此分子可稳定存在。



(a) $|\psi_1|^2$



(b) $|\psi_2|^2$

图 3.4 H_2^+ 的等(电子)密度线

§ 3-2 分子轨道理论 (MO法)

一、理论要点

1、分子的 Hamiltonian 算符

分子的薛定谔方程:

$$\hat{H}\Phi = \varepsilon\Phi$$

分子体系的波函数

$$\Phi = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\})$$

分子体系的 Hamiltonian 算符

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

对于含N个电子, M个核的分子体系:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

M_a : 核的质量 (原子单位). Z_a : 核电荷数.

2、 Born-Oppenheimer 近似

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\})\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\}) = \varepsilon\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\})$$

分子是含有多个核与电子的体系，其薛定谔方程的求解是一个极为困难的问题。

由于核的质量比电子质量大得多，核的运动比电子运动慢得多，因此核的运动与电子运动可以分开处理。

处理电子运动时，认为核是固定不动的。

处理核运动时，认为电子的快速运动建立一个平均化了的负电荷分布，核在这样一个负电荷势场中运动。

数学处理:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\}) \Psi_N(\{\vec{R}_a\})$$

其中:

$$\Psi_N(\{\vec{R}_a\})$$

为核波函数。

$$\Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_a\})$$

为电子波函数, 它随 $\{\vec{R}_a\}$ 缓慢变化。

因此:

$$\nabla_i^2 \Phi = \Psi_N \nabla_i^2 \Psi_{el}$$

$$\nabla_a^2 \Phi = \nabla_a^2 \Psi_{el} \Psi_N$$

$$= \Psi_{el} \nabla_a^2 \Psi_N + 2(\nabla_a \Psi_N)(\nabla_a \Psi_{el}) + \Psi_N \nabla_a^2 \Psi_{el}$$

$$\nabla_a^2 \Phi = \Psi_{el} \nabla_a^2 \Psi_N$$

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Phi = \varepsilon\Phi$$

其中:

$$\Phi = \Psi_{el} \Psi_N$$

$$\Psi_N (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{el} + \Psi_{el} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N = \varepsilon \Psi_N \Psi_{el}$$

上式两边:

$$\times \frac{1}{\Psi_{el} \Psi_N}$$

$$\frac{1}{\Psi_{el}} (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{el} + \frac{1}{\Psi_N} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N = \varepsilon$$

$$\frac{1}{\Psi_{el}} (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{el} = \varepsilon - \frac{1}{\Psi_N} (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N = E_{el}(\{\vec{R}_A\})$$

从而将电子运动和核运动分离:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \Psi_N = (\varepsilon - E_{el}) \Psi_N$$

(1) 电子运动方程:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

其中, \hat{H}_{el} 为电子 Hamiltonian :

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

电子波函数是电子坐标的函数, 同时参数地依赖于核坐标的变化:

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})$$

电子能量参数地依赖于核坐标的变化:

$$E_{el}(\{\vec{R}_a\})$$

量子化学的核心问题就是求解如上电子运动方程!

(2) 核运动方程:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = (\varepsilon - E_{el})\Psi_N$$

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_{el})\Psi_N = \varepsilon\Psi_N$$

从而:

$$\hat{H}_N \Psi_N = \varepsilon \Psi_N$$

其中:

$$\begin{aligned}\hat{H}_N &= -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + E_{el}(\{\vec{R}_a\}) + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ &= -\sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 + U(\{\vec{R}_a\})\end{aligned}$$

这表明: 电子能随核坐标的变化加上核-核排斥构成核运动的势场。

$U(\{\vec{R}_a\})$

称势能曲面。

补充说明:

(1) B-0近似是一个非常好的近似, 引起的误差非常小。与为解决多电子问题必须采用的其他近似相比, 其误差通常可以忽略不计。

(2) 若电子运动与核运动的相互作用 (电子-振动耦合) 必须考虑, 则核动能算符展开式中的后两项不能完全忽略, 一般可作为微扰处理。

(3) B-0近似在文献中也常被称为绝热近似 (adiabatic approximation)。

3、轨道近似（单电子近似）

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}$$

分子是一个多电子体系，电子运动的S-方程中含有电子间作用，不能严格求解，需要引入新的近似。

轨道近似：忽略电子之间的瞬时运动关联，每个电子视为在核与其他电子的平均势场中运动。每个电子的状态用一个单电子波函数（分子轨道）描述。

单电子波函数（分子轨道）通过求解单电子S-方程得到：

$$\hat{h}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$$

其中： $\{\psi_i\}$ 为分子轨道（MO）； $\{\varepsilon_i\}$ 为轨道能。

总电子波函数表示为MO的反对称化乘积，Slater行列式：

$$\Psi(1, \dots, N) = |\psi_i \dots \psi_k \dots|$$

总电子能：

$$E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$$

$$\hat{h}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$$

单电子哈密顿算符:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_a -\frac{Z_a}{r_{1a}} + \hat{v}_{eff}(1)$$

等效单电子势 $\hat{v}_{eff}(1)$ 有两种处理方法:

(1) “单电子理论”处理方法:

电子间总库仑作用能被平均分配给每个电子。

$$\hat{H}_{el} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{eff}(n)$$

电子运动方程可用分离变量法处理:

$$\hat{H}_{el}\Psi = E_{el}\Psi \longrightarrow \hat{h}^{eff}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$$

总电子能:

$$E_{el} = \sum_i^N \varepsilon_i$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_a -\frac{Z_a}{r_{1a}} + \hat{v}_{eff}(1)$$

(2) “双电子理论”处理方法:

某个电子，例如电子1的等效单电子势 $v_{eff}(1)$
通过将其他电子对电子1的作用平均化得到:

$$\hat{v}_{eff}(1) = \left\langle \sum_{j \neq 1} \frac{1}{r_{1j}} \right\rangle$$

电子运动方程不可用分离变量法处理: $H_{el} \Psi = E_{el} \Psi \longrightarrow ?$

只能用叠代法求解。(例: Hartree—Fock方法)

总电子能:

$$E_{el} = \sum_i^N \varepsilon_i - \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle$$

4、LCAO-MO近似

分子轨道取为某些合理的原子轨道的线性组合：

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu}$$

$\{\phi_{\nu}\}$ 为原子轨道（实际上只能是近似的原子轨道）。
（注意：原子轨道间不一定相互正交）。

组合系数 $\{c_{\nu i}\}$ 由变分法或其他方法确定。

例： H_2^+

$$\psi = c_1 \phi_a(1s) + c_2 \phi_b(1s) + c_3 \phi_a(2s) + c_4 \phi_b(2s) + \dots$$

小结: MO法的基本近似:

1、非相对论近似

2、B-O近似

3、轨道近似 (单电子近似)

4、LCAO-MO近似

二、MO法的成键三原则

能量相近、对称性匹配、最大重叠

我们通过对异核双原子分子（AB）的MO法处理，对此加以分析。

假定两原子各提供一个AO形成MO：

φ_a —原子A的AO (归一化)

φ_b —原子B的AO (归一化)

$$\psi = c_1\varphi_a + c_2\varphi_b$$

— LCAO—MO

由线性变分法:

$$\begin{pmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta - S\varepsilon \\ \beta - S\varepsilon & \alpha_b - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

不妨假设:

$$S \equiv \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle = 0$$

$$\alpha_a > \alpha_b$$

则:

$$\begin{pmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon^2 - (\alpha_a + \alpha_b)\varepsilon + (\alpha_a\alpha_b - \beta^2) = 0$$

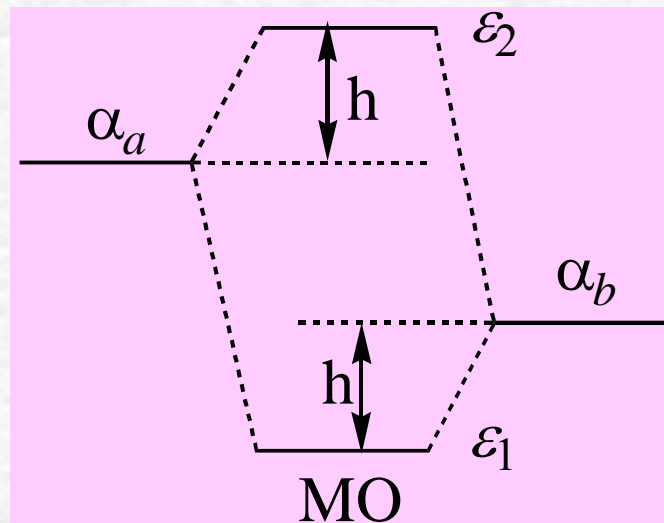
(i) 轨道能量

$$\varepsilon_1 = \alpha_b - h$$

$$\varepsilon_2 = \alpha_a + h$$

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

$$(0 \leq h \leq |\beta|)$$



这表明成键分子轨道（MO）比能量较低的原子轨道（AO）降低了 h ，而反键分子轨道比能量较高的原子轨道升高了 h 。

通过 h 大小的讨论，可以得到有效成键的基本要求。

h 越大，形成的成键MO越稳定。 $h \rightarrow 0$ 时，表明这两个原子轨道不能有效地组合为分子轨道。

(ii) 波函数

$$\varepsilon_1 = \alpha_b - h$$

代入:

$$\begin{pmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

则:

$$\beta c_1 + (\alpha_b - (\alpha_b - h))c_2 = 0$$

解得:

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{h}{(-\beta)}$$

成键分子轨道:

$$\psi_1 = c_1' \varphi_a + c_2' \varphi_b$$

易见:

$$0 \leq \frac{c_1'}{c_2'} \leq 1$$

这表明: 成键分子轨道中, 原子轨道同位相组合, 无新节面, 能量较低的原子轨道的成分大。

$$\varepsilon_2 = \alpha_a + h$$

代入:

$$\begin{pmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

则:

$$(\alpha_a - (\alpha_a + h))c_1 + \beta c_2 = 0$$

解得:

$$\frac{c_1''}{c_2''} = \frac{(+\beta)}{h}$$

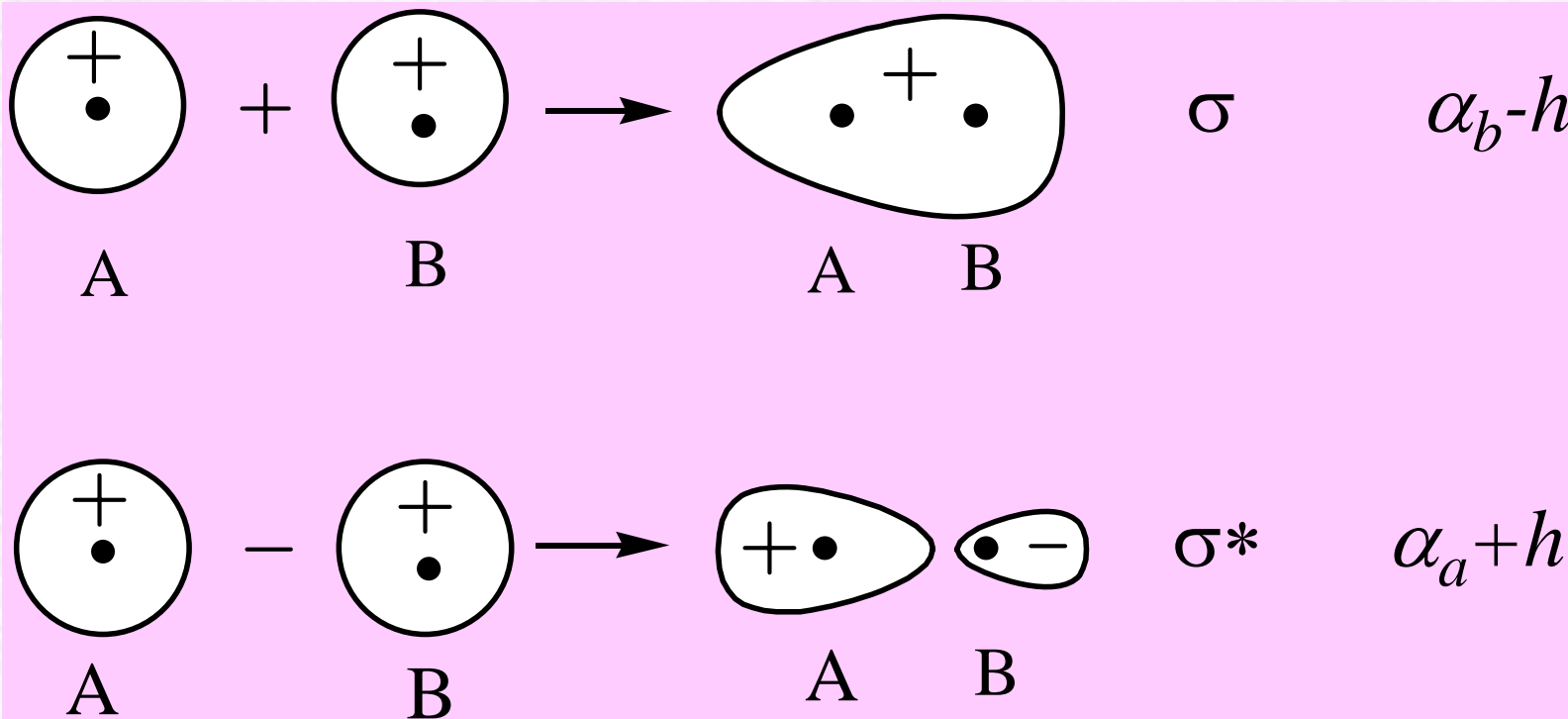
反键分子轨道:

$$\psi_2 = c_1'' \varphi_a + c_2'' \varphi_b$$

易见:

$$\frac{c_1''}{c_2''} \leq 0, \quad \frac{|c_1''|}{|c_2''|} \geq 1$$

这表明: 反键分子轨道中, 原子轨道反位相组合, 有新节面, 能量较高的原子轨道的成分大。



2. 成键三原则

以下通过 h 的大小变化，讨论有效成键的基本要求。

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

(i) 能量相近原则

考虑 h 的数值随原子轨道的能量差的变化。

$$\frac{\partial h}{\partial(\alpha_a - \alpha_b)} = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_a - \alpha_b}{\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} - 1 \right] < 0$$

说明在 β 一定的情况下， h 随 $(\alpha_a - \alpha_b)$ 的增大单调递减。

因此AO能量差越大，则它们形成MO后的能量改变越小。

如果两个AO能量差非常大，则MO→AO。

(ii) 最大重迭原则

从:

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

易见在 $(\alpha_a - \alpha_b)$ 一定的情况下, h 随 $|\beta|$ 的增大单调递增。

当 $\alpha_a - \alpha_b$ 很小时:

$$h \sim \frac{1}{2} |2\beta| = |\beta|$$

经验表明: 在正常的核间距下, S 越大, $|\beta|$ 越大

$$|\beta| = \left| \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle \right| \propto \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S$$

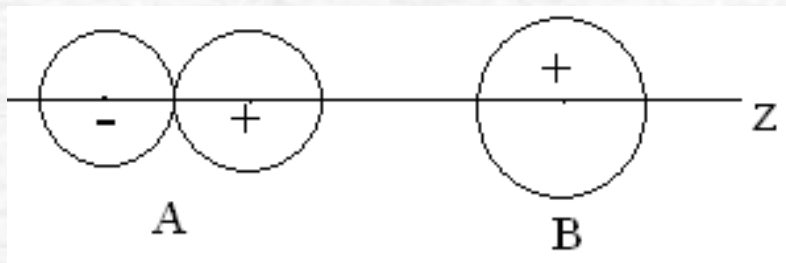
从AO径向分布来看, 内层AO之间 S 小, 成键效应弱; 价层AO之间 S 大, 成键效应强。

AO的角度分布来看, 除 s 轨道外, AO具有方向性。两个原子轨道成键时, 应在重迭最大的方向成键, 说明共价键具有方向性, 反映在共价化合物往往具有特定的空间构型。

(iii) 对称性匹配原则

在分子的对称操作下，如果两个原子轨道(AO)具有相同的变换性质（同时对称或者同时反对称），则两个AO对称性一致（对称性匹配）。

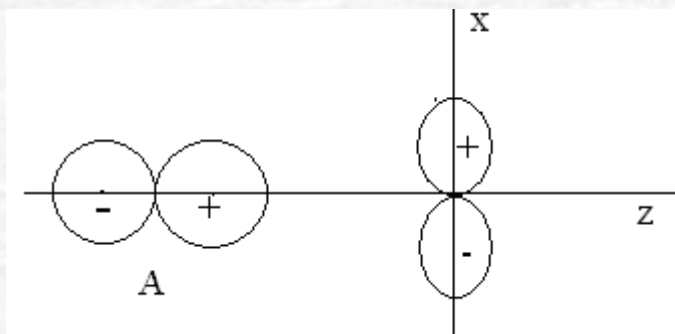
例:



$$\hat{C}_{\infty}^{\varphi} \varphi_{1s} = \varphi_{1s}$$

$$\hat{C}_{\infty}^{\varphi} \varphi_{2pz} = \varphi_{2pz}$$

匹配

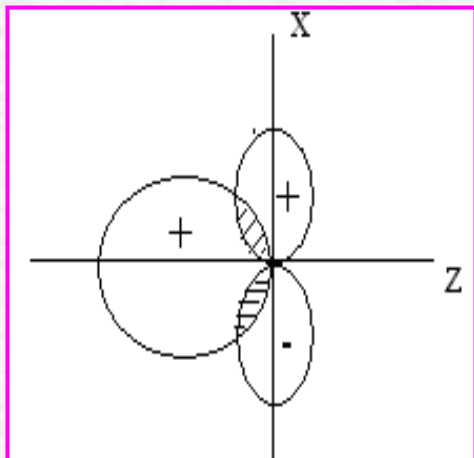


$$\hat{C}_{\infty}^{\varphi} \varphi_{2pz} = \varphi_{2pz}$$

$$\hat{C}_{\infty}^{\varphi} \varphi_{2px} \neq \varphi_{2px}$$

不匹配

直观判断:



$$\begin{aligned}\beta &= \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_x} \rangle \\ &= \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_x} \rangle_{V1} + \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_x} \rangle_{V2} \\ &= 0\end{aligned}$$

群论分析:

φ_{2s} 属 $C_{\infty v}$ 点群的 Σ^+ 不可约表示

φ_{2p_x} 属 $C_{\infty v}$ 点群的 Π 不可约表示

\hat{H} 属 $C_{\infty v}$ 点群的 Σ^+ 不可约表示

则由非零矩阵元判断定理可严格得出:

$$\beta = \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_x} \rangle = 0$$

\therefore 只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

三、双原子分子MO的分类和记号

1. AO的分类（复习）

单电子近似 → 等效的单电子薛定谔方程 → 原子轨道

$$\hat{h}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

中心力场近似:

$$[\hat{h}, \hat{l}^2] = [\hat{h}, \hat{l}_z] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$$

分离变量:

$$\psi_i(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

通过求解径向方程，可以得到原子轨道波函数 和轨道能

$$\varepsilon - n, l$$

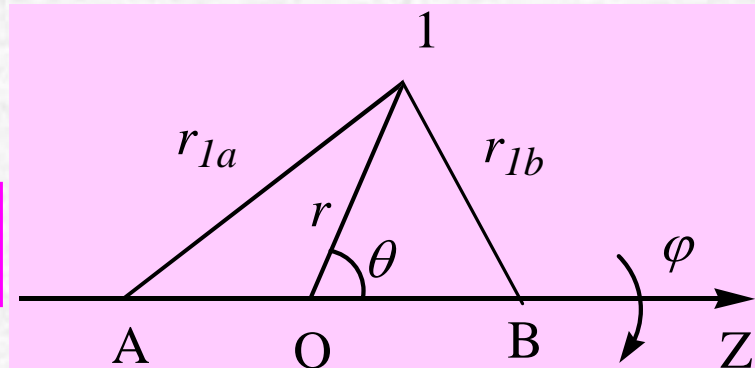
AO—按 n, l 的取值分类:

l	0	1	2	3	
AO符号	s	p	d	f	
角向节面	0	1	2	3	
简并度	1	3	5	7	

2、双原子分子的MO分类

单电子近似:

$$\hat{h}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$$



$$\psi_i = \psi_i(r, \theta, \varphi)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_a}{r_{1a}} - \frac{Z_b}{r_{1b}} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \bar{V}_{eff}(r, \theta, \varphi)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

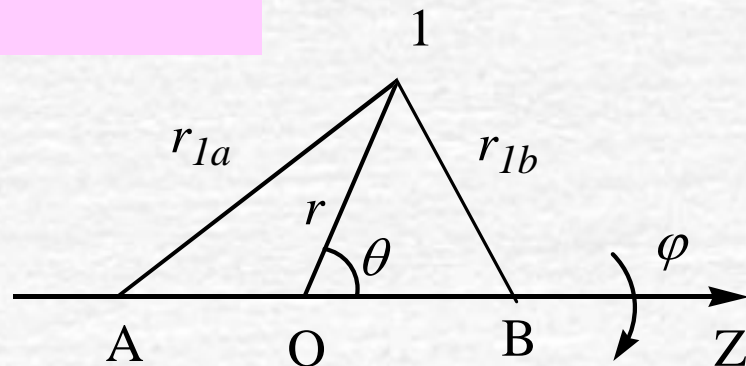
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hat{l}_z^2}{r^2 \hbar^2 \sin^2 \theta}$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$[\nabla^2, \hat{l}_z] = 0$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_a}{r_{1a}} - \frac{Z_b}{r_{1b}} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \bar{V}_{eff}(r, \theta, \varphi)$$

$$r_{1a} = r_{1a}(r, \theta), \quad r_{1b} = r_{1b}(r, \theta)$$



轴心力场近似:

$$\bar{V}_{eff}(r, \theta, \varphi) = \bar{V}_{eff}(r, \theta)$$

由于 \hat{l}_z 只涉及对 φ 的运算, 于是:

$$\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$[\hat{h}, \hat{l}_z] = 0$$

注意 \hat{l}^2 涉及对 θ, φ 的运算, 因此:

$$[\hat{h}, \hat{l}^2] \neq 0$$

因此角动量轴分量是一个守恒量，可以进行分离变量处理：

$$\psi(r, \theta, \varphi) = A(r, \theta) e^{im\varphi}$$

将它代入方程，可以得到一个关于 $A(r, \theta)$ 的偏微分方程，这个方程（连同边界条件）决定 ε 取值。易见这个方程将包含 $|m|^2$ 。

MO能级：

$$\varepsilon \sim m^2 (|m|)$$

结论：双原子分子MO可按 $|m|$ 分类。

定义量子数： $\lambda = |m| = 0, 1, 2, 3 \dots$

λ	0	1	2	3	
MO符号	σ	π	δ	φ	
简并度	1	2	2	2	

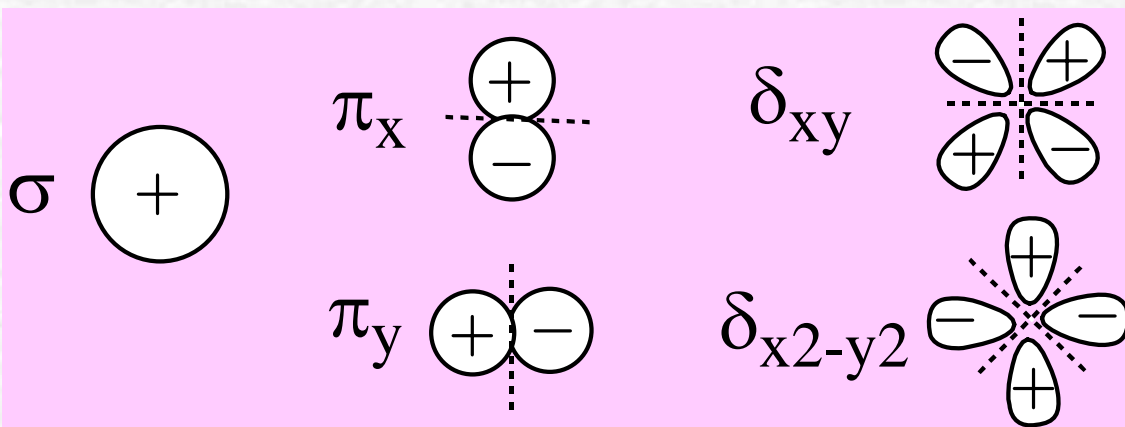
MO波函数:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = A(r, \theta) e^{im\varphi}$$

轴向波函数:

λ	0	1	2
$e^{im\varphi}$	e^0	$e^{i\varphi}, e^{-i\varphi}$	$e^{i2\varphi}, e^{-i2\varphi}$
$\sin\lambda\varphi/\cos\lambda\varphi$	1	$\sin\varphi, \cos\varphi$	$\sin2\varphi, \cos2\varphi$
轴向节面	0	1	2

MO图形 (沿键轴透视):



两点说明:

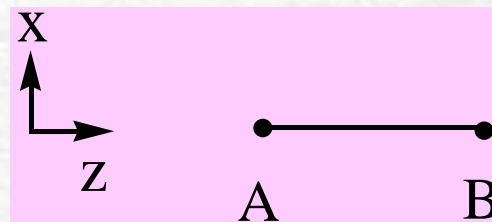
(1) 双原子分子的分子轨道按量子数 λ 分类与按 $C_{\infty V}$ 点群的不可约表示分类是一致的。

(2) 同核双原子分子需进一步考虑中心反演对称性:

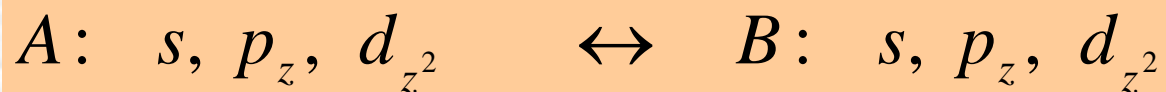
$$\hat{i}\psi(1) = \begin{cases} \psi(1) & \sigma_g, \pi_g, \dots \text{ 偶宇称} \\ -\psi(1) & \sigma_u, \pi_u, \dots \text{ 奇宇称} \end{cases}$$

3、原子轨道的相互作用与分子轨道的形成

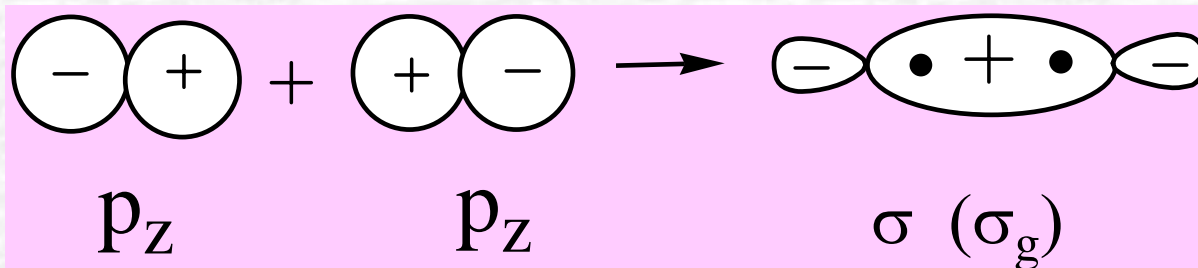
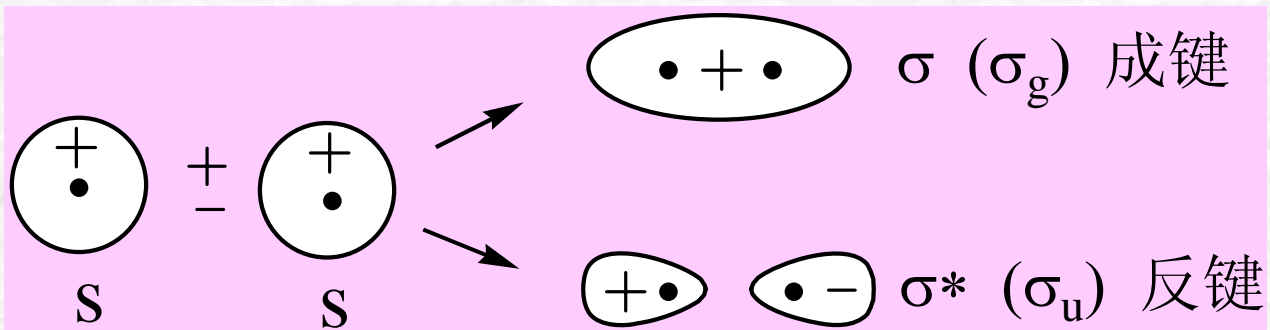
取双原子分子的键轴为Z轴，



(1) σ 型分子轨道:



例:

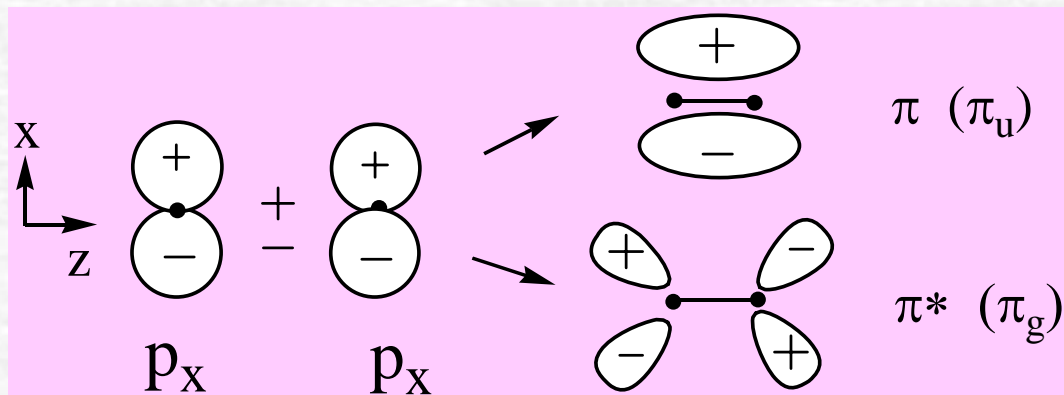


(2) π 型分子轨道

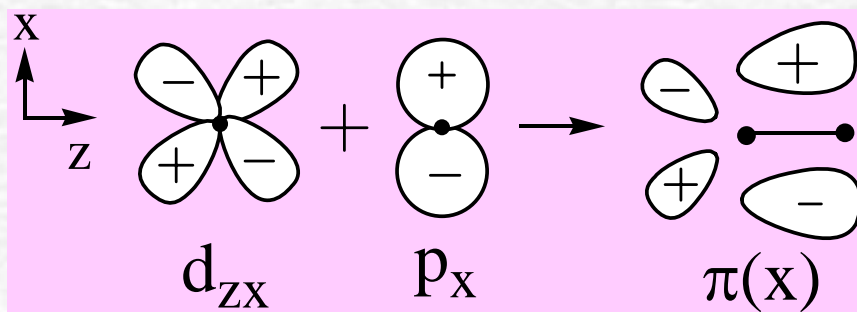
$$p_x, d_{zx} \leftrightarrow p_x, d_{zx}$$

$$p_y, d_{yz} \leftrightarrow p_y, d_{yz}$$

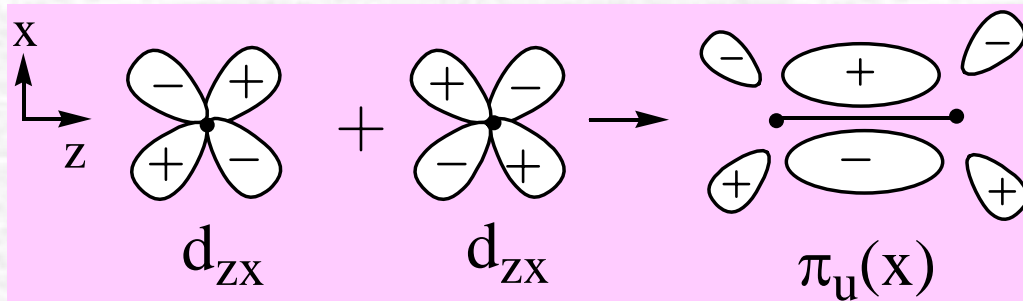
例:



例:



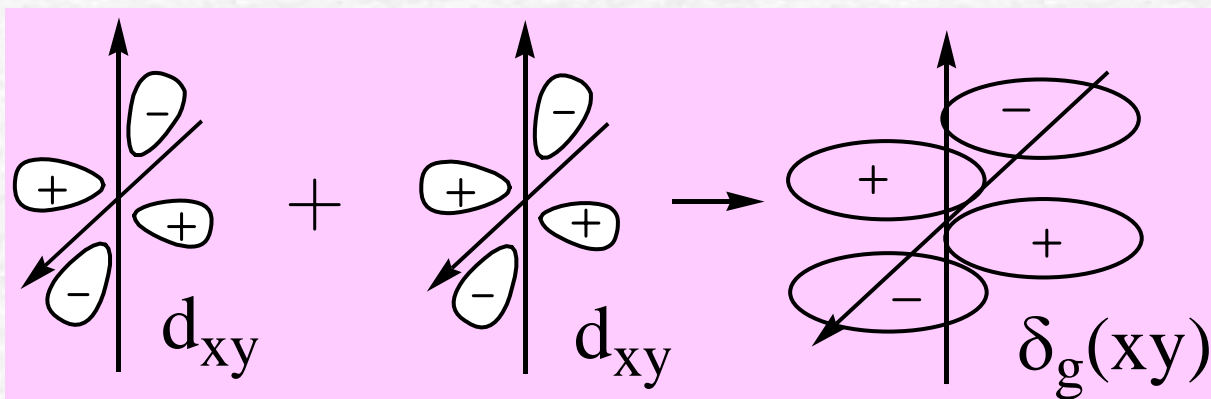
例:



(3) δ 型分子轨道

$$d_{xy} \leftrightarrow d_{xy} \quad , \quad d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$$

例:



这类轨道对形成金属-金属键非常重要。