

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似

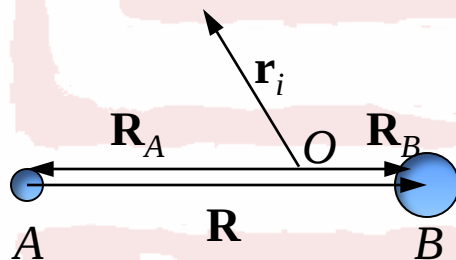
考虑一个双原子分子, 由两个原子核 A 和 B , 质量分别为 M_A, M_B , 以及 N 个电子构成。核间坐标为 $\mathbf{R}$, 以质心 O 为坐标原点, 电子的位置分别为 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, A 和 B 的位置为 $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ 。

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$$

这样一个多粒子体系的 Schrödinger 方程为 (忽略自旋相互作用):

$$[T_N + T_e + V]\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

其中 T_N 是原子核的动能算符, T_e 是电子的动能算符, V 是系统的总势能。



§ 3.1 玻恩-奥本海默近似

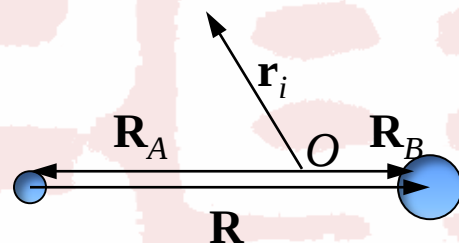


$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$$

$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \right)$$

其中 μ 是 A, B 原子核的折合质量:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$



势能 V 包括所有粒子的两两库仑相互作用, 设原子核 A 和 B 的电荷数分别为 Z_A, Z_B , 则:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = & - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|} \\ & + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \end{aligned}$$

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似



在某一个固定的原子核位置 $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ 处, 电子在核库仑场中的定态 Schrödinger 方程为:

$$(T_e + V)\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_q(\mathbf{R})\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

该方程称为电子波动方程。

对于电子态 q , 能量本征值 $E_q(\mathbf{R})$ 和波函数 Φ_q 依赖于核间坐标 $\mathbf{R}$, 但在计算的时候 $\mathbf{R}$ 是固定的。

在每个 $\mathbf{R}$ 值, 由电子波动方程得到的波函数 Φ_q 构成一个正交完备集:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Phi_q^*(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi_p(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \delta_{qp}$$

由于 Φ_q 是完备的, 所以分子准确的波函数 Ψ 可以用 Φ_q 展开:

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似



显然，展开系数 $F_q(\mathbf{R})$ 表示电子体系处于 q 态时原子核的运动状态。

将上式代入系统的 Schrödinger 方程，有：

$$\sum_q [T_N + T_e + V - E] F_q(\mathbf{R}) \Phi_q = 0$$

对电子态 Φ_s ($s=1,2,\dots$) 作投影，有：

$$\begin{aligned} \sum_q \langle \Phi_s | T_N + T_e + V - E | F_q(\mathbf{R}) \Phi_q \rangle &= 0 \\ s &= 1, 2, \dots \\ \Rightarrow \sum_q \langle \Phi_s | T_N | F_q(\mathbf{R}) \Phi_q \rangle + \sum_q \langle \Phi_s | (E_q(\mathbf{R}) - E) F_q(\mathbf{R}) \Phi_q \rangle &= 0 \\ \Rightarrow \sum_q \langle \Phi_s | T_N | F_q(\mathbf{R}) \Phi_q \rangle + [E_s(\mathbf{R}) - E] F_s(\mathbf{R}) &= 0 \\ s &= 1, 2, \dots \end{aligned}$$

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似



这是 $F_q(\mathbf{R})$ 的耦合方程。由于 Φ_q, F_q 均依赖于 $\mathbf{R}$ ，所以：

$$T_N |F_q \Phi_q\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[F_q (\nabla_R^2 \Phi_q) + 2(\nabla_R F_q \cdot \nabla_R \Phi_q) + \Phi_q (\nabla_R^2 F_q) \right]$$

Born-Oppenheimer 近似下，在平衡构型 $\mathbf{R}_0$ 附近，与 $|\nabla_R F_q|$ 相比，忽略

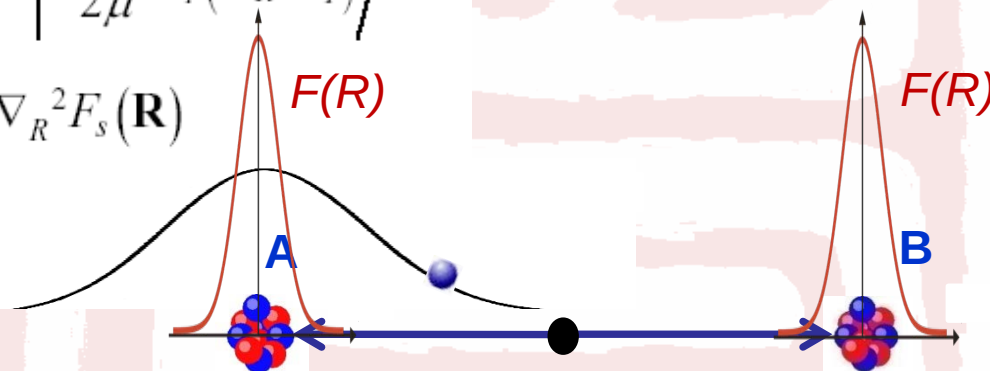
$|\nabla_R \Phi_q|$ ，在这种情形下，

$$T_N |F_q \Phi_q\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Phi_q (\nabla_R^2 F_q)$$

The nuclear components of the wave function are spatially more localized than the electronic components!

于是：

$$\begin{aligned} \sum_q \langle \Phi_s | T_N | F_q(\mathbf{R}) \Phi_q \rangle &= \sum_q \left\langle \Phi_s \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Phi_q (\nabla_R^2 F_q) \right. \right\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 F_s(\mathbf{R}) \end{aligned}$$



§ 3.1 玻恩-奥本海默近似

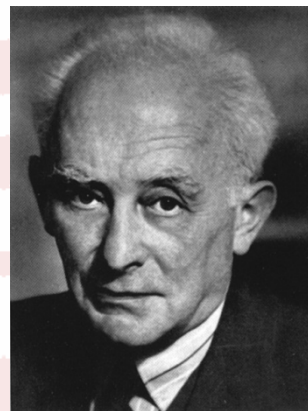


上述耦合方程化为非耦合方程：

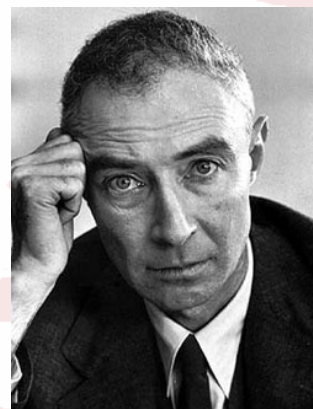
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(\mathbf{R}) - E \right] F_s(\mathbf{R}) = 0$$
$$s = 1, 2, \dots$$

这是原子核的波动方程。

可见Born-Oppenheimer近似就是将电子运动和原子核运动分开处理，分别满足上述的电子波动方程和原子核波动方程。这个近似的核心是电子波函数关于原子核坐标 $\mathbf{R}$ 的梯度可以忽略。



Max Born



Robert Oppenheimer

§ 3.1 玻恩-奥本海默近似



原子核的波动方程改写一下：

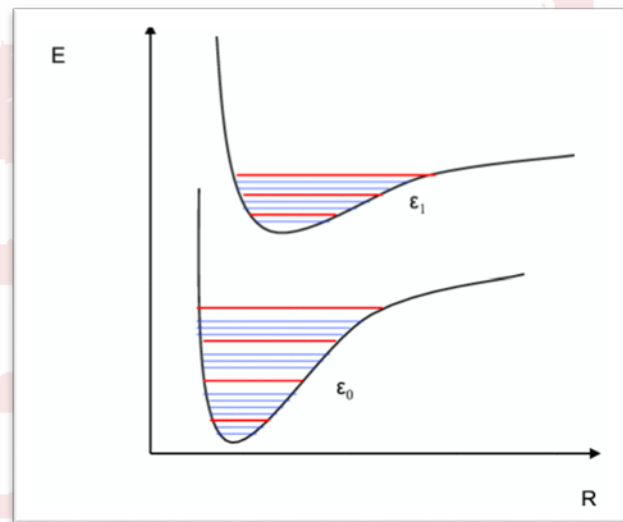
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(\mathbf{R}) \right] F_s(\mathbf{R}) = E F_s(\mathbf{R})$$

其形式可以看作是：一个具有质量 μ 的粒子在势能 $E_s(\mathbf{R})$ 中运动的 Schrödinger 方程。

双原子分子的核构型只与核间距离 R 有关，势能函数最简单，只有一个变量 $E_s = E_s(R)$ 。

分子的电子运动方程的本征能量 $E_s(\mathbf{R})$ **$[V(\mathbf{R})]$** 是一个重要物理量，它是原子核坐标的函数，构成了通常所说的**势能曲线**。对于多原子分子则是**势能曲面**。

分子的势能函数由解电子运动方程得到，不同分子、不同电子态 s 都不一样，分子的每个电子状态有不同的势能函数。



§ 3.1 玻恩-奥本海默近似



电子波动方程为

$$(T_e + V)\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_q(\mathbf{R})\Phi_q$$

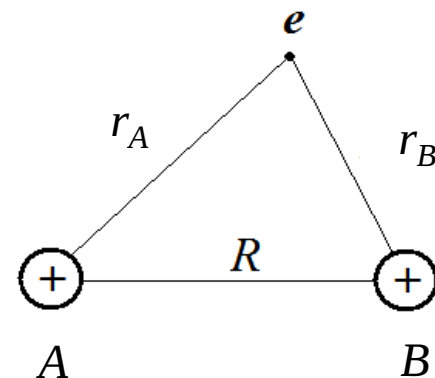
最简单的单电子分子- H_2^+ 离子

其电子运动的Schrödinger方程为: (采用a.u.)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi = E\psi$$

$$T_e = -\frac{1}{2}\nabla_r^2$$

$$V = -\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$



§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



考虑 H_2^+ 的基态, 如果电子在质子 A 附近运动, 即: $r_A \ll r_B, r_A \ll R$ (电子依附在质子 A 上)。上述方程变为:

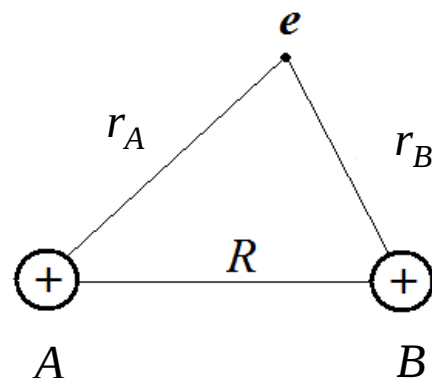
$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} \right) \psi = E \psi$$

这是氢原子的方程, 其基态解为:

$$\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \psi_{1s}(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}$$

同样, 当电子依附于质子 B 时, 相应的基态波函数为:

$$\psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \psi_{1s}(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}$$



§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



一般情况下，电子应当在质子 A 和 B 的合库仑场中运动。作为一种粗略的近似，我们用其线性组合来近似电子的波函数：

$$\psi(\mathbf{R};\mathbf{r})=C_1\psi_{1s}(r_A)+C_2\psi_{1s}(r_B)$$

这种近似称为分子轨道(分子的单电子波函数)表示为原子轨道的线性组合，简称 LCAO (Linear Combination of Atomic orbitals) 近似。

为了提高精度，应该用大量的原子轨道的线性组合来表示分子轨道 ψ

$$\psi=C_1\psi_{1s}(r_A)+C_2\psi_{1s}(r_B)+C_3\psi_{2s}(r_A)+C_4\psi_{2s}(r_B)+\dots$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



H_2^+ 的线性变分处理（在定性讨论情况下）

用上述的线性组合作为试探波函数，利用变分法计算能量泛函：

$$E[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

由于 ψ_{1s} 为实函数， C_1, C_2 一般也为实数，所以 $\psi^* = \psi$ 。

首先计算分母

$$\begin{aligned} D &= \int |\psi|^2 d\mathbf{r} \\ &= \int \left| C_1 \psi_{1s}(r_A) + C_2 \psi_{1s}(r_B) \right|^2 d\mathbf{r} \\ &= \int \left[C_1^2 \psi_{1s}^2(r_A) + C_2^2 \psi_{1s}^2(r_B) + 2C_1 C_2 \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) \right] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



由于 $\mathbf{R}$ 是固定的, 所以 $\int d\mathbf{r} = \int d\mathbf{r}_A = \int d\mathbf{r}_B$, 而 $\psi_{1s}(r)$ 是归一化的, 所以

$$\begin{aligned} D &= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2 \int \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \\ &= C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2 S \end{aligned}$$

其中

$$S(R) = \int \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}$$

而分子:

$$\begin{aligned} N &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} \\ &= \int [C_1 \psi_{1s}(r_A) + C_2 \psi_{1s}(r_B)] \hat{H} [C_1 \psi_{1s}(r_A) + C_2 \psi_{1s}(r_B)] d\mathbf{r} \\ &= \int [C_1^2 \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_A) + C_2^2 \psi_{1s}(r_B) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) \\ &\quad + C_1 C_2 \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) + C_1 C_2 \psi_{1s}(r_B) \hat{H} \psi_{1s}(r_A)] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$\begin{aligned} &= C_1^2 \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r}_A + C_2^2 \int \psi_{1s}(r_B) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r}_B \\ &\quad + C_1 C_2 \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} + C_1 C_2 \int \psi_{1s}(r_B) \hat{H} \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \\ &= C_1^2 H_{AA} + C_2^2 H_{BB} + C_1 C_2 H_{AB} + C_1 C_2 H_{BA} \end{aligned}$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \psi_{1s}(r) \hat{H} \psi_{1s}(r) d\mathbf{r} = \alpha$$

$$\begin{aligned} H_{AB} = H_{BA} &= \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi_{1s}(r_B) \hat{H} \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} = \beta \end{aligned}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



所以：

$$E[\psi] = \frac{(C_1^2 + C_2^2)\alpha + 2C_1C_2\beta}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S}$$

按照变分原理，有：

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$$

可得：

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + (\beta - SE)C_2 = 0 \\ (\beta - SE)C_1 + (\alpha - E)C_2 = 0 \end{cases}$$

这是线性齐次方程组， C_1, C_2 有非零解的条件是其系数行列式为零，得到如下久期方程：

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

求解该久期方程，得两个解：

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

将 E_1 代回方程组，得：

$$C_1 = C_2$$

对应 E_1 的分子轨道记为：

$$\psi_1 = C_1 [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)]$$

归一化条件确定 $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \right)$$

将 E_2 代回方程组，得：

$$C_1 = -C_2$$

对应 E_2 的分子轨道：

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \right)$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合

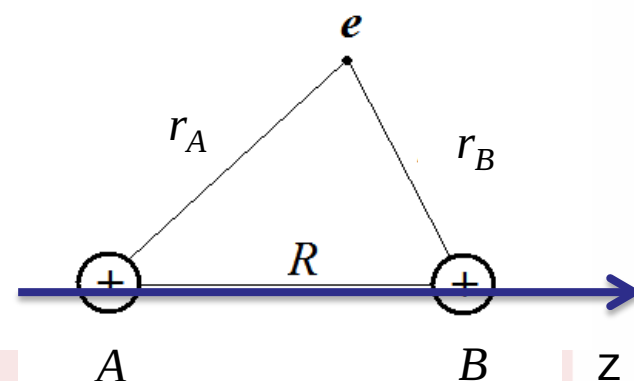


积分 α , β 和 S 的计算

要计算积分 α , β 和 S ，可以采用椭球坐标系，在椭球坐标系中，变量为：
 (ξ, η, ϕ) 。定义为：

$$\xi = \frac{1}{R}(r_A + r_B) \quad 1 \leq \xi \leq \infty$$

$$\eta = \frac{1}{R}(r_A - r_B) \quad -1 \leq \eta \leq +1$$



ϕ 就是球极坐标中的方位角， $0 \leq \phi \leq 2\pi$ (z 轴为原子核的连线)

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合

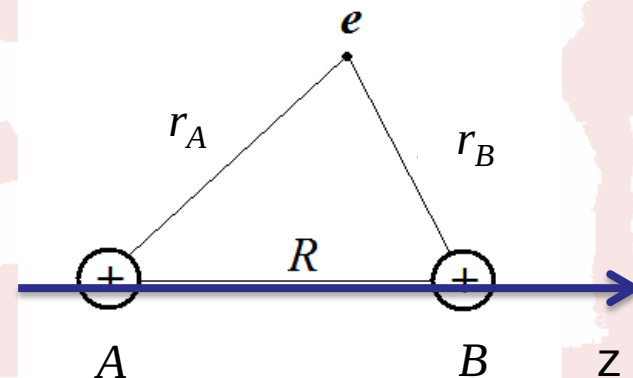


椭球坐标与直角坐标之间的关系为

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta$$



椭球坐标中的体积元为

$$d\mathbf{r} = \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi$$

$$\begin{cases} r_A = \frac{1}{2} R (\xi + \eta) \\ r_B = \frac{1}{2} R (\xi - \eta) \end{cases}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



利用椭球坐标

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\pi} \int e^{-r_A} e^{-r_B} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\pi} \int e^{-R\xi} \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R^3}{8\pi} \int e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) e^{-R} \end{aligned}$$

当 $R=0$ 时, $S=1$, 而当 $R=\infty$ 时, $S=0$,

当 $0 < R < \infty$ 时, $0 < S < 1$ 。

可见 S 表示两个原子轨道 $\psi_{1s}(r_A)$ 和 $\psi_{1s}(r_B)$ 的重迭程度, 故 S 称为重迭积分。

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$\begin{aligned}\alpha &= \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi_{1s}(r_A) \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r} \\ &= \int \psi_{1s}(r_A) \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} \right] \psi_{1s}(r_A) d\mathbf{r}_A + \frac{1}{R} \int \psi_{1s}^2(r_A) d\mathbf{r}_A - \int \frac{\psi_{1s}^2(r_A)}{r_B} d\mathbf{r} \\ &= E_{1s} + \frac{1}{R} - \int \frac{\psi_{1s}^2(r_A)}{r_B} d\mathbf{r}\end{aligned}$$

其中 E_{1s} 为孤立的氢原子的基态能量 $E_{1s} = -0.5 a.u.$ 。

$\frac{1}{R}$ 为核间排斥能。而 $-\frac{\psi_{1s}^2(r_A)}{r_B}$ 表示 $\psi_{1s}(r_A)$ 态的电子与核 B 的吸引能。

可见主要是与粒子间的Coulomb作用有关，故称为库仑积分。

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$\begin{aligned}\int \frac{\psi_{1s}^2(r_A)}{r_B} d\mathbf{r} &= \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2r_A}}{r_B} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-R(\xi+\eta)}}{\frac{1}{2}R(\xi-\eta)} \cdot \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int e^{-R(\xi+\eta)} (\xi + \eta) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}\end{aligned}$$

所以

$$\alpha = E_{1s} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$\begin{aligned}\beta &= \int \psi_{1s}(r_A) \hat{H} \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \\&= \int \psi_{1s}(r_A) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right] \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} \\&= \int \psi_{1s}(r_A) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right] \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} + \frac{1}{R} \int \psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} - \int \frac{\psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B)}{r_A} d\mathbf{r} \\&= \int \psi_{1s}(r_A) E_{1s} \psi_{1s}(r_B) d\mathbf{r} + \frac{1}{R} S - \int \frac{\psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B)}{r_A} d\mathbf{r} \\&= E_{1s} S + \frac{1}{R} S - \int \frac{\psi_{1s}(r_A) \psi_{1s}(r_B)}{r_A} d\mathbf{r}\end{aligned}$$

β 称为交换积分。

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



第三项由椭球坐标系计算

$$\begin{aligned}\int \frac{\psi_{1s}(r_A)\psi_{1s}(r_B)}{r_A} d\mathbf{r} &= \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-(r_A+r_B)}}{r_A} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\pi} \int e^{-R\xi} \frac{1}{\frac{1}{2}R(\xi+\eta)} \cdot \frac{1}{8} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \\ &= \frac{R^2}{4\pi} \int e^{-R\xi} (\xi - \eta) d\xi d\eta d\phi \\ &= (1+R)e^{-R}\end{aligned}$$

$$\beta = \left[E_{1s} + \frac{1}{R} + \left(E_{1s} - \frac{2}{3} \right) R + \frac{1}{3} R^2 E_{1s} \right] e^{-R}$$

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$$E(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} \pm \left(1 - \frac{2}{3}R^2\right)e^{-R}}{1 \pm \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right)e^{-R}}$$

“ $\pm$ ”号分别对应 E_1 和 E_2 。

$E_1(R)$ 对应的波函数为：

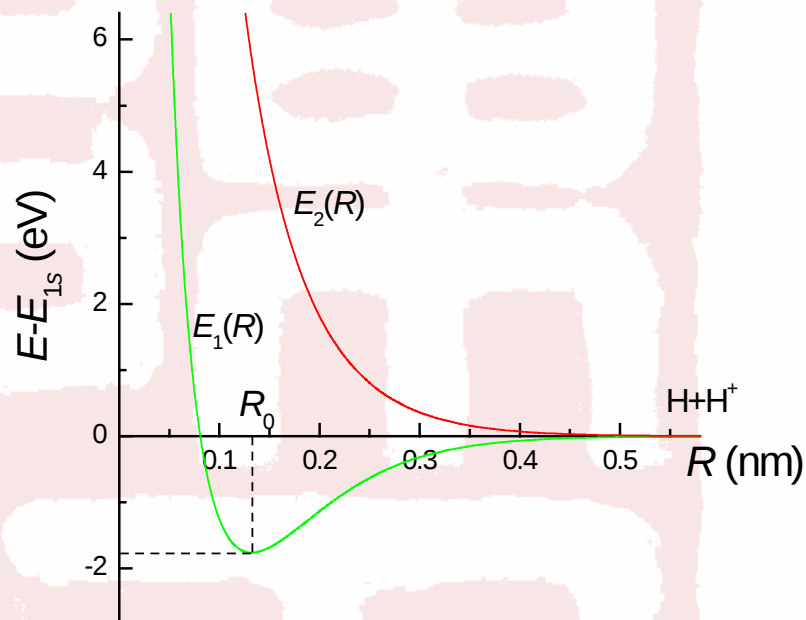
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \right)$$

势能曲线存在一个极小值：

$$R_0 = 2.49 a.u. \quad (1.32 \text{ \AA}) \quad (\text{平衡位置})$$

$$D_e = E_{1s} - E_1(R_0) = -0.065 a.u. = 1.77 eV \quad (\text{平衡解离能})$$

H_2^+ 能稳定地存在，相应的分子轨道 ψ_1 称为“成键”轨道 (bonding molecular orbital)。



§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



$E_2(R)$ 对应的波函数为:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \right)$$

势能曲线没有极小值，整条曲线都是排斥的。

H_2^+ 处在这个状态将会立即解离，所以称分子轨道 ψ_2 为“反键”轨道 (anti-bonding molecular orbital)。

wavefunction

electron density

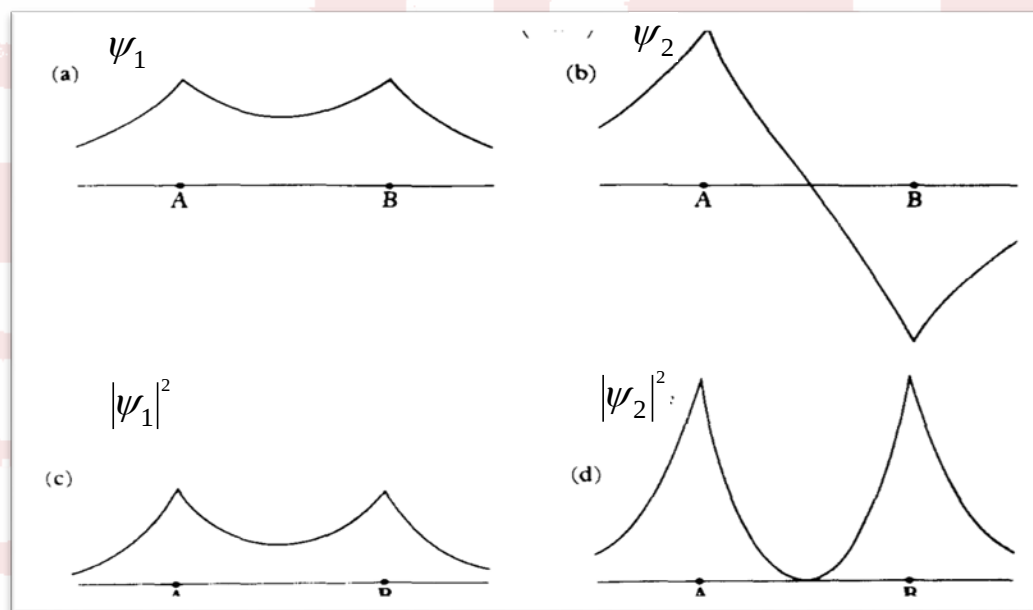


Figure from: B. H. Bransden and C. J. Joachain, "Physics of atoms and molecules"

§ 3.2.1 氢分子离子—原子轨道线性组合



分子轨道的字称

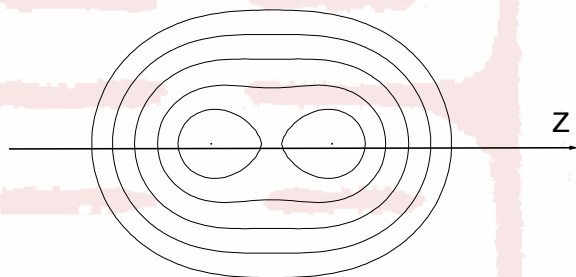
$$[\hat{H}_{mol}, \hat{P}] = 0$$

$$\hat{P}\psi_R(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi_R(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon = \pm 1$$

$$\psi_1(-\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r})$$

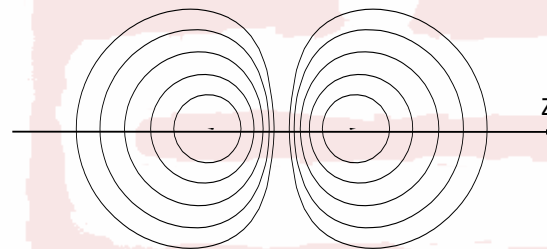
“gerade” states



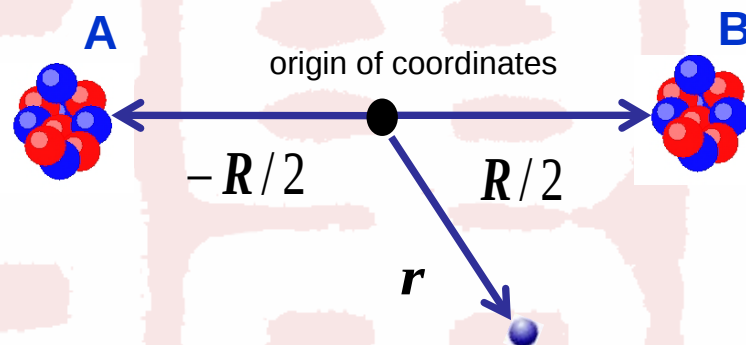
$$|\psi_g(x, 0, z)|^2$$

$$\psi_2(-\mathbf{r}) = -\psi_2(\mathbf{r})$$

“ungerade” states



$$|\psi_u(x, 0, z)|^2$$



§ 3.2.1 氢分子离子— H_2^+ 精确解

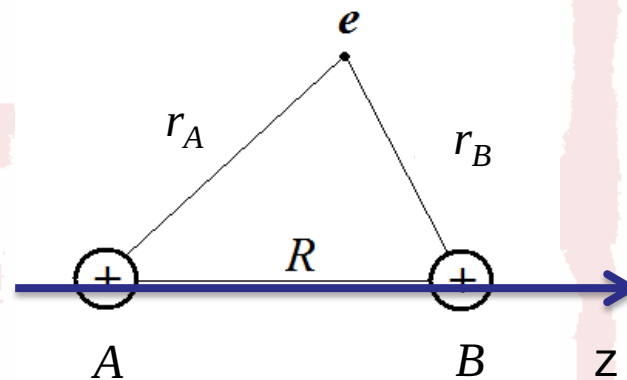


采用椭球坐标 (ξ, η, ϕ)

$$\xi = \frac{1}{R}(r_A + r_B) \quad 1 \leq \xi \leq \infty$$

$$\eta = \frac{1}{R}(r_A - r_B) \quad -1 \leq \eta \leq +1$$

ϕ 是方位角 (以核间连线为z轴)



Laplace算符

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \times \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}$$

H_2^+ 的电子Schrödinger方程为:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \Psi}{\partial \eta} \right] \\ & + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + 2R^2 \left[\frac{1}{4} \left(E - \frac{1}{R} \right) (\xi^2 - \eta^2) + \frac{1}{R} \xi \right] \Psi = 0 \end{aligned}$$

§ 3.2.1 氢分子离子— H_2^+ 精确解



令 $\Psi(\xi, \eta, \phi) = F(\xi)G(\eta)e^{im\phi}$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

其中 $F(\xi)$ 和 $G(\eta)$ 分别为下列方程的解

$$\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dF}{d\xi} \right] + \left[\frac{R^2}{2} \left(E - \frac{1}{R} \right) \xi^2 + 2R\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \mu \right] F(\xi) = 0$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dG}{d\eta} \right] - \left[\frac{R^2}{2} \left(E - \frac{1}{R} \right) \eta^2 + \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \mu \right] G(\eta) = 0$$

μ 是分离变量常数。

所以每个电子态由三个量子数描述，即

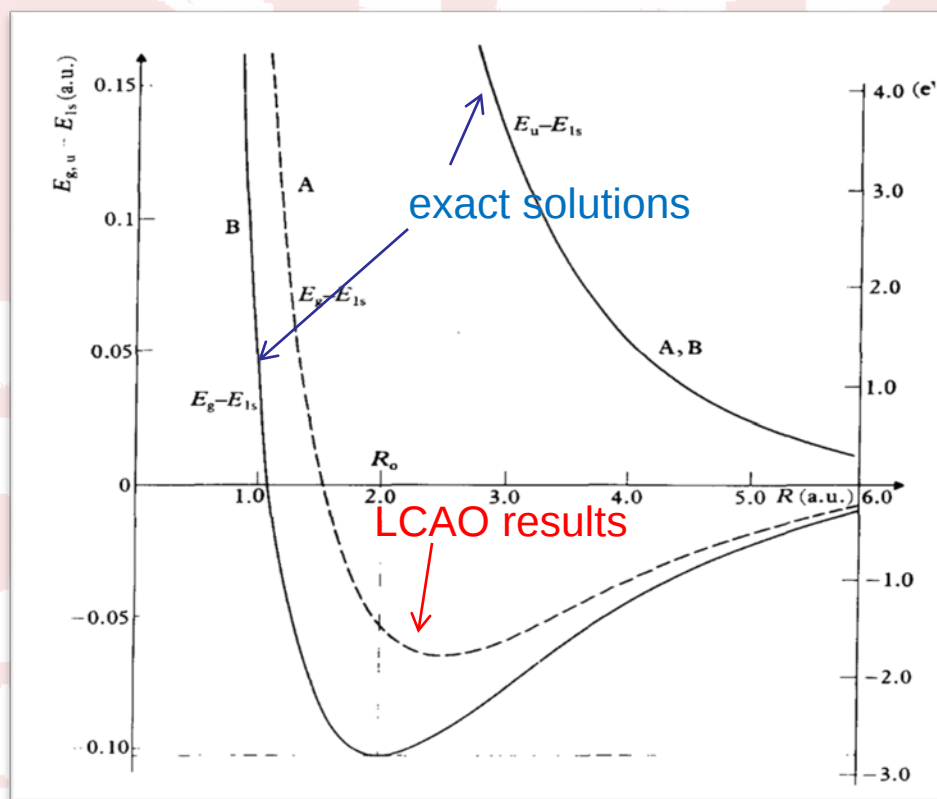
$$\lambda = |m| \quad \text{轨道角动量的轴向分量}$$

$$n_\xi \text{ 和 } n_\eta$$

§ 3.2.1 氢分子离子— H_2^+ 精确解



用数值方法以任意精度求解



§ 3.2.1 氢分子离子— H_2^+ 精确解



精确的 $R_0 \simeq 2.0a.u. = 1.06\text{\AA}$

在 $R_0 \simeq 2.0a.u.$ 下:

$$\alpha = -0.486a.u. \simeq E_{1s}$$

所以 α 近似为原子轨道能量。

$$\beta = -0.406a.u.$$

$$S = 0.586$$

所以在平衡构型下, H_2^+ 的能量为:

基态:
$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = -0.562a.u.$$

第一激发态:
$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = -0.193a.u.$$

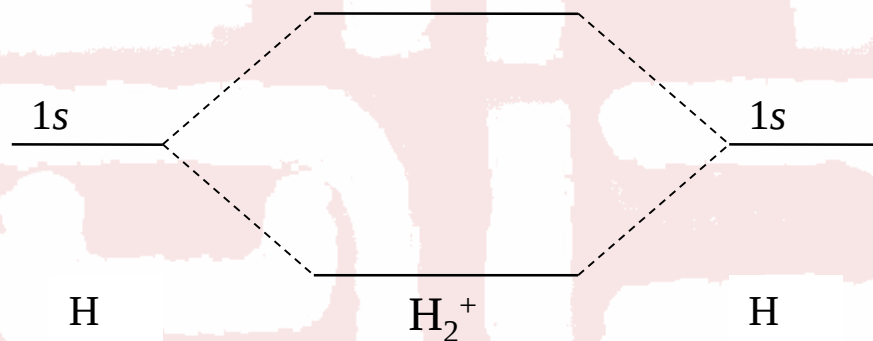
§ 3.2.1 氢分子离子— H_2^+ 精确解



为简单讨论, 令 $S=1$, 则

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

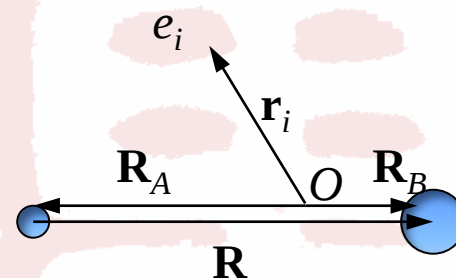


§ 3.2.2 分子轨道理论—轨道近似



多电子双原子分子的电子波动方程为:

$$(T_e + V)\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_q(\mathbf{R})\Phi_q$$



单电子近似（轨道近似）

同原子一样，我们也有单电子近似。考察第*i*个电子，将其看作在其余(*N*-1)个电子的平均势场和两个原子核的势场中运动。以 V_{ei} 表示其余电子对第*i*电子作用的平均势能算符（例如用自洽场方法得到），则电子满足的单电子Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} + V_{ei} \right] \psi_i = E_i \psi_i$$

单电子的波函数 ψ_i 称为分子轨道。

分子体系的电子总波函数是Slater行列式:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\chi_1(1) & \psi_1(2)\chi_1(2) & \cdots & \psi_1(N)\chi_1(N) \\ \psi_2(1)\chi_2(1) & \psi_2(2)\chi_2(2) & \cdots & \psi_2(N)\chi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1)\chi_N(1) & \psi_N(2)\chi_N(2) & \cdots & \psi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix}$$

其中 χ_i 为电子自旋波函数, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 是归一化因子。

$$E = \sum_{i=1}^N E_i + \frac{Z_a Z_b}{R} - \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle$$

LCAO近似:

分子轨道 ψ_i 进一步近似地表示为原子轨道或基函数 $\{\phi_j\}$ 的线性组合:

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \phi_j$$

其中基函数 ϕ_j 常选为归一化的函数, 但一般基函数间并不正交。

对于线型分子或双原子分子的精确计算, ϕ_j 常选为 Slater 型轨道。

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

与原子一样, 在单电子近似下, 分子有一系列单电子波函数, 即分子轨道和单电子能量(轨道能量), 这些轨道有一定的能量秩序, 基态分子中的电子按照能量最低原理和 Pauli 原理占据这些轨道。

形成共价键的条件

按照分子轨道理论，分子轨道由原子轨道的线性组合而成(LCAO-MO)。在基态分子中，电子在不违背泡利原理的情况下，占据能量最低的轨道，从而形成共价键。

但并不是任意原子轨道之间都能组合形成有效的分子轨道，并形成共价键的。原子轨道必须满足(称为成键的基本原则):

- (1) 能量相近原则;
- (2) 最大重叠原则;
- (3) 对称性匹配原则。

L^2 的另外一套本征函数—实形式的球谐函数

$$Y_{l,\cos}(\theta, \phi) = N \Theta_{l|m|}(\theta) \cos|m|\phi$$

$$Y_{l,\sin}(\theta, \phi) = N \Theta_{l|m|}(\theta) \sin|m|\phi$$

归一化常数

$$N = \begin{cases} \pi^{-1/2}, & m \neq 0 \\ (2\pi)^{-1/2}, & m = 0 \end{cases}$$

$m=0$ 时, $Y_{l,\cos} = Y_{l,0}$

$$m \neq 0 \text{ 时, } Y_{l,\cos} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} + Y_{l|m|}^*)$$

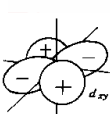
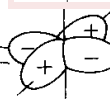
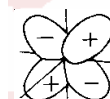
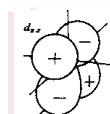
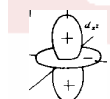
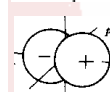
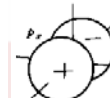
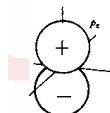
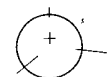
$$Y_{l,\sin} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} - Y_{l|m|}^*)$$

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件



实形式的球谐函数

l	$ m $	谱学符号	实形式的球谐函数
0	0	s	$\frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$
1	0	p_z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
	1	p_x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
	1	p_y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
2	0	$d_{3z^2-r^2}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	1	d_{xz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
	1	d_{yz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	2	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
	2	d_{xy}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则



能量相近原则的含义是：只有能量相近的两个原子轨道才能有效的组成分子轨道。

设 ϕ_A 和 ϕ_B 为不同原子的原子轨道，分子轨道 ψ 是 ϕ_A 和 ϕ_B 的线性组合：

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B$$

仿照 H_2^+ 的做法，利用线性变分法可得 C_A ， C_B 满足的方程组：

$$\begin{cases} (\alpha_A - E)C_A + (\beta - ES)C_B = 0 \\ (\beta - ES)C_A + (\alpha_B - E)C_B = 0 \end{cases}$$

为了简化讨论，设 $S = 0$ ， α_A 和 α_B 分别近似是轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 的能量，并且令：

$$\alpha_A > \alpha_B$$

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则



由此，得久期方程为：

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

解久期方程，得两个根分别为：

$$E_1 = \alpha_B - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right]$$

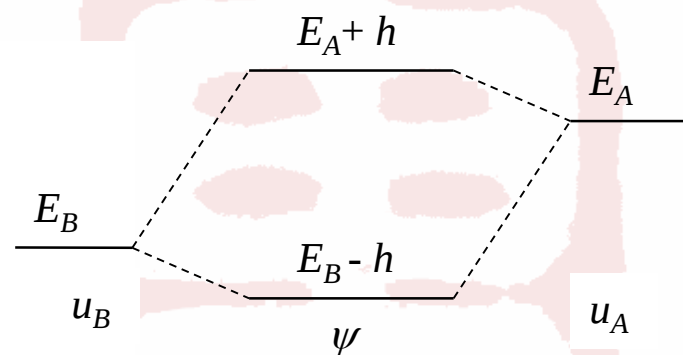
$$= \alpha_B - h$$

$$E_2 = \alpha_A + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right]$$

$$= \alpha_A + h$$

由于 $\alpha_A > \alpha_B$ ，所以 $h > 0$ ，

可见，两个能量不同的原子轨道可以形成两个分子轨道，其中成键轨道的能量低于能量较低的原子轨道能量，反键轨道的能量高于能量较高的原子轨道能量。



把 E_1 代回方程组, 得

$$\frac{C_{A1}}{C_{B1}} = \frac{-2\beta}{(\alpha_A - \alpha_B) + \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2}} < 1 \quad (\beta < 0)$$

所以 $C_{B1} > C_{A1}$

成键轨道 ψ_1 的组合系数为 C_{A1} 和 C_{B1} , 即:

$$\psi_1 = C_{A1}\phi_A + C_{B1}\phi_B$$

由于 $C_{B1} > C_{A1}$, 所以 ϕ_B 是 ψ_1 的主要成分。

如果 $\alpha_A - \alpha_B \gg -2\beta$, 则 $h \approx 0$, 且 $\frac{C_{A1}}{C_{B1}} \ll 1$

此时,

$$\psi_1 \approx C_{B1}\phi_B$$

$$E_1 = \alpha_B - h \approx \alpha_B$$

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则



同理，把 E_2 代回方程组，得：

$$\frac{C_{B2}}{C_{A2}} < 1$$

反键轨道：

$$\psi_2 = C_{A2}\phi_A + C_{B2}\phi_B$$

主要成分是 ϕ_A ，如果 $\alpha_A - \alpha_B \gg -2\beta$ ，则 $h \simeq 0$ ，且 $\frac{C_{B2}}{C_{A2}} \ll 1$

这时，

$$\psi_2 \simeq C_{A2}\phi_A$$

$$E_2 \simeq \alpha_A + h \simeq \alpha_A$$

所以如果两个原子轨道能量相差很大，这两个原子轨道就不能形成有效的分子轨道：成键轨道实际上是原来的能量较低的原子轨道，而反键轨道实际上就是原来能量较高的原子轨道。

只有能量相近的原子轨道，才能组成有效的分子轨道，其成键效应才显著，（ $h \neq 0$ ）能量越接近越好，这就是成键的能量相近原则。

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则



例如： LiH 分子：SCF-LCAO-MO 计算结果[B.J.Ransil, Rev.Mod.Phys.32, 245(1960)]。 LiH 分子的两个占据电子的分子轨道为：

$$1\sigma = 0.99658(1s)_{Li} + 0.01605(2s)_{Li} \\ - 0.00514(2p_z)_{Li} + 0.00600(1s)_H$$

$$2\sigma = 0.13097(1s)_{Li} - 0.32335(2s)_{Li} \\ - 0.23106(2p_z)_{Li} - 0.68526(1s)_H$$

可见， 1σ 轨道基本上是 Li 原子的 $1s$ 轨道（保留了原子轨道的特性）， 2σ 轨道则是 LiH 的成键分子轨道。其主要成分为： $(2s)_{Li}$ 和 $(1s)_H$ ，而 Li 原子的另外两个原子轨道 $(1s)_{Li}$ 和 $(2p_z)_{Li}$ 的贡献较小。

在条件允许的情况下, 原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 应尽可能最大限度地重叠以形成有效的分子轨道, 这就是最大重叠原则。

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha_B - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \\ &= \alpha_B - h \\ E_2 &= \alpha_A + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B) \right] \\ &= \alpha_A + h \end{aligned}$$

由 E_1 和 E_2 的表达式可见, ϕ_A 和 ϕ_B 所形成的成键轨道的能量 E_1 与 $-\beta$ 有关, $-\beta$ 越大, E_1 越低, 成键效应越显著。

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—最大重叠原则



在 H_2^+ 的讨论中,

$$-\beta = -E_{1s}S - \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R \right) e^{-R}$$

第二项可以略去, 得:

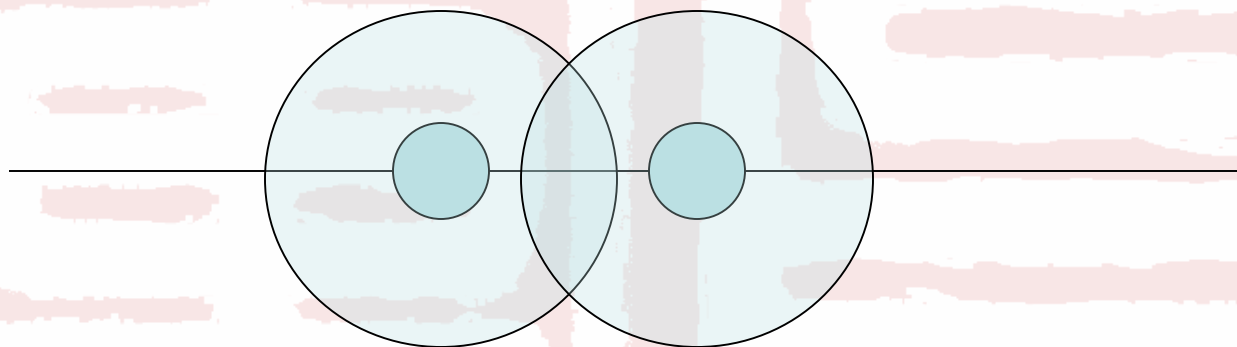
$$-\beta \approx -E_{1s}S = 0.5S$$

即 $-\beta$ 与 S 成正比。

当两个原子轨道重叠最大时, $-\beta$ 最大, 成键效应最强。

例如 Li_2 分子, 其 $(1s)_{Li}$ 轨道的电子云分布比较靠近原子核, 两个 $(1s)_{Li}$ 轨道的重叠量会很小, 基本上不参与成键。

只有两个 $(2s)_{Li}$ 轨道的弥散分布才能有效重叠, 并对成键起主要作用。



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—最大重叠原则

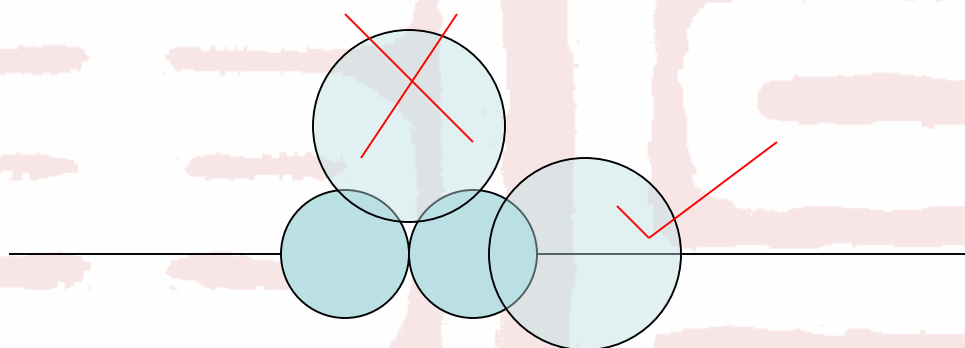


两个 $(1s)_{Li}$ 形成的分子轨道，基本上还是原来的 原子轨道，这种分子轨道称为非键轨道。

前面讨论的 LiH 的 1σ 轨道显然也是非键轨道。

两个原子轨道成键时，为了保持在核间距固定的情况下的最大重叠，两个原子轨道的成键必须发生在某些特定的方向上，由此可以解释共价键的方向性。

例如： $2p_z$ 轨道与 s 轨道的成键，在核间距固定的情况下， s 轨道只能在 z 方向上才能与 $2p_z$ 最大重叠。



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—对称性匹配原则



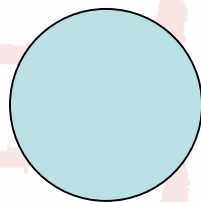
常用的对称性：（对称元素，对称操作）

对称面 σ 和反射操作 $\hat{\sigma}$ ；

对称中心 i 和反演操作 $\hat{i}$ ；

n 重转轴 C_n 和转动操作 $\hat{C}_n$ （表示沿轴逆时针转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度）。

原子轨道具有某种对称性，例如： s 轨道是球对称的，通过球心的任一平面作反射操作， s 轨道都不变，称 s 轨道对该平面反射操作是对称的；对通过球心的任意轴作旋转操作， s 轨道也不变，称 s 轨道对该轴的旋转操作是对称的。



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—对称性匹配原则



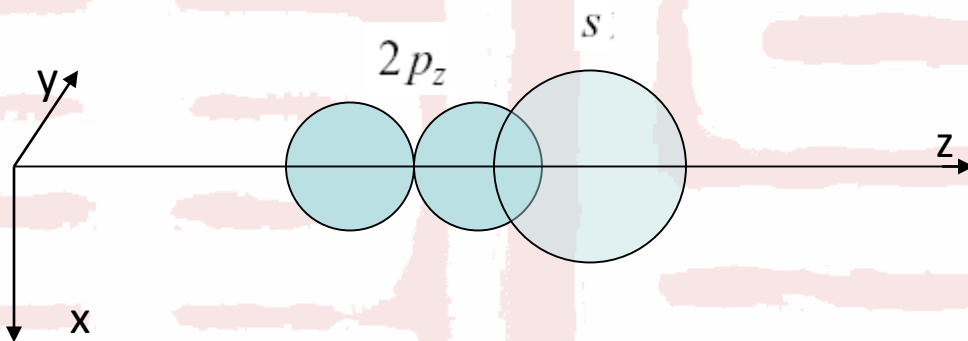
而 $2p_z$ 轨道则不同， $2p_z$ 对于绕 z 轴的旋转操作是对称的，对 X - Y 平面的反射操作， $2p_z$ 则改变符号，所以称 $2p_z$ 对 X - Y 平面的反射操作是反对称的。

对称性匹配原则的含义是：

对于通过键轴的对称元素，在相应的对称操作下，两个原子轨道的对称性一致才能形成分子轨道。

例如：

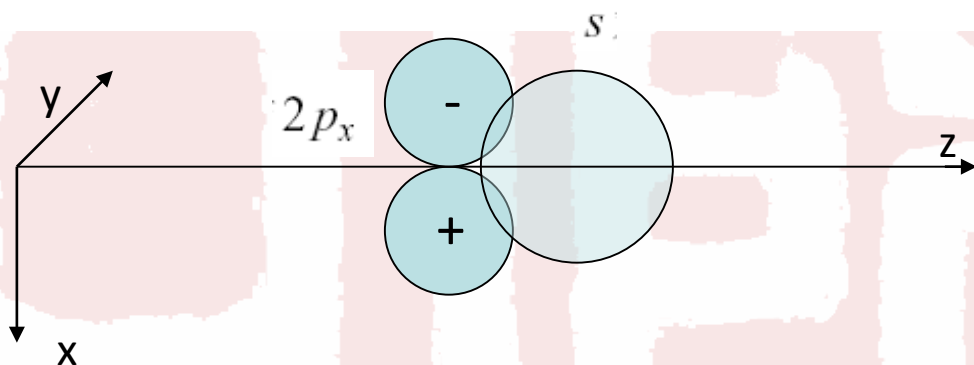
$2p_z$ 与 s 对称性是匹配的，对于通过键轴（ z 轴）的旋转操作是对称的，对 Y - Z 平面的反射也都是对称的。



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—对称性匹配原则



而 s 与 $2p_x$ 对称性不匹配, 对于Y-Z平面的反射操作, s 是对称的, 而 $2p_x$ 是反对称的。



对于这种情况。

$$\begin{aligned}\beta &= \int \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} d\mathbf{r} \\ &= \int_{v_1} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} d\mathbf{r} + \int_{v_2} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} d\mathbf{r}\end{aligned}$$

v_1, v_2 分别是图中的重叠区域的体积, 因为积分在重叠区域才不为零。

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—对称性匹配原则



如果对称性不匹配, ϕ_s 在 v_1 和 v_2 上大小, 符号都相同, 而 ϕ_{2p_z} 在 v_1, v_2 上大小相等, 方向相反, 所以:

$$\beta = 0$$

完全不能成键。

在 LiH 分子的 1σ 和 2σ 轨道中, 没有一点儿 $(2p_z)_{Li}$ 和 $(2p_y)_{Li}$ 的成分, 其原因就是这两个轨道与 $(1s)_H$ 对称性不匹配。

$$1\sigma = 0.99658(1s)_{Li} + 0.01605(2s)_{Li} \\ - 0.00514(2p_z)_{Li} + 0.00600(1s)_H$$

$$2\sigma = 0.13097(1s)_{Li} - 0.32335(2s)_{Li} \\ - 0.23106(2p_z)_{Li} - 0.68526(1s)_H$$