

3.4 H₂分子的结构和价键理论

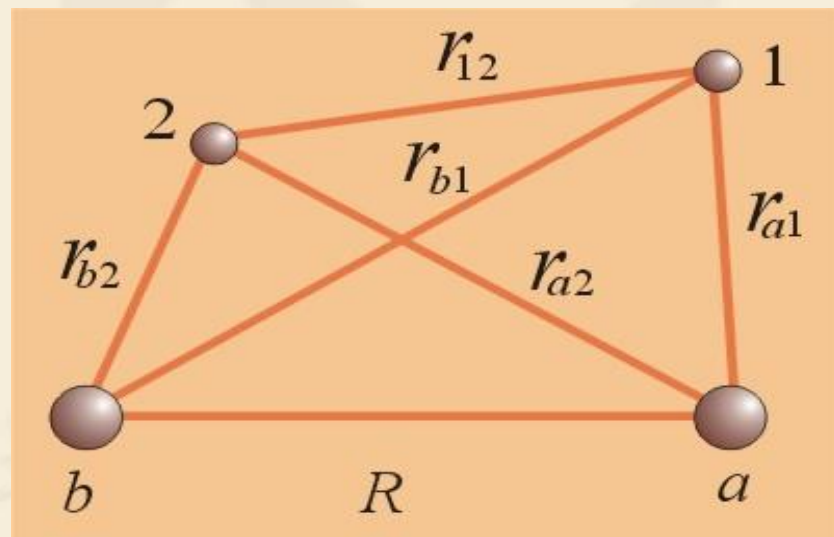
3.4.1 价键法解H₂的结构

在BO近似下，能量算符为：

$$\hat{H} = \left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{b2}} \right) - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$
$$= \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'$$

第一项表示1号电子与核a构成氢原子的能量算符，第二项表示2号电子与核b构成氢原子的能量算符。

$$\hat{H}_a(1)\psi_a(1) = E_H\psi_a(1) \quad \hat{H}_b(2)\psi_b(2) = E_H\psi_b(2)$$



同理，能量算符还可以写为：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \left(-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{b1}} \right) + \left(-\frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{a2}} \right) - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \\ &= \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + \hat{H}''\end{aligned}$$

第一项表示2号电子与核 a 构成氢原子的能量算符，第二项表示1号电子与核 b 构成氢原子的能量算符。

$$\hat{H}_a(2)\psi_a(2) = E_H\psi_a(2) \quad \hat{H}_b(1)\psi_b(1) = E_H\psi_b(1)$$

波函数近似写为： $\psi(1,2) \approx c_1\psi_1(1,2) + c_2\psi_2(1,2)$

$$\psi_1(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad \psi_2(1,2) = \psi_a(2)\psi_b(1)$$

这种两电子近似波函数称为**Heitler-London**型函数。

1为 x_1, y_1, z_1 的简写，2为 x_2, y_2, z_2 的简写。用变分法求解，可以得到系数 c_1, c_2 。

$\hat{H}_a(1)$ 必须作用在以 x_1, y_1, z_1 为自变量的波函数上，如果波函数以 x_2, y_2, z_2 为自变量，那么这个波函数对于 $\hat{H}_a(1)$ 来说就象是常数。

$$\hat{H}_a(1)\psi_a(1) = E_H\psi_a(1) \quad \hat{H}_a(1)[\psi_a(1)\psi_b(2)] = E_H\psi_a(1)\psi_b(2)$$

将能量算符用两种方法写是为了计算如下积分：

$$\begin{aligned} & \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H} \psi_1(1, 2) \\ &= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + H'] [\psi_a(1) \psi_b(2)] \\ &= 2E_H + \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H}' \psi_1(1, 2) \\ & \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_2^*(1, 2) \hat{H} \psi_2(1, 2) \\ &= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(2) \psi_b^*(1) [\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + H''] [\psi_a(2) \psi_b(1)] \\ &= 2E_H + \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_2^*(1, 2) \hat{H}'' \psi_2(1, 2) \end{aligned}$$

ψ 是实函数

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \xrightarrow{\downarrow} \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}$$

$$S_{12} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \psi_2(1, 2)$$

$$= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [\psi_a(2) \psi_b(1)]$$

$$= \int d\tau_1 \psi_a^*(1) \psi_b(1) \int d\tau_2 \psi_b^*(2) \psi_a(2) = S_{ab}^2 = S^2 = S_{21}$$

$$H_{11} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H} \psi_1(1, 2)$$

$$= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + H'] [\psi_a(1) \psi_b(2)]$$

$$= 2E_H + Q = H_{22}$$

$$Q = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H}' \psi_1(1, 2) = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_2^*(1, 2) \hat{H}'' \psi_2(1, 2)$$

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H} \psi_2(1, 2) \\
&= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [\hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + \hat{H}''] [\psi_a(2) \psi_b(1)] \\
&= \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [2E_H + \hat{H}''] [\psi_a(2) \psi_b(1)] \\
&= 2E_H S_{ab}^2 + A = H_{21}
\end{aligned}$$

$$A = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_1^*(1, 2) \hat{H}'' \psi_2(1, 2) = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_2^*(1, 2) \hat{H}'' \psi_1(1, 2)$$

$$S_{11} = \int \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) [\psi_a(1) \psi_b(2)] = 1 = S_{22}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \end{cases} \rightarrow \text{两组解: (1) } c_1 = c_2; \quad (2) c_1 = -c_2$$

变分法求解得两个解：一个对称，一个反对称

$$\psi_+(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] / \sqrt{2 + 2S_{12}}$$

归一化因子

$\psi_+(1,2) = \psi_+(2,1)$ 因而是对称解，由两个波函数相加而成，电子云在两个原子核间的分布比较密，将两个原子束缚在一起，能量低，是基态。

$$\psi_-(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] / \sqrt{2 - 2S_{12}}$$

$\psi_-(1,2) = -\psi_-(2,1)$ 因而为反对称解，由两个波函数相减而成，电子云分布在两个原子核间比较稀疏，两个原子事实上是排斥的，能量高，称为排斥态。

构造完全波函数：由于未用单电子近似，不能象分子轨道理论那样采用Slater行列式（实际上可以表示为多个Slater行列式的线性组合）。

考虑到前述波函数尚未考虑自旋，那么对称轨道波函数 ψ_S 乘以反对称的自旋波函数后得到的波函数就是反对称的，反对称轨道波函数 ψ_A 乘以对称的自旋波函数后得到的波函数也是反对称的。

独立的具有对称性质的两电子自旋波函数是：

反对称自旋波函数： $\chi_1 = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$

对称自旋波函数有三个： $\chi_2 = [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$

$$\chi_3 = \alpha(1)\alpha(2) \quad \chi_4 = \beta(1)\beta(2)$$

基态完全波函数(总自旋量子数为0)

$$\begin{aligned}\Psi_+(1,2) &= \psi_+(1,2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{4+4S}} \left[\begin{vmatrix} \psi_a(1)\alpha(1) & \psi_b(1)\beta(1) \\ \psi_a(2)\alpha(2) & \psi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_a(1)\beta(1) & \psi_b(1)\alpha(1) \\ \psi_a(2)\beta(2) & \psi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (|\psi_a\alpha\psi_b\beta\rangle - |\psi_a\beta\psi_b\alpha\rangle)\end{aligned}$$

排斥态完全波函数有三个简并态(总自旋量子数为1)

$$\begin{aligned}\Psi_-^{(1)}(1,2) &= \psi_-(1,2) [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] / \sqrt{2}, \quad M_{S_z} = 0 \\ &= (|\psi_a\alpha\psi_b\beta\rangle + |\psi_a\beta\psi_b\alpha\rangle) / \sqrt{2-2S}\end{aligned}$$

$$\Psi_-^{(2)}(1,2) = \psi_-(1,2)\alpha(1)\alpha(2) = |\psi_a\alpha\psi_b\alpha\rangle / \sqrt{2-2S}, \quad M_{S_z} = \hbar$$

$$\Psi_-^{(3)}(1,2) = \psi_-(1,2)\beta(1)\beta(2) = |\psi_a\beta\psi_b\beta\rangle / \sqrt{2-2S}, \quad M_{S_z} = -\hbar$$

3.4.2 价键理论

(1) 为增加体系稳定性，价电子层轨道未成对电子应尽可能配对，形成数目最多的共价键。

(2) 两个原子各有一个未成对电子，且自旋相反，则可配对形成共价键。原子A有两个未成对电子，原子B有一个未成对电子，那么它们可形成化合物： AB_2 。

(3) 电子配对后，不再与第三个电子配对，说明共价键具有饱和性。

(4) 电子云最大重叠原理：说明共价键具有方向性。

锂分子：锂原子的2s轨道上有一个单电子，两个锂原子的2s轨道单电子可以配对形成单键Li—Li。

氧分子：氧原子的2py和2pz上各有一个单电子，两个2pz电子配对成σ键，两个2py电子配对形成π键，没有单电子，所以不是顺磁的，与实验不符。

CO分子：假定在成键的瞬间发生下述反应：



则两个原子各有三个单电子形成三键：



3.4.3 价键理论和分子轨道理论的比较

1 在数学处理上选用的变分函数不同

价键理论：用Heitler-London函数（电子配对）构造电子波函数，电子定域在两个原子间。

分子轨道理论：采用了分子轨道近似，用所有原子的原子轨道线性组合来构造分子轨道，每个电子都属于整个分子，是离域的。

2 由于选用的变分函数不同，所得结果也不同

例：氢分子的两种处理。

分子轨道：（3.3节课件）

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \frac{[\psi_a(1) + \psi_b(1)]}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \alpha(1) & \frac{[\psi_a(1) + \psi_b(1)]}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \beta(1) \\ \frac{[\psi_a(2) + \psi_b(2)]}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \alpha(2) & \frac{[\psi_a(2) + \psi_b(2)]}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{[\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{2\sqrt{2}(1 + S_{ab})}\end{aligned}$$

价键：

$$\Psi_+(1,2) = \frac{[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{2\sqrt{1 + S_{12}}}$$

分子轨道:

$$\Psi(1,2) = \frac{[\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{2\sqrt{2}(1 + S_{ab})}$$

价键:

$$\Psi_+(1,2) = \frac{[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{2\sqrt{1 + S_{12}}}$$

两式的分母为归一化常数，只要考虑分子的差别即可。分子轨道理论的波函数比价键理论的多如下两项:

$$[\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)][\alpha(1)\beta(1) - \alpha(2)\beta(2)]$$

第一项代表两个电子都在 a 原子核附近，而 b 原子核附近没有电子，第二项表示两个电子都在 b 原子核附近，而 a 原子核附近没有电子，这体现了分子轨道理论中电子离域的特点，但离域得过多（出现离子的概率比真实的大）。而价键理论中一个原子核附近有且只有一个电子，电子完全是定域的，不符合实际。

3 两种方法改进后的比较

波函数中自旋部分不会变，只考虑轨道部分：

$$\psi_{\text{VB}}(1, 2) = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \delta[\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)]$$

$$\psi_{\text{MO}}(1, 2) = [\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)] + \lambda[\psi_a(1) - \psi_b(1)][\psi_a(2) - \psi_b(2)]$$

$$\rightarrow \psi_{\text{MO}}(1, 2) = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) + \frac{1+\lambda}{1-\lambda}[\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2)]$$

4 电子云分布的对比

$$\rho(x, y, z) = \int d\tau_1 |\psi(x_1, y_1, z_1, x, y, z)|^2 + \int d\tau_2 |\psi(x, y, z, x_2, y_2, z_2)|^2$$

两者的电子云分布类似，但MO法过多地把电子云集中在两核间，引起排斥能增大。

5 将VB法和MO法推广应用于多原子分子

对双原子分子，无论用MO法，还是用VB法处理，都是双中心的，在多数情况下，可以得到一致的结论。在某些情况下，由于价键理论过分强调电子配对，以至无法解释如氧分子具有顺磁性的现象，也无法解释为什么 H_2^+ 能够稳定存在，而这些现象都容易用MO法解释。

而对多原子分子，VB法仍是双中心的，而MO法则是多中心的，即分子轨道原则上是遍及分子中所有原子的，这就是通常所说的离域分子轨道，将离域MO重新线性组合可得到定域MO，它与传统化学键图象近似一致。而价键理论中的共价键还是定域于有电子配对的两个原子之间。多原子分子的价键理论计算非常复杂。

原则上讲，凡是VB法能解决的问题，MO法都可解决，反之则不一定，这也是MO占主导地位的原因之一。但因MO法与经典键模式不一致，不习惯使用，特别是对多原子分子，所以对VB也进行了很多改进，其中最早的发展就是杂化轨道理论。

例：VB法处理H₂O，两个氢原子的1s轨道电子、氧原子的2p_y轨道电子和2p_z轨道电子，两两配对。

$$\Psi = c_1 \left(\begin{array}{cc} \text{O}_{2py} & \text{O}_{2pz} \\ | & | \\ \text{H}_{a1s} & \text{H}_{b1s} \end{array} \right) \times + c_2 \left(\begin{array}{cc} \text{O}_{2py} & \text{O}_{2pz} \\ \text{H}_{a1s} & \text{H}_{b1s} \end{array} \right)$$

—: Heitler-London型函数

其中每个括号都由四个Slater行列式组合而成。

氧的2p_y和2p_z轨道成90度，实际两个氢氧键之间的夹角大约104度，Pauling提出氧原子2s和2p轨道先杂化，然后由杂化轨道与氢成共价键。

双原子分子

VB 双中心

MO 双中心

(简单分子轨道理论)

多原子分子

VB 双中心

MO 多中心

(离域分子轨道,
正则分子轨道)

“平均”结果

定域 (与VB法一致)

离域 (即通常意义的离域)