

# 《量子化学》

## 第7章 多原子分子结构

## Chapter 7 Structures of Poly-atomic Molecules

樊建芬



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY





# Content

## 7.1 多原子分子电子结构

## 7.2 多原子分子的自洽场分子轨道法处理





## 7.1 多原子分子电子结构

### 7.1.1 多原子分子的分子轨道法

#### 1. 分子体系的薛定谔方程

分子由若干原子核和电子组成的**多粒子体系**。

要严格地写出多电子体系的哈密顿算符是很困难的, 因为多电子体系中的相互作用项很多, 如:

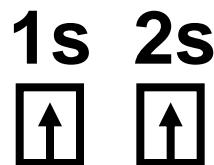
- (1) 核与电子间的吸引作用能;
- (2) 电子与电子间的排斥作用能;
- (3) 核与核的排斥能



(4) 交换能,电子具有全同粒子特性,又得满足保里原理。

例:  $\text{Li}^+$ 的某一激发态 $1s^1 2s^1$ ,

假设电子排布状态为



则下列两种状态的波函数不同, 能量也有所差异。

(a) 非对称波函数  $1s(1)\alpha(1) 2s(2)\alpha(2);$

(b) 反对称波函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$



- (5) 自旋 — 轨道偶合作用能;
- (6) 自旋 — 自旋偶合作用能;
- (7) 轨道 — 轨道偶合作用能;
- (8) 其它效应有关的作用能。

任意两个磁矩  
产生相互作用能

$$E = -\vec{u}_i \vec{u}_j$$

在上述作用项中, **前三项是主要的.**

分子体系的哈密顿算符应当包括所有电子和原子核的动能和势能, 即:



电子动能算符

核动能算符

核-电子作用能算符

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{电子动能算符}} - \underbrace{\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\text{核动能算符}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}}_{\text{核-电子作用能算符}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{电子-电子排斥能算符}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{核-核排斥能算符}} \quad (1)$$

电子-电子排斥能算符

核-核排斥能算符

非相对论近似

式中  $n$ —电子数目,  $N$ —核的数目。





事实上，这并不是分子严格的哈密顿算符，它仅仅考虑了分子中各个电荷间的库仑相互作用，而**没有考虑电荷之间一般的电磁作用，也没有考虑自旋与自旋、自旋与轨道、轨道与轨道之间的相互作用，更没有考虑电子运动的相对论效应。**

上述几项为哈密顿算符的主要项，通常能获得较好的结果。



原子单位制，其基本物理量有四个：

1原子单位长度=  $a_0$  （玻尔半径=  $\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$  , 0.529Å)

1原子单位质量=  $m_e$  （电子的质量 $9.1 \times 10^{-31}$  Kg)

1原子单位电量=  $e$  （电子的电量 $1.6 \times 10^{-19}$  C)

1原子单位能量= 1个 $hartree$ 能量  
= 27.21165 eV = 2624.54 kJ/mol

在原子单位制中，  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $a_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$





应用原子单位制，(1)变成：

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2\mu_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (2)\end{aligned}$$

通过求解体系的薛定谔方程  $\hat{H} \Psi = E \Psi$ ，获得体系的各种性质。



对于复杂的多粒子体系，上述(2)的哈密顿算符构成的薛定谔方程是很难求解的，为此，需要采取某些合理的近似。

## 2. 玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似

玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似，也称**核固定近似**，即假定核固定不动，来研究电子的运动。

这一假定的依据是核运动速度远低于电子的运动速度，前者约 $10^3\text{m/s}$ ，后者约 $10^6\sim 10^7\text{m/s}$ 。



在玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer)近似下, 上述(2)中的核的**动能算符可以去掉**, **核与核的排斥能**可视为常数, 以 $I$ 表示

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$

体系的薛定谔方程变成:

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi = E \Psi$$

$\hat{H}_e$

$$\text{即: } (\hat{H}_e + I) \Psi = E \Psi \longleftrightarrow \hat{H}_e \Psi = (E - I) \Psi$$

电子的动能+核对电子的吸引作用能+电子间的排斥作用能  $E_e$



$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi$$

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E_e \Psi \quad (3)$$

这是体系中电子的薛定谔方程



13

这样，在引入核固定近似下，研究一个分子内部运动的问题，就变为讨论  **$n$  个电子在固定核场中运动的问题。**

而电子是全同粒子，故分子结构问题的研究就转化为  **$n$  个全同粒子体系的问题。**



### 3. 单粒子模型（独立电子运动模型）

方程(3)依然是难于求解的，因为存在

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

12



包含着不能分离的两个电子的坐标，给方程的求解带来了困难。

所以对多电子体系，除了前面提到的核固定近似外，还引入了**单电子近似**，也称独立电子运动模型、单粒子模型近似。



其基本思想是：认为每个电子均在**诸原子核和其它电子**构成的**有效平均场中独立地运动**。

电子  $i$  在平均场中具有的势能为：
$$-\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i)$$

分子中是否存在着某种**平均场**？

由定态薛定谔方程确定的**定态波函数**将给出电子在空间的稳定分布，从而在整个分子空间出现一个**稳定的电荷分布**，由此将产生一个稳定不变的电场—静电场。



由于波函数具有统计意义，所以该静电场是一个平均场。

现代分子轨道理论对分子体系的计算，分子体系的物理模型建立在**三大近似基础上**：

**核固定近似、非相对论近似、单电子近似。**

在此基础上，**基函数的不同选法**以及**双电子积分的不同处理**进一步派生出**各种分子轨道计算方法**，如HMO、EHMO、CNDO、MNDO、AM1、PM3、*ab initio*等。



基于平均场的概念，  
体系中电子的哈密顿可写成：

这样的近似，  
必定带来误差！

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n U(\vec{r}_i)$$

其它电子对  $i$  电子  
平均的排斥作用能

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right]$$

$n$ 个彼此独立的电子的哈密顿之和



体系中电子的薛定谔方程变成：

$$\sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)}$$

各个电子的坐标是彼此独立，引入

$$\Psi^{(0)} = \psi_1^{(0)} \psi_2^{(0)} \dots \psi_n^{(0)}$$

$$E^{(0)} = \varepsilon_1^{(0)} + \varepsilon_2^{(0)} + \dots + \varepsilon_n^{(0)}$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

在单电子近似下，求解  $n$  个粒子体系的薛定谔方程的问题，就归结为求解一个单粒子的薛定谔方程的问题。



或者采用更精确的处理，体系中电子的哈密顿可写成：

**$n$ 个彼此独立的电子的哈密顿之和**

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right]$$

$\hat{H}_0$

构成未微扰体系

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n U(\vec{r}_i)$$

$\hat{H}_1$  微扰

瞬时相互作用

平均相互作用



由于  $\hat{H}_0 \gg \hat{H}_1$  , 故体系中电子的薛定谔方程

$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi$  可以用微扰理论来处理。

微扰方法的效能取决于微扰哈密顿的  $\hat{H}_1$  大小.

$\hat{H}_1$  越小, 微扰方法效能得到较好的结果, 虽然这取决于

平均场  $U(\vec{r}_i)$  的选择是否得当。如果适当地选

择  $U(\vec{r}_i)$  , 使得电子在平均场中势能逼近电子的瞬时

相互作用能,  $\hat{H}_1$  就会很小.



对上述内容简单回顾总结如下：

1. 非相对论近似下，分子体系的薛定谔方程：

电子动能算符

核动能算符

核-电子  
吸引作用能算符

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2\mu_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right] \Psi = E \Psi$$

电子-电子  
排斥能算符

核-核  
排斥能算符



## 2. 玻恩—奥潘海默(Born-oppenheimer) 近似

### $n$ 个电子在固定核场中运动方程

电子动能算符

核-电子吸引作用能算符

电子-电子  
排斥能算符

$$\left[ -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E_e \Psi$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$

体系的能量  $E = E_e + I$

核-核  
排斥能算符



### 3. 单电子近似下，引入平均场

→ 单粒子的薛定谔方程

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\left[ \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n U(\vec{r}_i) \right] \Psi = E \Psi$$

$$\left[ \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \right] \Psi = E \Psi$$

$n$ 个彼此独立的电子的哈密顿之和

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

单粒子的薛定谔方程



## 7.2 多原子分子的自洽场分子轨道法处理

采用独立电子运动模型处理多电子体系，必须求出单电子的轨道，才能构建体系的零级波函数。

采用变分法能有效求解单粒子薛定谔方程：

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$



## 1. 变分原理

设 $\Psi$ 为一品优波函数, 则在  $\Psi$  状态下, 体系的能量的平均值为:

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

$E_0$ 为体系的基态能量,  
这就是**变分原理**.

变分过程: 不断改变试探波函数  $\Psi$ , 计算相应的  $\bar{E}$  值, 直到  $\bar{E}$  不再减小, 可以认为逼近了 体系真实的基态能量, 此时对应的试探波函数  $\Psi$  可近似认为体系的基态波函数.



实际计算时, 除了考虑能量收敛外, 也考虑波函数的收敛情况, 一般说来后者更为严谨.

通常采取自洽迭代的方法求解单电子薛定谔方程.

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\hat{H}}$

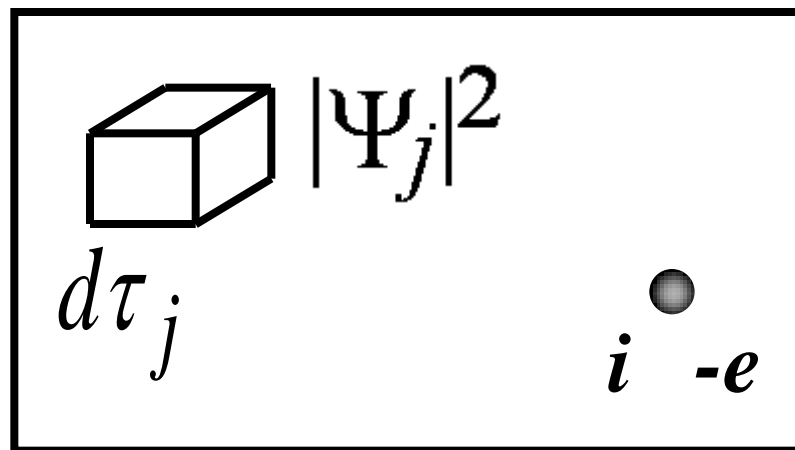
$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$



## 2. 自洽场模型

自洽场模型方法(Self-Consistent Field,简称SCF),  
是Hartre于1928年提出的.

在该模型中,其它电子对*i*电子的排斥作用  $U(\vec{r}_i)$  写成



$$\int \frac{e^2 |\Psi_j|^2 d\tau_j}{r_{ij}}$$



则*i*电子的薛定谔方程可写成:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j|^2 d\tau_j}{r_{ij}} \right] \psi_i = E_i \psi_i$$



35

单电子哈密顿算符

双电子哈密顿算符

求解 *i* 电子的Schrödinger方程的前提是要知道  $\Psi_j$ ，事实上， $\Psi_j$  也是未知的。为此，Hartree 提出采用自洽迭代法求解。



自洽迭代过程如下：

① 先假设一套初始波函数

$$\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}, \dots, \Psi_n^{(0)}$$

用  $\Psi_2^{(0)}, \Psi_3^{(0)}, \dots, \Psi_n^{(0)} \Rightarrow \Psi_1^{(1)}$

用  $\Psi_1^{(1)}, \Psi_3^{(0)}, \dots, \Psi_n^{(0)} \Rightarrow \Psi_2^{(1)}$

.....

用  $\Psi_1^{(1)}, \Psi_2^{(1)}, \dots, \Psi_{n-1}^{(1)} \Rightarrow \Psi_n^{(1)}$



如此, 由零级(初始)波函数

$$\Psi_i^{(0)} (i = 1, 2 \cdots n)$$



一级波函数

$$\Psi_i^{(1)} (i = 1, 2 \cdots n)$$

②同理, 由一级波函数  $\longrightarrow$  二级波函数, 如此反复

③收敛的判据:

能量判据  $E^{(n+1)} \approx E^{(n)}$

波函数判据  $\Psi^{(n+1)} \approx \Psi^{(n)}$

现代分子轨道计算, 多采用SCF法来求解多电子体系的Schrödinger方程。



### 3. LCAO-MO和罗汤方程

薛定谔方程经变分法得到H-F方程，严格求解是有困难的，即使采取迭代自洽的方法进行求解，也是相当繁复的，所以人们就设计了若干近似方法求解。

20世纪50年代，在H-F方程处理原子结构的基础上，**Roothaan**提出，将分子轨道按某个基组集合展开，有效地解决了这个问题。



Roothaan提出,将分子轨道按某个基组集合展开,用有限展开项,按一定精度逼近分子轨道。这样,对分子轨道的变分就转变为对展开系数的变分。H-F方程就从一组非线性的微积分方程转化为一组数目有限的代数方程,只需迭代求解分子轨道组合系数,这就是**Hartree-Fock-Roothaan方程**,它是分子轨道计算中的基本方程。



在变分法中

$$\bar{E} = \frac{\int_{\tau} \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int_{\tau} \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

假设试探波函数为:

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

Roothaan的“LCAO-MO”

$$\bar{E}_i = \bar{E}_i(c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in})$$



改变  $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in}$  使  $\overline{E}_i$  得尽可能的低.

即:

$$\frac{\partial \overline{E}_i}{\partial c_{i1}} = \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial c_{i2}} = \dots = \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial c_{in}} = 0$$



# Hartree-Fock-Roothaan equation:

$$\sum_{v=1}^n (F_{uv} - \varepsilon_i S_{uv}) c_{iv} = 0, \quad u=1,2,\dots,n$$

久期方程  
(代数方程)

37

待定系数

$$\Psi_i = \sum_{v=1}^n c_{iv} \phi_v$$

重叠积分 (原子轨道重叠程度)

$$S_{uv} = \int \phi_u^*(i) \phi_v(i) d\tau_i$$

待求的单电子能量

Fock算符矩阵元  $F_{uv}$



$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (uv | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (u\lambda | v\sigma) \right]$$

单电子积分

密度矩阵元

双电子积分

$$H_{uv} = \int \phi_u(i) \hat{h}(i) \phi_v(i) d\tau_i \quad \text{单电子积分}$$

单电子哈密顿算符

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$



$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^m c_{\lambda j} c_{\sigma j} \quad m = \text{占有轨道数目}$$

## 双电子积分

$$(uv|\lambda\sigma) = \iint \phi_u(i) \phi_\lambda(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_v(i) \phi_\sigma(j) d\tau_i d\tau_j$$

$$(u\lambda|v\sigma) = \iint \phi_u(i) \phi_v(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_\lambda(i) \phi_\sigma(j) d\tau_i d\tau_j$$

双电子哈密顿算符:

$$\hat{h}(i, j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)$$





Hartree-Fock-Roothaan方程也可写成

$$FC = \varepsilon SC$$

其中：S为轨道重叠矩阵；C为轨道组合系数；

$\varepsilon$ 为能量本征值

上述方程为非线性代数方程，只能采用SCF迭代来求解。现代分子轨道计算解的真是Hartree-Fock-Roothaan equation，而非Schrödinger方程，前者是后者基础上引入变分思想及LCAO-MO后得到的，前者是代数方程，后者是微分方程。



求解Hartree-Fock-Roothaan equation方程，涉及许多单电子积分和双电子积分。其中电子积分是计算中的瓶颈。对双电子积分不同程度的近似，形成了多种多样的分子轨道计算方法。

计算全部单电子积分和双电子积分的方法称为从头计算法 (*ab initio*)，忽略式计算部分双电子积分的方法称为半经验分子轨道法 (*semi-empirical MO*) 如 HMO、EHMO、CNDO、PM3、AM1 等。

