

《量子化学》

第7章 多原子分子结构

Chapter 7 Structures of Poly-atomic
Molecules

樊建芬



苏州大学

SUZHOU 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地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：

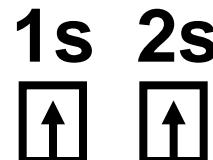
- (1) 核与电子间的吸引作用能；
- (2) 电子与电子间的排斥作用能；
- (3) 核与核的排斥能



(4) 交换能,电子具有全同粒子特性,又得满足保里原理。

例: 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

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

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

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

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 9.1×10^{-31} Kg)

1原子单位电量= e (电子的电量 1.6×10^{-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：

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

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 10^3m/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

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

体系的薛定谔方程变成：

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

$$\hat{H}_e$$

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

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



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

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

$$E^{(0)} = \epsilon_1^{(0)} + \epsilon_2^{(0)} + \dots + \epsilon_n^{(0)}$$

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

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

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

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

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：

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



1. 变分原理

设 Ψ 为一品优波函数，则在 Ψ 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 Ψ ，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 Ψ 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.

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

$$\hat{H}$$

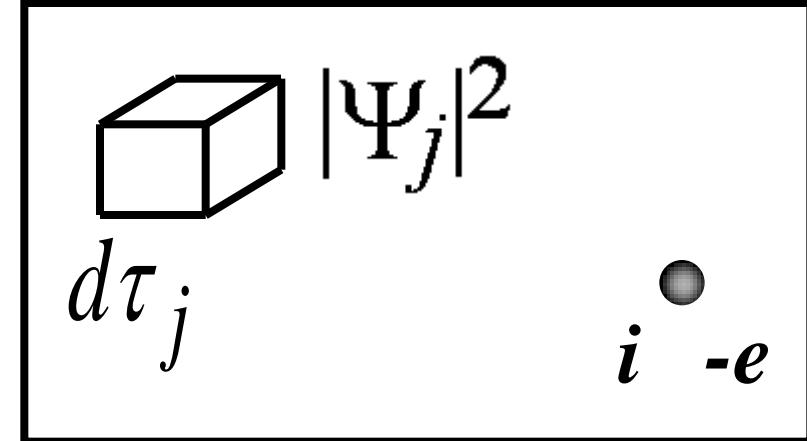
$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$



2. 自洽场模型

自洽场模型方法(Self-Consistent Field,简称SCF),是Hartree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：

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

单电子哈密顿算符

双电子哈密顿算符

35

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

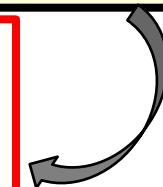


自洽迭代过程如下：

① 先假设一套初始波函数

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

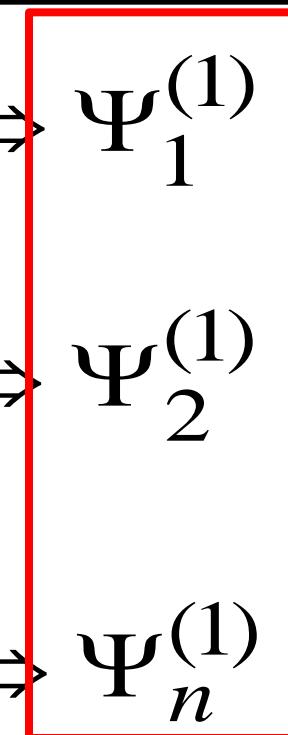
用 $\Psi_2^{(0)}, \Psi_3^{(0)}, \dots, \Psi_n^{(0)} \Rightarrow \Psi_1^{(1)}$



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 \rightarrow 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，**Roofhaan**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:

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

久期方程
(代数方程)

37

待求的单电子能量
Fock算符矩阵元 F_{uv}

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)

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



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

↓ ↓ ↘ ↘

单电子积分 密度矩阵元 双电子积分

$$H_{uv} = \int \phi_u(i) \hat{h}(i) \phi_v(i) d\tau_i$$

单电子积分

单电子哈密顿算符

27

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



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

双电子积分

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

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

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；
 ε 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。