

第 10 章 化学键和分子间力理论

思考题解答

1. 既然 H_2^+ 在 BO 近似的基础上可以严格求解, 为什么还要使用变分法。变分法的基本原理是什么。为什么说变分法是一种采用模型的方法。检验变分法效果的标准是什么。用变分法求解 H_2^+ 和 H_2 时, 有什么不同。

解: 对绝大多数分子而言, 薛定谔方程的严格求解是非常困难的, 目前几乎是不可能的。通常采用各种近似方法求解, 变分法就是一种常用的近似方法。对 H_2^+ 用变分法则是一种示范。

变分法基本原理如下: 若能选择一个适当的波函数 ψ , 通过求取平均能量的关系式 $E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$, 可以不必直接求解薛定谔方程就得到系统的能量和波函数。实现的关键是选择变分函数 ψ , 即构作模型, 通常是用一些已知函数 $\phi_1, \phi_2 \dots$ 和一些待定参数 $c_1, c_2 \dots$ 按一定方式 (多为线性组合) 组成 $\psi(\phi_1, \phi_2 \dots c_1, c_2 \dots)$ 。将变分函数代入平均能量式, 积分后, 可得平均能量与待定参数的关系式, $E = E(c_1, c_2 \dots)$ 。而根据变分法的一条定理, 即由此关系式求得的 E , 必定大于或等于算符 \hat{H} 的最小本征值。因此我们可以通过参数 c_i 的调节, 求得 E 的极小值, 利用极值条件

$$\partial E / \partial c_i = 0, \quad i = 1, 2 \dots$$

可解得待定参数 c_i ，进而得到 ψ 和 E 。

由于变分函数中 c_i 和 ϕ_i 组合形式可以选择，实际上就是选择了不同的模型。通常采用原子轨道的线性组合作为变分函数或模型，还可以采用有效核电荷，以及引入杂化轨道等。

检验变分法效果的标准是与严格求解结果或实验结果比较。

用变分法处理单电子的 H_2^+ 时，无需考虑电子间的相互作用。处理 H_2 时，有两个电子，要考虑电子间相互作用，包括自旋的相互作用，还要使系统满足泡利原理，因此要复杂得多。对于这种多电子分子，要采用自洽场方法或其它半经验方法。

2. 分子轨道有几种命名方法，它们各有些什么特点。判断轨道是 σ 、 π 、 δ ... 的根据是什么。杂化轨道在形成分子轨道上起什么作用。

解：在本章中，双原子分子的分子轨道符号主要采用三种：

(1) 根据电子的磁量子数 m ，按 $\lambda = |m| = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ 采用 σ 、 π 、 δ 、 ϕ 、 γ ... 等分子轨道符号。在右下角用 g 或 u 代表中心对称或反对称。紧接符号之后标出相应原子轨道符号。如 $\sigma_g 2s$ 、 $\pi_g^* 2p$ 等，上标*表示反键轨道。这种符号多用于同核双原子分子。

(2) 只写出 σ_g 、 σ_u 、 π_g 、 π_u 等，并在前面用数字表示同类轨道的能级高低排序，如 $1\sigma_g$ 、 $1\sigma_u$ 、 $2\pi_g$ 、 $1\pi_u$ 等。其后不加原子轨道符号，也不加*。在 N_2 、 B_2 、 C_2 等同核双原子分子中，由于 $2s$ 和 $2p$ 能量相近而杂化，在分子轨道中常既有 $2s$ 成分，又有 $2p$ 成分，因而采用此类符号。异核双原子分子通常采用此类符号，并且由于中心非对称，因此也不标 g 和 u ，如 1σ 、 2σ 、 1π 、 2π 等。

(3) 用 a_1 、 b_1 、 b_2 、 e_1 、 t_2 ... 等代表轨道的不同对称种类，其中 a 、 b 是非简并的， e 是二重简并， t 是三重简并的。前面常加以数字，

表示同类轨道的能级高低顺序, 如 $1a_1$ 、 $2a_1$ 、 $1b_2$ 、 $3a_1$ 等。还可加下标 g 或 u 表示中心对称或反对称, 如 t_{2g}^* 、 e_u 等, $*$ 表示反键轨道。这种符号常用于多原子分子。

此外, 在光谱学中还常用 $x\sigma$ 、 $\nu\pi$ … 等符号。

判断轨道是 σ 、 π 、 δ … 的依据是: 对分子键轴对称的轨道为 σ 轨道, 其角动量在键轴上的分量为零; 通过分子键轴存在一个节面的分子轨道为 π 轨道, 它是一个反对称面, 角动量在键轴上的分量为 \hbar ; 通过分子键轴存在两个节面的轨道为 δ 轨道, 它们也是反对称面, 角动量在键轴上的分量为 $2\hbar$ 。

杂化轨道在形成分子轨道时, 常使轨道重迭增加, 使成键作用增强。一般由杂化轨道组成的分子轨道是 σ 轨道。根据“轨道最大重叠原则”可知, 杂化轨道的键角基本上就是生成的分子 σ 键骨架的键角。

3. 什么是电子组态、光谱项、光谱支项、分子的完全波函数, 它们和分子的量子态是什么关系。

解: 分子轨道按其轨道能量的高低排列后将电子填入, 称为分子的电子组态。例如硼分子基态的电子组态为 $B_2[KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2]$ 。分子的电子组态并未表示出分子内电子间的相互作用情况, 用光谱项和光谱支项可表达出电子间的相互作用情况。以 $\Lambda = \Sigma$ 、 Π 、 Δ 、 Φ 、 Γ … 分别代表分子的磁量子数 $\Lambda = 0$ 、 1 、 2 、 3 、 4 … 在 Λ 的左上角标上光谱多重性 $2S+1$ 的值, 就是分子光谱项 $^{2S+1}\Lambda$, 它代表分子粗略的能级。在光谱项右下角标出 $(\Lambda + \Sigma)$ 值 (Σ 为分子中电子的自旋磁量子数), 就是分子的光谱支项 $^{2S+1}\Lambda_{(\Lambda + \Sigma)}$, 代表分子的精细能级。每一个光谱支项下还可以有一个或一个以上的量子态, 每一个量子态可用分子的完全波函数表示, 它是电子轨道运动和自旋运动的总波函数。

4. 什么是离域分子轨道, 什么是定域分子轨道。对同一个分子来说, 两者的关系是什么。

解: 离域分子轨道是由组成分子的所有原子中对称性匹配的原子轨道组合而成, 它跨越了整个分子。定域分子轨道是将离域轨道重新划分为能直接反映出化学键的分子轨道, 这些轨道集中在某些原子对处, 形式上可看作是相邻两原子的原子轨道组成的分子轨道。对一个分子而

言, 离域轨道和定域轨道是两种不同的划分方式, 它们可以通过线性变换相联系。

5. 半经验分子轨道法是在量子力学的哪些步骤上引入经验因素。

解: 在讨论共轭分子的半经验分子轨道法—HMO 法时, 在量子力学的变分法处理中, 引入了三个假定:

(1) 所有 C 原子的库仑积分为常数, $H_{ij} = \alpha$ 。σ 骨架固定, 只考虑 π 电子波函数。

(2) 相邻两 C 原子的交换积分为常数, $H_{ij} = \beta$, $j = i \pm 1$; 不相邻 C 原子的交换积分为零, $H_{ik} = 0$, $k \neq i \pm 1$ 。

(3) 所有 C 原子间的重叠积分都为零, $S_{ij} = 0$, $i \neq j$ 。

其它的半经验分子轨道法, 有的修改了上述假定, 更多的则是在应用自洽场方法计算时, 对多中心积分引入各种近似。

6. 共价键、离子键、金属键和氢键稳定的本质是什么。

解: 在共价键中, 电子进入成键分子轨道, 在不同原子核间有一定密度的电子云存在, 它与核间的引力, 使系统能量降低, 分子的能量低于各原子能量之和, 这就是共价键稳定的本质。离子键稳定的本质是正、负离子之间靠近时, 产生的静电引力, 导致系统能量降低。金属键稳定的原因可用自由电子模型解释, 金属原子的价轨道形成三维多中心离域 π 轨道, 自由电子进入该轨道后, 相当于弥漫于金属离子骨架间的电子气, 它与正离子骨架间的引力使能量降低, 产生很大的离域能, 因此使金属键稳定。氢键是由于电偶极矩很大的一些含氢原子的基团中, 氢原子已近于质子, 允许电负性强的原子靠近它, 形成一种较弱的极性共价键, 例如 $\text{R}-\text{O}-\overset{\delta_+}{\text{H}} \cdots \overset{\delta_-}{\text{O}} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$, 使系统稳定。

7. 配位化合物的 σ 型轨道和 π 型轨道有什么特点。

解: 配位化合物的 σ 轨道是对配位键轴呈圆柱形对称的轨道。π 轨道是通过键轴有反对称面的轨道。在 σ 型轨道中配位体的轨道按轨道极大值方向进行配位, 例如正八面体场中配位体的 s、 p_x 、 p_y 、 p_z 、 $d_{x^2-y^2}$ 、

d_{z^2} 轨道。在 π 型轨道中配位体的轨道是按轨道极大值侧面方向配位,

例如正八面体场中配位体的 d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx} 轨道。

8. 分子间力有哪些不同的类型。有哪些简化的位能函数。它们的物理意义是什么。

解：分子间力可分为静电作用、诱导作用、色散作用、氢键和憎水作用等。前三者又称范德华力。

常用的简化位能函数有三种：

(1) 硬球位能函数：接近于理想气体的没有吸引力的硬球。

(2) 方阱位能函数：有吸引力的硬球，吸引力在势阱中为常数，势阱外为零。

(3) 萨瑟兰位能函数：有吸引力的硬球，吸引力随分子间距而变。

9. 分子有哪些对称操作。晶体的宏观对称性有哪些对称操作，它与分子的对称操作有什么区别。晶体的微观对称性有哪些对称操作。

解：分子的对称操作有旋转操作 \hat{C}_n ，反映操作 $\hat{\sigma}$ ，倒反操作 \hat{i} 和旋转反映操作 \hat{S}_n 。晶体的宏观对称操作有旋转操作 \hat{C}_n 、反映操作 $\hat{\sigma}$ 、反演操作 \hat{i} （相当于倒反操作）和旋转反演操作 \hat{I}_n 。在分子的对称操作中 n 是没有限制的，而晶体的宏观对称操作中 n 只能有 1、2、3、4 和 6。另一方面，分子对称操作习惯上常用旋转反映，而晶体中则使用旋转反演。晶体微观上除了有与宏观上相同的对称操作外，由于点阵可以平移，因此需增加平移操作和旋转操作组成的螺旋旋转操作，平移操作与反映操作组成的滑移操作。

10. 群论方法对量子化学有什么好处。

解：在讨论分子的对称性时，群论方法将分子按对称性分成不同类型，有利于进行定性讨论。在讨论分子轨道时，群论方法将波函数视为不可约表示的基，大大简化了求解过程。群论已成为量子化学中不可缺少的工具之一。