

2025 年 11 月 1 日

1 双原子分子的哈密顿算符

1.1 玻恩-奥本海默近似

双原子分子的哈密顿算符 (SI单位):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (1)$$

关键点: Born-Oppenheimer近似: 由于核质量远大于电子质量 ($M \gg m_e$), 核运动比电子慢得多, 可将核坐标视为参数, 分离核运动和电子运动。

电子哈密顿算符 (固定核坐标 R):

$$\hat{H}_{el}(R) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2)$$

电子能量 $E_{el}(R)$ 加上核排斥能构成势能曲线 $U(R)$ 。

1.2 核运动方程

在势能 $U(R)$ 中, 核的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) \right] \chi(R) = E \chi(R) \quad (3)$$

其中 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ 为约化质量。

进一步分离振动和转动:

$$\chi(R) = \frac{\xi(R)}{R} Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (4)$$

2 H_2^+ 分子离子

2.1 精确解的存在性

H_2^+ 是最简单的分子, 包含2个质子和1个电子, 是唯一可精确求解的分子体系。

电子哈密顿算符 (原子单位):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (5)$$

采用椭球坐标系 (λ, μ, ϕ) :

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad 1 \leq \lambda < \infty \quad (6)$$

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad -1 \leq \mu \leq 1 \quad (7)$$

可分离变量得到精确解。

2.2 键级与稳定性

键级定义:

$$\text{键级} = \frac{1}{2} (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) \quad (8)$$

例题: H_2^+ 的键级

H_2^+ 电子组态: $(\sigma_g 1s)^1$

键级 = $\frac{1}{2}(1 - 0) = 0.5$

实验: $D_e = 2.79 \text{ eV}$, $R_e = 1.06 \text{ \AA}$

理论计算与实验符合很好, 证明LCAO-MO方法的有效性。

3 LCAO-MO方法

3.1 基本假设

分子轨道表示为原子轨道的线性组合 (LCAO-MO):

$$\psi_{MO} = \sum_i c_i \phi_{AO,i} \quad (9)$$

对 H_2^+ :

$$\psi = c_1 \phi_{1s_A} + c_2 \phi_{1s_B} \quad (10)$$

3.2 成键与反键轨道

由线性变分法, 解久期方程得两个分子轨道:

成键轨道 (σ_g):

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\phi_A + \phi_B) \quad (11)$$

能量: $E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S}$ (能量降低)

反键轨道 (σ_u^*):

$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\phi_A - \phi_B) \quad (12)$$

能量: $E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S}$ (能量升高)

推导:

库仑积分与交换积分:

库仑积分:

$$H_{AA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau = E_{1s} + \int \phi_A^* \left(-\frac{1}{r_B} \right) \phi_A d\tau$$

交换积分:

$$H_{AB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = S \cdot E_{1s} + \int \phi_A^* \left(-\frac{1}{r_A} \right) \phi_B d\tau$$

重叠积分:

$$S = \int \phi_A^* \phi_B d\tau$$

这些积分都是核间距 R 的函数。

4 分子轨道对称性

4.1 对称性标记

关于对称中心（仅同核双原子分子）：

- g (gerade, 偶)：对中心反演不变
- u (ungerade, 奇)：对中心反演改变符号

关于分子轴：

- σ ：绕轴旋转对称 ($|m_l| = 0$)
- π ：一个节面通过轴 ($|m_l| = 1$)
- δ ：两个节面通过轴 ($|m_l| = 2$)

关键点：完整标记示例： σ_g 、 σ_u^* 、 π_g 、 π_u^*

键能、键长与键级的关系：

键级越大：键能越大，键长越短，振动频率越高

示例： N_2 、 O_2 、 F_2 的比较

分子	键级	D_e/eV	$R_e/\text{\AA}$
N_2	3	9.90	1.10
O_2	2	5.21	1.21
F_2	1	1.65	1.42

键级越大，键能越大，键长越短。

5 分子光谱项

5.1 分子的量子数

轨道角动量投影：

$$\Lambda = |M_L| = \left| \sum_i m_{l_i} \right| \quad (13)$$

用希腊字母表示： $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ 对应 $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

自旋投影（沿分子轴）：

$$\Sigma_s = M_S = \sum_i m_{s_i} \quad (14)$$

注意： Σ_s 是量子数， Σ 是光谱项符号，两者不同。

总角动量投影：

$$\Omega = \Lambda + \Sigma_s \quad (15)$$

5.2 光谱项符号详解

分子光谱项完整记号： $^{2S+1}\Lambda_{\Omega, g/u}^{\pm}$

各符号含义：

- $2S+1$ ：自旋多重度（左上角）
- Λ ：轨道角动量符号 ($\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$)
- Ω ：总角动量投影（右下角下标）
- g/u ：反演对称性（仅同核分子，右下角）
- \pm ：反射对称性（仅 Σ 态，右上角）

Σ 态的额外标记：

对于 $\Lambda = 0$ 的 Σ 态，需标记反射对称性：

- Σ^+ ：对包含分子轴的平面反射不变
- Σ^- ：反射后改变符号

例题1： O_2 的基态

O_2 电子组态： $\dots(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$

两个 π^* 电子占据简并轨道：

- $m_{l_1} = +1, m_{l_2} = -1, \Lambda = |1 - 1| = 0$ (Σ 态)
- 自旋平行 (Hund规则)： $S = 1, 2S + 1 = 3$
- 同核分子，反演对称：偶宇称 g
- 反射对称性： Σ^-

基态光谱项： $^3\Sigma_g^-$

例题2： NO 分子的基态

NO 电子组态： $\dots(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1$

单个 π^* 电子：

- $|m_l| = 1, \Lambda = 1$ (Π 态)
- $S = 1/2, 2S + 1 = 2$ (双重态)
- $\Omega = \Lambda + \Sigma_s = 1 \pm 1/2 = 3/2$ 或 $1/2$
- 异核分子，无 g/u 标记

基态光谱项： $^2\Pi_{1/2}$ 或 $^2\Pi_{3/2}$

实际基态为 $^2\Pi_{1/2}$ (由自旋-轨道耦合决定)

例题3： N_2 的基态

N_2 电子组态： $\dots(\sigma_{2p})^2$

两个 σ 电子，自旋反平行：

- $\Lambda = 0$ (Σ 态)
- $S = 0, 2S + 1 = 1$ (单重态)
- 同核分子： g (偶宇称)
- 反射对称性： Σ^+

基态光谱项： $^1\Sigma_g^+$

5.3 光谱项简并度

原子光谱项简并度：

对于原子光谱项 $^{2S+1}L_J$ ：

$$g = 2J + 1 \quad (16)$$

不考虑自旋-轨道耦合时（仅 L 和 S ）：

$$g = (2L + 1)(2S + 1) \quad (17)$$

分子光谱项简并度：

对于 $\Lambda \neq 0$ 的分子光谱项 $^{2S+1}\Lambda$ ：

$$g = 2(2S + 1) = 4S + 2 \quad (18)$$

因子2来自 $\pm\Lambda$ 的简并。

对于 $\Lambda = 0$ 的 Σ 态 $^{2S+1}\Sigma^{\pm}$ ：

$$g = 2S + 1 \quad (19)$$

无轨道简并 (Σ^+ 和 Σ^- 不简并)。

考虑 Ω 时 (Hund's case a) :

$$g_{\Omega} = \begin{cases} 2 & \Omega \neq 0 \\ 1 & \Omega = 0 \end{cases} \quad (20)$$

示例：简并度计算

- $^3\Sigma_g^-$ (O_2): $g = 2S + 1 = 3$
- $^2\Pi$ (NO): $g = 2(2S + 1) = 4$
- $^1\Sigma_g^+$ (N_2): $g = 2S + 1 = 1$
- $^3\Pi_g$: $g = 2(2S + 1) = 6$ (不考虑 Ω)

6 光电子能谱

6.1 基本原理

光电子能谱 (PES) 利用光电效应:

$$h\nu = IE + KE \quad (21)$$

其中:

- $h\nu$: 入射光子能量
- IE : 电离能
- KE : 出射电子动能

测量电子动能分布, 得到各分子轨道的电离能。

原理 1 (Koopmans定理). 分子轨道的电离能近似等于该轨道能量的负值:

$$IE_i \approx -\varepsilon_i \quad (22)$$

假设: 电离过程中其他轨道不变 (冻结轨道近似)。

应用: N_2 的光电子能谱

N_2 的PES显示三组峰:

- σ_{2p} : $IE \approx 18 \text{ eV}$
- π_{2p} : $IE \approx 17 \text{ eV}$
- σ_{2s} : $IE \approx 19 \text{ eV}$

谱线精细结构反映振动能级。

7 分子振动

7.1 谐振子近似

双原子分子的振动, 在平衡位置附近可近似为谐振子:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2, \quad x = R - R_e \quad (23)$$

振动能级:

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (24)$$

其中 $\omega = \sqrt{k/\mu}$, k 为力常数。

7.2 非谐振子修正

实际势能曲线偏离谐振子, 采用Morse势:

$$V(R) = D_e[1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2 \quad (25)$$

能级 (含非谐性修正):

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (26)$$

x_e 为非谐性常数, $x_e \ll 1$ 。

关键点: 振动能级间隔随 v 增大而减小, 最终趋于离解极限。

8 分子转动

8.1 刚性转子模型

固定核间距 R_e , 分子转动的能级:

$$E_J = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (27)$$

转动常数:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (28)$$

转动能级间隔:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1) \quad (29)$$

8.2 振-转耦合

考虑振动时核间距变化, 转动常数依赖于振动量子数:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (30)$$

总能量:

$$E_{v,J} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_v J(J+1) \quad (31)$$

9 常用公式速查

- 键级: $\frac{1}{2}(\text{成键电子} - \text{反键电子})$
- 约化质量: $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$
- 成键轨道能量: $E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$
- 反键轨道能量: $E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$
- 分子轨道角动量: $\Lambda = |\sum_i m_{l_i}|$
- 光谱项符号: $^{2S+1}\Lambda_{\Omega, g/u}^{\pm}$
- 原子简并度: $g = 2J + 1$ 或 $(2L + 1)(2S + 1)$
- 分子简并度: $g = 4S + 2$ ($\Lambda \neq 0$) 或 $2S + 1$ (Σ 态)
- 振动能级: $E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$
- 转动能级: $E_J = BJ(J+1)$
- 转动常数: $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$ (cm^{-1})
- 光电子能谱: $h\nu = IE + KE$
- Morse势: $V = D_e[1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2$
- 波数换算: $1 \text{ eV} = 8065.5 \text{ cm}^{-1}$