

第三章 共价键和双原子分子的结构化学

3.1 化学键概述

3.1.1 化学键的定义和类型

化学键是将原子结合成物质世界的作用力。

典型的化学键指共价键、离子键和金属键。

次级键：氢键、盐键、弱共价键，范德华力。

3.1.2 键型的多样性

共价单键 CH_4

离子键 NaCl

金属键 Cu

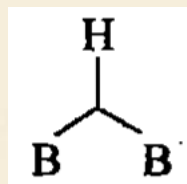
氢键 H_2O

缺电子多中心氢桥键

H^- 配键

分子氢配位键

抓氢键



3.2 H_2^+ 的结构和共价键的本质

3.2.1 H_2^+ 的薛定谔方程

波恩-奥本海默近似（BO近似）

原子核比电子重得多，电子运动比核快得多，当核的分布发生微小变化时，电子能够迅速调整其运动状态以适应新的核势场，而核对电子在其轨道上的迅速变化却不敏感，因此研究电子运动时，核可以近似看作不动，可将薛定谔方程中表示原子核动能的项舍去，所以BO近似又称为固定核近似。

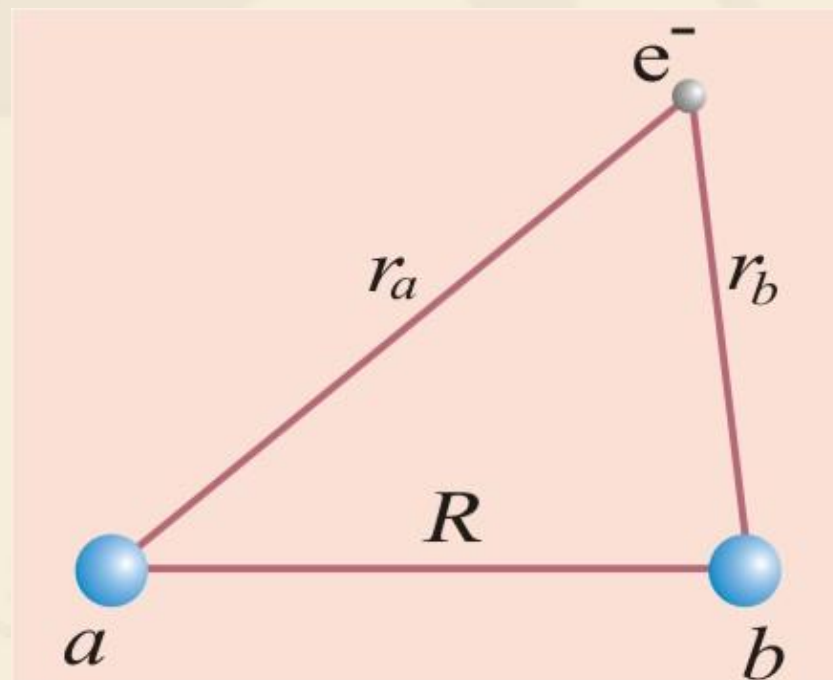
原子核的位置作为参数出现在波函数中，得到的电子能级和电子波函数都依赖这些参数。

氢分子离子完整的能量算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_a^2 - \frac{1}{2M} \nabla_b^2 - \frac{1}{2} \nabla^2 \\ - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

BO近似下的能量算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$



H₂⁺ 示意

BO近似下求解方程得到的能量依赖 R 的取值。

3.2.2 变分法解薛定谔方程

变分原理： 设 \hat{H} 是体系的能量算符，如果 ψ 是满足这个体系边界条件的品优函数，那么态 ψ 的能量总是不小于基态能量

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

证明： 设 ψ_i , $i=0, 1, 2, \dots$, 是正交归一的能量本征函数，也就是满足方程：

$$H\psi_i = E_i\psi_i; \quad \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

它们按能量由低到高排序， $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ 。

由自共轭算符的性质，所有正交归一的能量本征函数构成完备集，而满足边界条件的波函数总是可以用完备集中函数展开，即：

$$\psi = a_0\psi_0 + a_1\psi_1 + \cdots = \sum_i a_i\psi_i; \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \cdots$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_{i,j} a_i^* a_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau}{\sum_{i,j} a_i^* a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau}$$

$$= \frac{\sum_{i,j} a_i^* a_j E_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau}{\sum_i a_i^* a_i} = \frac{\sum_i a_i^* a_i E_i}{\sum_i a_i^* a_i} \geq \frac{\sum_i a_i^* a_i E_0}{\sum_i a_i^* a_i} = E_0$$

关于变分法的几个注意事项：

1，试探波函数必须满足体系的边界条件。比如，一维无限深势阱，试探波函数必须在边界处等于零。

2，能量、能量本征态、试探波函数等等都是针对能量算符 \hat{H} 的，而 \hat{H} 不一定是整个体系的，比如用单电子近似求解多电子原子的薛定谔方程：

$$\hat{H} \approx \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N$$

变分法的求解对象是单电子薛定谔方程，得到的是单电子基态，不是整个原子的基态。

3，用线性变分法可以求得近似激发态。比如，用分子轨道理论可求得多个分子轨道。

变分法的基本步骤:

首先，明确我们的目的是求基态波函数。

其次，假设一个比较合理的函数 ϕ （代表某个态），它是基态波函数的近似形式，其中含有一些未知的参数，态 ϕ 的能量依赖这些参数的取值。

最后，应用变分原理将未知参数的值确定，也就是取未知参数的值，使得态 ϕ 的能量尽可能低。这样，我们认为 ϕ 近似地可以看作是基态波函数。如果未知参数有多组解，那么能量最低的解为基态，其它解是激发态。

例：考虑一维无限深方势阱中的粒子，在第一章第3节我们已经求得它的能量本征态的波函数和能级：

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

现在我们不解微分方程，而采用变分法求近似解。

首先要确定近似波函数，其中有一些未知常数。

一个最简单的想法是用多项式来近似波函数。

考虑到体系的边界条件 $\phi(0)=\phi(l)=0$ ，那么，这个多项式一定含因子 $x(1-x/l)$ ，那么近似波函数为：

$$x(1-x/l) \cdot \text{多项式}$$

首先考虑最简单的情形： $\phi(x) = x(1 - x/l)b$

这样由归一化条件就可确定常数 b ，不需要变分法。

我们考虑第二简单的情形：

$$\phi(x) = x(1 - x/l)(b + cx/l)$$

解：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$E = \int_0^l \phi^* \hat{H} \phi dx / \int_0^l |\phi|^2 dx$$

变分原理要求：

$$\frac{\partial E}{\partial b} = \frac{\partial E}{\partial c} = 0$$

为方便，记 $A = \int_0^l \phi^* \hat{H} \phi dx$ $B = \int_0^l |\phi|^2 dx$ $E = A / B$

$$A = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l \phi \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = \frac{\hbar^2 l}{m} \frac{5b^2 + 5bc + 2c^2}{30}$$

$$B = \int_0^l \phi^2 dx = \frac{7b^2 + 7bc + 2c^2}{210} l^3$$

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial b} = \frac{B(\partial A / \partial b) - A(\partial B / \partial b)}{B^2} = \frac{(\partial A / \partial b) - E(\partial B / \partial b)}{B} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c} = \frac{B(\partial A / \partial c) - A(\partial B / \partial c)}{B^2} = \frac{(\partial A / \partial c) - E(\partial B / \partial c)}{B} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\hbar^2 l}{3m} - \frac{l^3 E}{15} \right) b + \left(\frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} \right) c = 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} \right) b + \left(\frac{2\hbar^2 l}{15m} - \frac{2l^3 E}{105} \right) c = 0 \end{cases}$$

这是一个关于 **b** 和 **c** 的齐次线性方程组，总有零解 **$b=c=0$** 。

此方程组碰巧有简单解法获得非零解：

$$\begin{cases} \left(\frac{\hbar^2 l}{3m} - \frac{l^3 E}{15} \right) b + \left(\frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} \right) c = 0 \\ \left(\frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} \right) b + \left(\frac{2\hbar^2 l}{15m} - \frac{2l^3 E}{105} \right) c = 0 \end{cases}$$

用方程组第一式减去2乘以方程组第二式得： $c = 0$ ，
再由归一化条件得： $b = \sqrt{30 / l^3}$ 。

由方程组第一式立即看出：只要两个系数不为零，
就有 $c = -2b$ ，再由归一化条件得： $b = \sqrt{210 / l^3}$ 。

我们用通用的方法求解。

齐次方程组有非零解的充要条件是系数行列式等于零：

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 l}{3m} - \frac{l^3 E}{15} & \frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} \\ \frac{\hbar^2 l}{6m} - \frac{l^3 E}{30} & \frac{2\hbar^2 l}{15m} - \frac{2l^3 E}{105} \end{vmatrix} = 0 \rightarrow E_1 = \frac{5\hbar^2}{ml^2}, E_2 = \frac{21\hbar^2}{ml^2}$$

将 E_1 代入方程组得第一组解：

$$\begin{cases} 0b + 0c = 0 \\ 0b + 4c = 0 \end{cases} \rightarrow c = 0 \quad \text{由归一化条件，得 } b = \sqrt{30/l^3}$$

将 E_2 代入方程组得第二组解：

$$\begin{cases} 2b + c = 0 \\ 2b + c = 0 \end{cases} \rightarrow c = -2b \quad \text{由归一化条件，得 } b = \sqrt{210/l^3}$$

第一组解能量低，代表近似的基态：

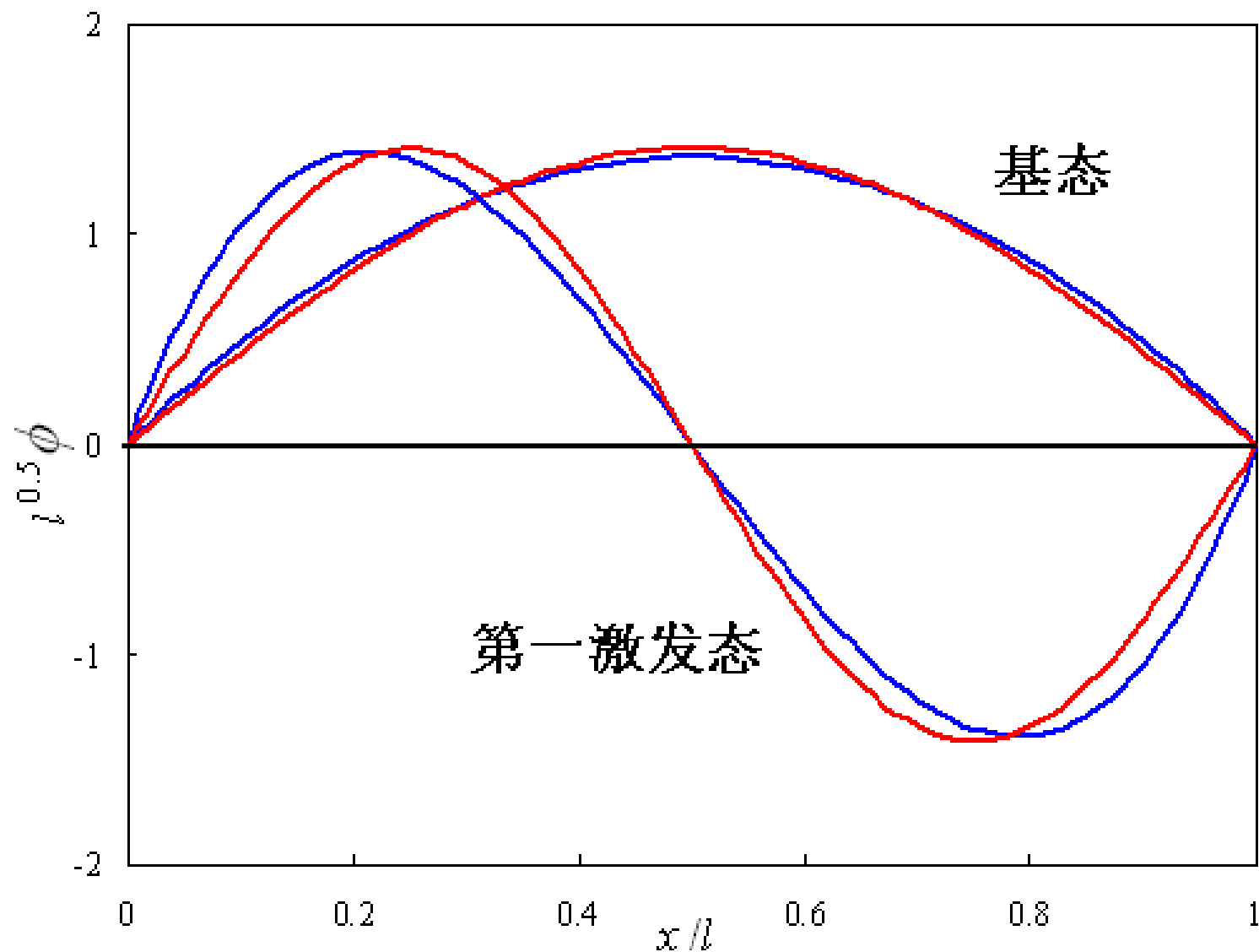
$$\phi_1 = \sqrt{30/l^3} x(1-x/l) \quad E_1 = \frac{5\hbar^2}{ml^2}$$

与能量的严格解 $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$ 比较，相对误差**1.3%**

第二组解代表近似激发态：

$$\phi_2 = \sqrt{210/l^3} x(1-x/l)(1-2x/l) \quad E_2 = \frac{21\hbar^2}{ml^2}$$

与能量的严格解 $E_2 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{ml^2}$ 比较，相对误差**6.4%**



红线：严格解；蓝线：变分解

线性变分法

采用一组互相独立的函数的线性组合作为变分法中的试探波函数：

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n$$

其中 c_i 为待定常数， f_i 为一组已知的品优函数。令：

$$H_{ij} = \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau \quad S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau$$

$$E(c_1, c_2, \cdots, c_n) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}}$$

为方便起见， c_i 通常取为实数。

为了使近似能量尽可能低，则： $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n)$

我们得到关于待定系数 c_i 的线性方程组：

$$\sum_j c_j (H_{ji} - S_{ji}E) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{久期方程组}$$

这是齐次线性方程组，总有零解，代表波函数恒为零，有非零解的充要条件是系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \cdots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \cdots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \cdots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{久期行列式}$$

可求得多个 E ，其中最小的是近似基态能量。

采用线性变分法解氢分子离子

分子轨道：分子的单电子波函数称为分子轨道

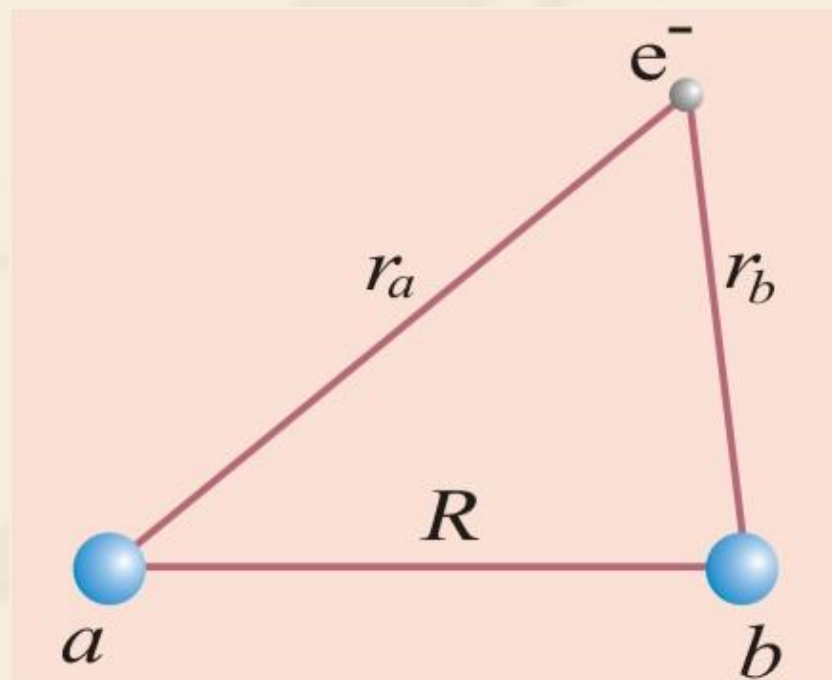
构造近似分子轨道的方法之一：**原子轨道线性组合**

氢分子离子的近似分子轨道：由两个氢原子的原子轨道线性组合而成。

$$\psi = c_1\psi_a + c_2\psi_b$$

ψ_a 和 ψ_b 就是氢原子的1s轨道。

$$\psi_a = \frac{\exp(-r_a)}{\sqrt{\pi}} \quad \psi_b = \frac{\exp(-r_b)}{\sqrt{\pi}}$$



将近似分子轨道代入能量公式：

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{c_1^2 H_{aa} + c_2^2 H_{bb} + 2c_1 c_2 H_{ab}}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{ab}}$$

$$H_{ab} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau \quad H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau = H_{bb}$$

$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau \quad S_{aa} = \int \psi_a^* \psi_a d\tau = 1 = S_{bb}$$

能量最低原理要求：

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \Rightarrow \begin{cases} c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - E) = 0 \end{cases}$$

方程有非零解的充要条件：系数行列式等于零。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0$$



这个行列式又称为久期行列式。这个久期行列式是能量的二次多项式，解之得两解：

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}}$$

将求得的能量代入久期方程，也就是：

$$\begin{cases} c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - E) = 0 \end{cases}$$

将 E_1 代入，我们得到： $c_1 = c_2$ ，归一化后得：

$$\psi_1 = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$$

将 E_2 代入，我们得到： $c_1 = -c_2$ ，归一化后得：

$$\psi_2 = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}$$

3.2.3 积分 H_{aa} , H_{ab} , S_{ab} 的意义和 H_2^+ 的结构

库仑积分: H_{aa}

氢原子薛定谔方程: $\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a}\right)\psi_a = E_H\psi_a$

E_H 是氢原子基态能量

$$H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau$$

$$= \int \psi_a^* \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right) \psi_a d\tau$$

$$= E_H + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right) \psi_a d\tau = E_H + J$$

不严格地说, 相当于原子 a 在分子中的能量。

交换积分： H_{ab} ，又称为 β 积分

氢原子薛定谔方程： $\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_b}\right)\psi_b = E_H\psi_b$

$$\beta = H_{ab} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau$$

$$= \int \psi_a^* \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right) \psi_b d\tau$$

$$= E_H S_{ab} + \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R}\right) \psi_b d\tau$$

$$= E_H S_{ab} + K < 0 \quad \text{近似表示化学键的强弱}$$

重叠积分： $S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$ 与核间距有关

将上述积分代入算得的近似能量式：

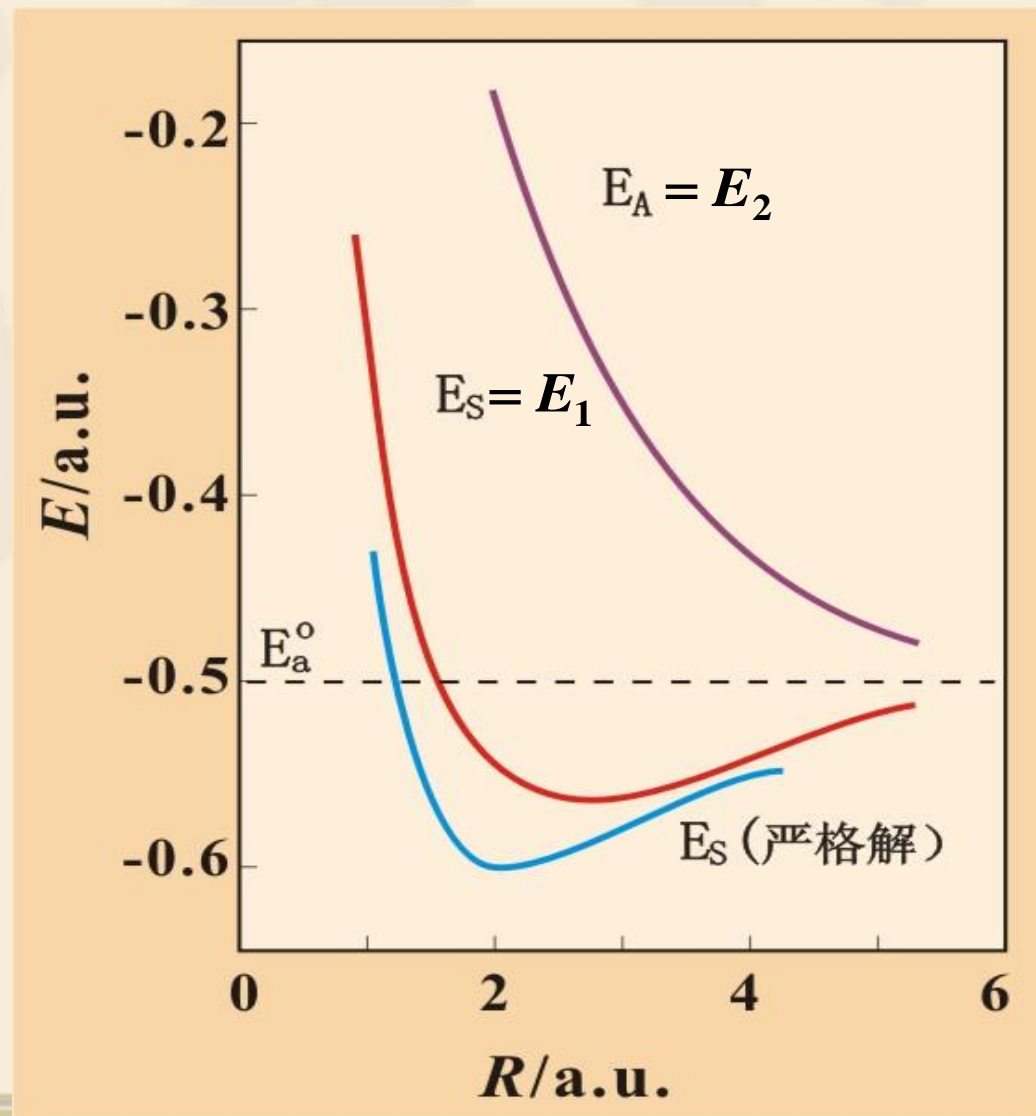
$$E_1(R) = E_H + \frac{J + K}{1 + S_{ab}}$$

$$E_2(R) = E_H + \frac{J - K}{1 - S_{ab}}$$

近似能量都是原子核
间距离 R 的函数。

$E_1(R_{\min})$ ：基态能量

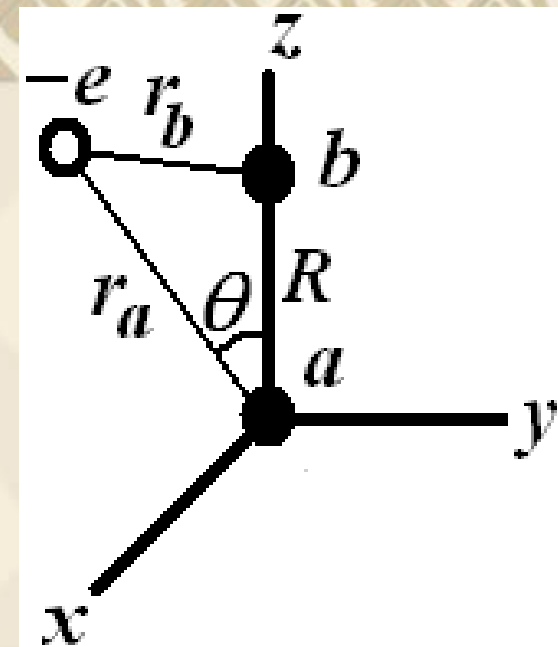
R_{\min} ：使 E_1 最小的核
间距



积分的计算：以重叠积分为例

$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$$

$$= \iiint \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_a) \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r_b) dx dy dz$$



(以原子核 a 为原点，核 b 在 z 轴上，建立坐标系)

$$= \iiint \frac{1}{\pi} \exp(-r - \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\xrightarrow{u^2 = r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta, u du = -rR d\cos \theta} 2 \int_0^\infty dr \int_{|r-R|}^{r+R} du \frac{ur}{R} \exp(-r - u)$$

$$= (1 + R + R^2 / 3) \exp(-R)$$

采用类似的办法，我们可以得到积分 J 和 K ：

$$\begin{aligned} J &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi_a d\tau = \frac{1}{R} + \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 d\tau \\ &= \left(1 + \frac{1}{R} \right) \exp(-2R) \end{aligned}$$

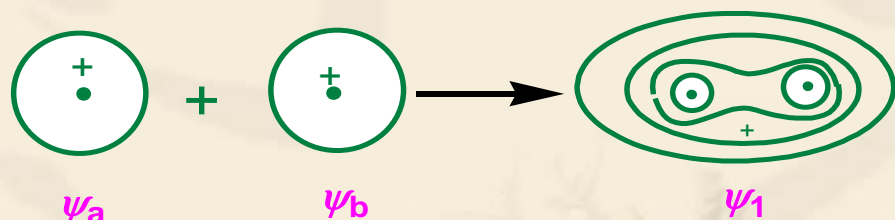
$$\begin{aligned} K &= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \psi_b d\tau = \frac{S_{ab}}{R} - \int \frac{1}{r_a} \psi_a^* \psi_b d\tau \\ &= \left(\frac{1}{R} - \frac{2R}{3} \right) \exp(-R) \end{aligned}$$

★ 分子轨道等值线图与电子云分布

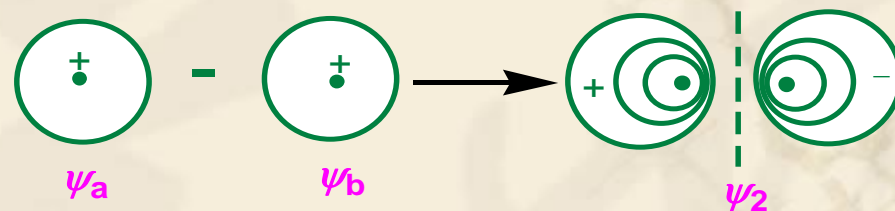
将 ψ_a 和 ψ_b 代入，有如下表达式，

$$\psi_1 = c(e^{-r_a} + e^{-r_b}) \quad (\text{全部区域为正})$$

$$\psi_2 = c'(e^{-r_a} - e^{-r_b}) \quad (r_a = r_b \text{ 处为节面})$$



(a)成键轨道



(b)反键轨道

ψ_a 和 ψ_b 叠加成分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 的等值线示意图

3.2.4 共价键的本质

ψ_1 轨道的成键作用，实质上是将分子两端原子外侧的电子抽调到两个原子核之间，增加了核间区域的电子云。聚集在核间的电子云同时受到两个原子核的吸引，即核间的电子云把两个原子核结合在一起，这就是 H_2^+ 的成键本质。

成键轨道电子云密度减去两个独立氢原子的电子云密度

