



苏州大学

SOOCHOW UNIVERSITY

樊建芬

量子化学

第6章

第6章 双原子分子结构

Chapter 6 Structures of Diatomic Molecules





Contents

6.1 Born-Oppenheimer近似 

6.2 双原子分子中的核运动 

6.3 氢分子离子的量子力学精确解和近似解 

6.4 H_2^+ 的激发态的分子轨道 

6.5 双原子分子的分子轨道法 

6.6 双原子分子的价键法 



6.1 Born-Oppenheimer近似

在非相对论近似和不考虑轨道耦合的情况下，多原子分子体系的Hamiltonian算符为：

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_{\text{核零}} + \hat{T}_{\mathbf{e}}}_{\text{常数}} + \underbrace{V_{\text{核-核}} + V_{\text{核-e}} + V_{\mathbf{e-e}}}_{V(q_\alpha, q_i)}$$

坐标

Born-Oppenheimer近似(核固定近似)：

假定核骨架不动，来研究电子的运动。

核: 10^3 m/s

<<

电子: 10^6 m/s



Born-Oppenheimer近似是量子化学方法对大多数分子或者超分子体系得以进行研究的基础。该近似又称绝热近似。基于该近似，分子中的核运动和电子运动可以分离开来处理。

固定核构型时体
系中的电子能量

$$\left[-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \underline{V(q_\alpha, q_i)} \right] \Psi_e = E(q_\alpha) \Psi_e \text{ 电子}$$

$$\left[-\sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \overline{E(q_\alpha)} \right] \Psi_\alpha = \varepsilon \Psi_\alpha \text{ 核}$$



6.2 双原子分子中的核运动

由标记为 α 和 β 的原子构成双原子分子，键长为 R 。

核运动方程为：

解电子方程得到的能级

$$\left[-\frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2m_\beta} \nabla_\beta^2 + E(R) \right] \Psi_n = \varepsilon \Psi_n$$

两个核的动能算符

双原子分子的运动可分解为电子相对核的运动以及核的平动、转动和振动，体系的总能量相应地为电子相对运动、核的平动、转动和振动能量之和。

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$$

电子能级 核的动能

一般来说： ε_e 相当于 ε_v 的100倍， ε_v 相当于 ε_r 的100倍。

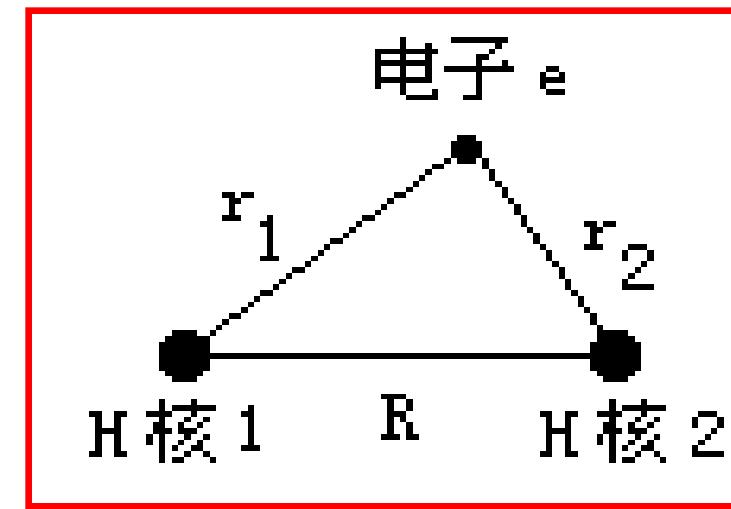


6.3 氢分子离子的量子力学精确解和近似解

6.3.1 H_2^+

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right] \Psi = E \Psi$$

单电子分子体系



在椭圆坐标系下，可以求解上述方程，获得 H_2^+ 的精确解。



6.3.2 H₂⁺基态的近似解

考虑H₂⁺处于基态。利用线性变分法来求解的薛定谔方程。

试探函数 $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) \hat{H} (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) d\tau}$$
$$= \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2}$$





$$H_{11} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau = \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau = H_{22}$$

库仑积分 \rightarrow H原子轨道能量

$$H_{12} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau = H_{21}$$

交换积分 \rightarrow 两个H原子轨道交盖引起的能量下降值(<0)

$$S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau = \int \phi_2 \phi_1 d\tau = S_{21}$$

重迭积分 \rightarrow 两个H原子轨道交盖的程度



$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = 0$$

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

久期
方程

非零解 (即 C_1 和 C_2 不能同时为零)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

久期行列式



则：

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

代入久期方程

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{归一化}$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$$

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}} (\phi_1 - \phi_2)$$

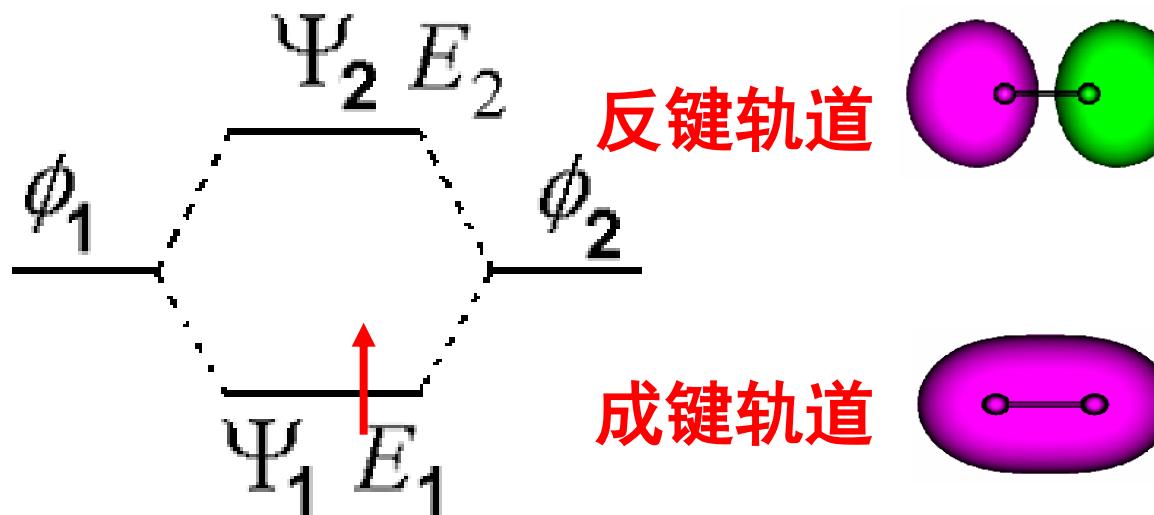


图6-6可见变分法与精确解相当吻合。

H_2^+ 的电子组态为 $(\psi_1)^1$, 能级为 E_1 。



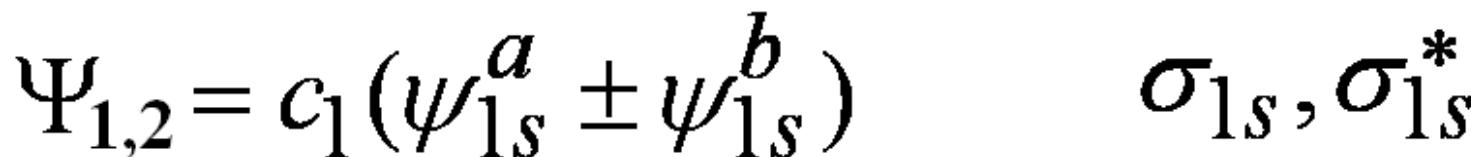
6.4 H₂⁺的激发态的分子轨道

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right] \Psi = E \Psi$$

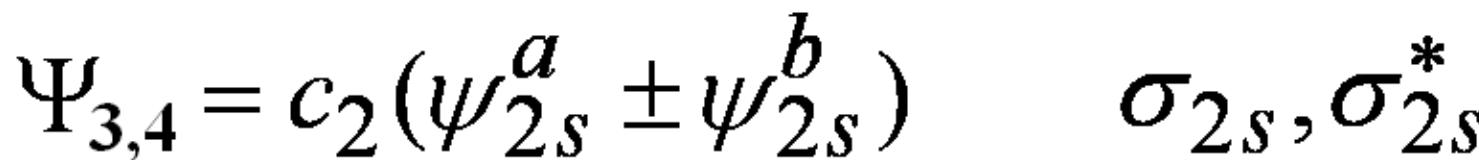
利用线性变分法求解激发态下上述方程，采用更多的能级更高的原子轨道的线性组合来构建试探波函数，如：

$$\begin{aligned} \Psi = & (c_1 \psi_{1s}^a + c_2 \psi_{2s}^a + c_3 \psi_{2p_x}^a + c_4 \psi_{2p_y}^a + c_5 \psi_{2p_z}^a) \\ & \pm (c_1 \psi_{1s}^b + c_2 \psi_{2s}^b + c_3 \psi_{2p_x}^b + c_4 \psi_{2p_y}^b + c_5 \psi_{2p_z}^b) \end{aligned}$$

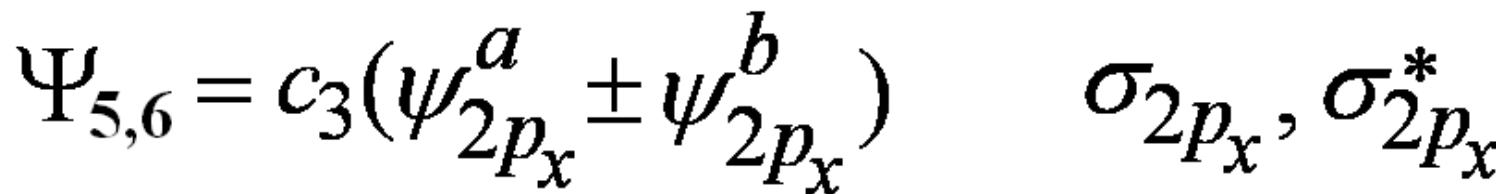
代入久期方程，得到10*10阶久期行列式



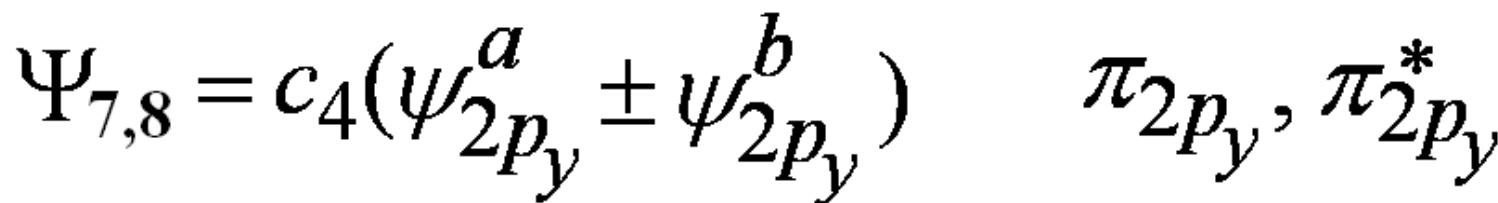
$\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*$



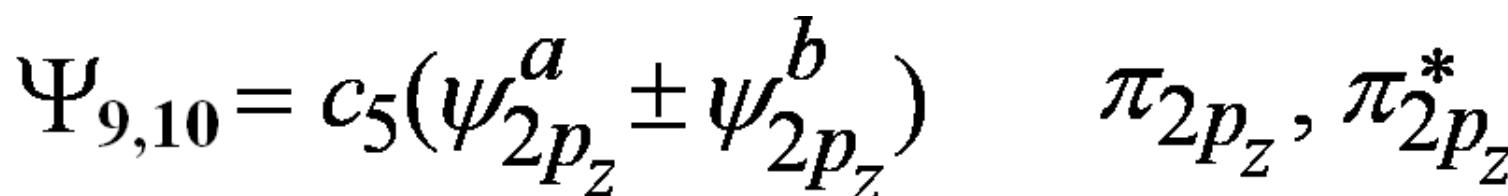
$\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*$



$\sigma_{2p_x}, \sigma_{2p_x}^*$



$\pi_{2p_y}, \pi_{2p_y}^*$

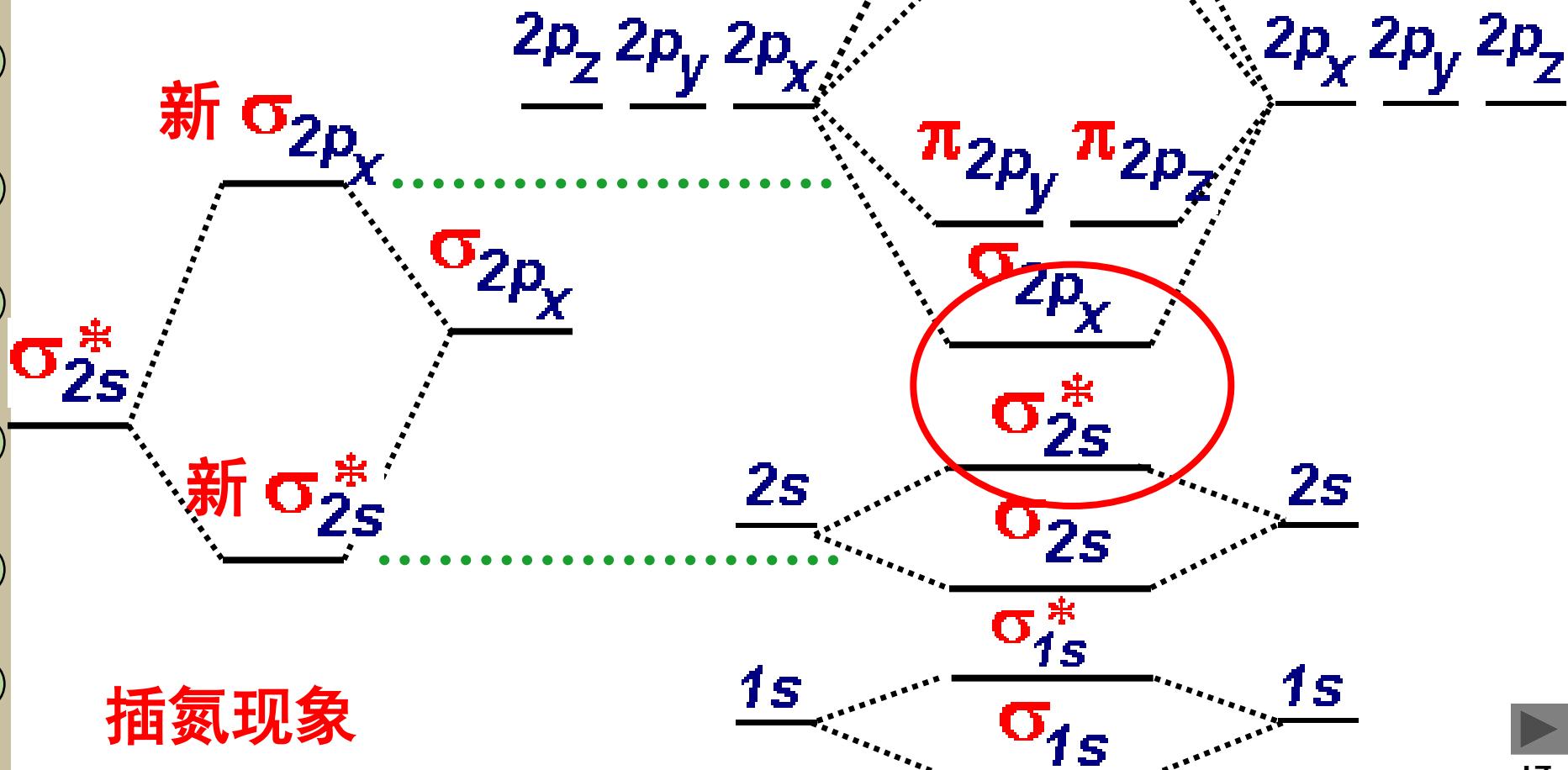


$\pi_{2p_z}, \pi_{2p_z}^*$

6.5 双原子分子的分子轨道法

6.5.1 同核双原子分子轨道能级序

设x为键轴





Notes:

(a) 对于 O, F 等形成的同核双原子分子或离子，

MO能级序为: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$

$< \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$

(b) 对于 Li, Be, C, N 形成的同核双原子分子或离子，有

“插氮现象”， MO能级序为 $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$

$< \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$





6.5.2 异核双原子分子轨道能级序

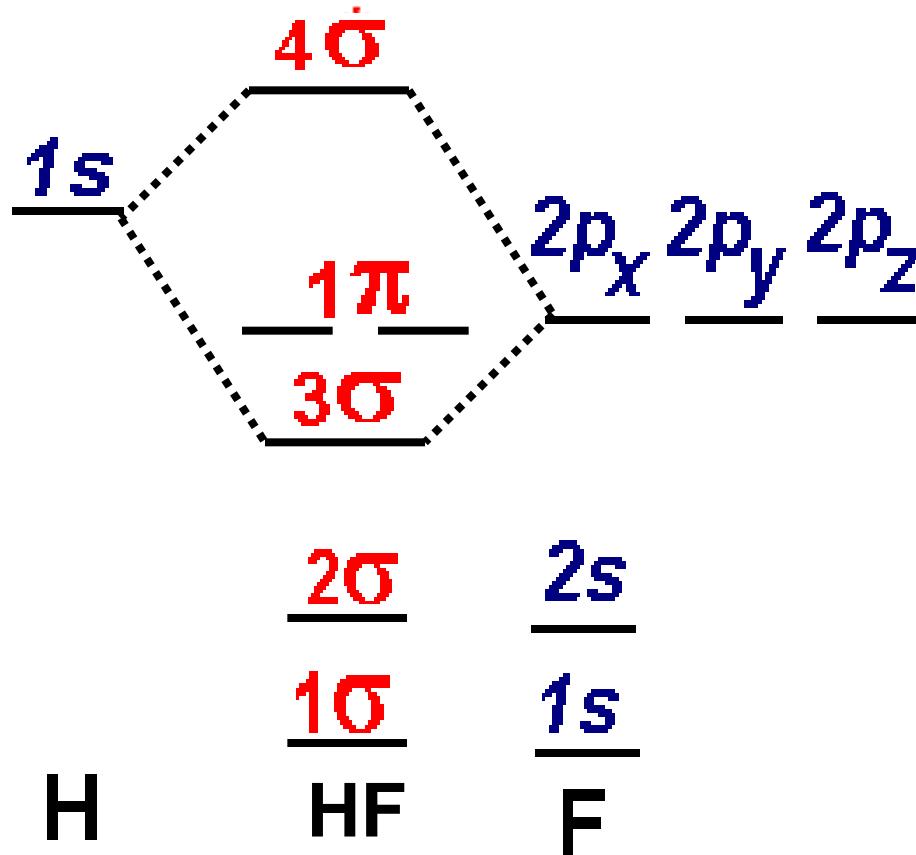
$1\sigma, 2\sigma, 3\sigma \dots$ 依次表示能量递增的 σ -MO

$1\pi, 2\pi, 3\pi \dots$ 依次表示能量递增的 π -MO

$1\delta, 2\delta, 3\delta \dots$ 依次表示能量递增的 δ -MO



例：HF分子



$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4$$



6.6 双原子分子的价键法

6.6.1 氢分子的价键法(VBT)及其分子轨道法(MOT)的对比

1. 氢分子的价键法

1927年，Heitler-London就对H₂进行了处理，由此奠定了近代价键理论的基础。

根据价键理论的思想，氢分子中每个氢原子各提供1个电子，两个自旋配对形成化学键，氢分子的零级波函数为：

$$\phi_1 = 1s_a(1)1s_b(2) \quad \text{或} \quad \phi_2 = 1s_a(2)1s_b(1)$$

式中，a和b是指原子核，1和2表示电子。



采用变分法处理，尝试变分函数为

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 = c_1 [1s_a(1)1s_b(2)] + c_2 [1s_a(2)1s_b(1)]$$

经变分处理，最后得到：基态完全波函数

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \frac{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2(1 + S_{ab}^2)}} \\ \text{反对称} \\ \text{对称的轨道波函数} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_2 = \frac{1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2(1 - S_{ab}^2)}} \\ \text{反对称} \\ \text{反对称的轨道波函数} \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

反对称的自旋波函数

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

对称的自旋波函数



2. H₂的分子轨道法与价键法的比较

根据LCAO-MO, H₂分子轨道 $\Psi = c_a 1s_a + c_b 1s_b$

这里的 ϕ_a 和 ϕ_b 为两个H核的1s轨道。

应用线性变分法，得到：

$$\text{MOT} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}} (1s_a + 1s_b) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a + 1s_b) \quad \sigma_{1s} \\ \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}} (1s_a - 1s_b) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_a - 1s_b) \quad \sigma_{1s}^* \end{array} \right.$$

根据分子轨道路理论，基态氢分子中的电子组态为 $(\sigma_{1s})^2$



基态氢分子中的电子波函数为：

$$\begin{aligned}\Psi &= [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \\ &= 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) \\ &\quad + 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)\end{aligned}$$

这里略去了归一化系数

上式中，前两项表示电子1，2分别在a，b原子上，因此描述的是共价键型结构，后两项分别表示电子都集中在a，b原子的同一轨道上，相当于离子型结构。

对氢分子而言，离子项的贡献应当比共价项小得多，因此，氢分子的分子轨道波函数过多地考虑了离子项。



价键法中，尝试变分函数为

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \phi_1 = c_1 [1s_a(1)1s_b(2)]^+ c_2 [1s_a(2)1s_b(1)]$$

经变分法处理，得到：

VBT {

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2(1 + S_{ab}^2)}} \\ \Psi_2 &= \frac{1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2(1 - S_{ab}^2)}}\end{aligned}$$



价键法中，完全没有考虑两个电子在同一原子上的结构。VB法高估了电子相关，可以通过引入离子-共价共振来降低电子相关作用。

分子轨道法中，认为两个电子在同一原子上的结构与每个电子在不同原子上的结构同等重要，通过引入组态相互作用，可以降低离子型结构的比例。

改进的MO和VB可以获得相吻合的结构。

相对而言，MO所选择的尝试波函数易实现正交性，因此便于计算，而相对而言，VB法中的尝试波函数难于正交，因此计算起来比较繁杂。