

## 第一讲：回顾

从量子力学产生到双原子分子体系电子结构

### 物质波的统计规律 --- M. Born 1926

对应于空间的一个状态，就有一个伴随这状态的德布罗依波的几率。若与电子对应的波函数在空间某点为零，这就意味着在这点发现电子的几率小到零。 ——波恩

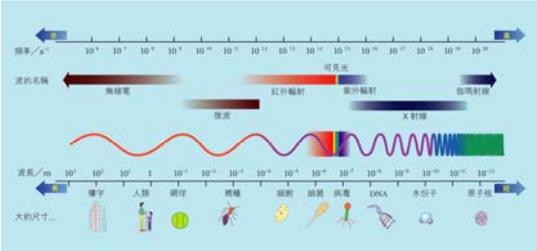


量子力学：  
波动性 可叠加性，不需要物理量在空间的分布

电子的波动性 控制 电子在不同区域出现的几率！

▶ 4

### 量子力学的产生



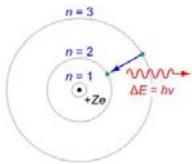
- ▶ 物质是否无限可分？
- ▶ 经典力学理论是否适用于微观粒子

▶ 2

### 旧量子论：波尔原子结构模型（1913年）

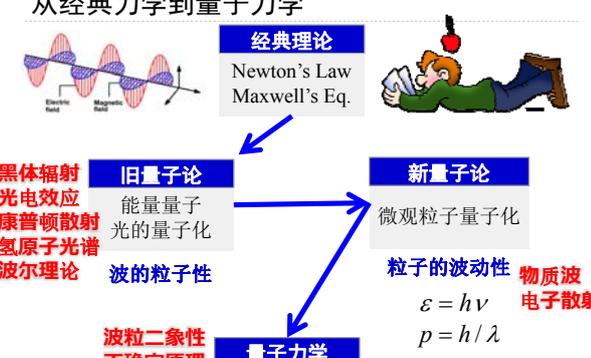
—— Bohr's Theory: Quantization Energy of H Atom (1913)  
Assumption: There are certain allowed orbits for which electron has a fixed energy. The electron loses energy only when it jumps between the allowed orbits and the atoms emits this energy as light of a given wave length.

- **定态规则**：电子运动于一组稳定的圆周轨道（定态），原子在定态中不发射也不吸收电磁辐射能。其角动量满足如下的量子化条件： $L = nh / (2\pi) = nh$
- **频率条件**：电子从一个定态轨道跃迁到另外一个轨道时，会以电磁波的形式放出（或吸收）能量  $h\nu = |E_m - E_n|$



▶ 5

### 从经典力学到量子力学



▶ 3

### 波粒二象性 束缚态电子：定态→驻波

de Broglie和Schrodinger：  
微观粒子的定态与驻波对应

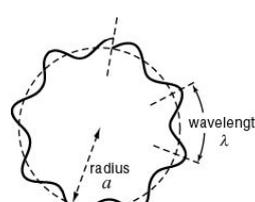
$$\lambda = 2l / n, n = 1, 2, 3...$$

氢原子的圆形电子轨道的驻波条件：  
轨道周长=波长整数倍

$$\lambda = h / p$$

$$2\pi a = n\lambda = n h / p$$

角动量

$$L = ap = n h / (2\pi) = n \hbar$$


▶ 6



### 态叠加原理

**经典波具有可叠加性**：从不同波源发出的两列波，各自独立地在空间传播，在它们相遇的区域，产生的波动是这两个波的叠加。如果两列波有相同的频率和固定的位相差，就会产生干涉。

• 态叠加原理：若  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  是体系可能的状态，则它们线性叠加所得的波函数

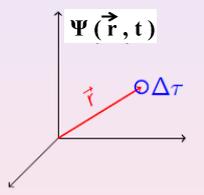
$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i$$

也是体系的一个可能状态；当体系处于  $\Psi$  态时，出现  $\psi_i$  的概率由  $c_i^2 / \sum_i c_i^2$  给出；或者说，体系部分处于  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  中。

同一个电子的不同状态可以叠加

### 波函数

1926年Born提出了波函数的统计解释，指出波函数的绝对值平方代表发现粒子的几率密度



几率波  $\Psi(\vec{r}, t)$

1. 某一时刻，某一地点，粒子出现的概率正比于该时刻、该地点波函数模的平方  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^* \Psi$
2.  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  是概率密度， $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$  为体积元  $d^3r$  发现该粒子的概率
3. 有物理意义的是  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ ，而不是  $\Psi(\vec{r}, t)$ 。

“预期”，而不是“本已有之”

### 薛定谔方程

波函数是态函数  
体系性质完全由其决定  $\Rightarrow$  问题：如何得到波函数？

#### 力学量算符 (Operator)

$$p \rightarrow -i\hbar \nabla : p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots$$

$$T \rightarrow -i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

### 波函数的性质

#### 波函数的统计解释对波函数的要求

1. 归一性： $\int_{\Omega} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = 1$   
若  $\int_{\Omega} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = C$ ，则称  $1/\sqrt{C}$  为归一化常数
2. 常数因子不定： $\psi$  与  $c\psi$  描述微粒的同一个状态
3. 相位因子不定： $\psi$  与  $e^{i\theta}\psi$  描述微粒的同一个状态
4. 品优特性：单值、有限、连续

1.  $\psi$  是单值的 时间和空间的单值函数
2.  $\psi$  是连续的  $\psi$  及其一级微商（坐标）是时间和空间的连续函数
3.  $\psi$  是有限的（平方可积）

### 单粒子含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

$$= \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

—Erwin Schrödinger, 1926

量子力学的一个基本假定，不可证明。



### 定态薛定谔方程

如果势场不显含时间  $V(\vec{r}, t) = V(\vec{r})$

- 分离变量  $\psi(r, t) = \varphi(r)f(t)$  , 代入  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$   
再两边同时除以  $\psi(r, t)$

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varphi(\mathbf{r})} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r})$$

- 左边只是时间函数, 右边只是r的函数  $\rightarrow$  共同常数E
- 求解时间部分, 可得  $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$

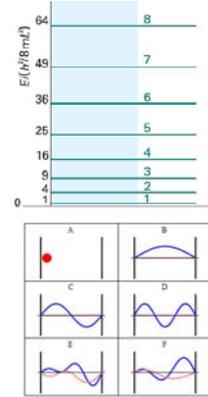
定态薛定谔方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

▶ 13

### 本征函数与本征值

$$\begin{cases} \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \\ E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \\ n = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$



▶ 16

### N粒子体系

$$E_{tot} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j)$$



$$\hat{H}\varphi(\{r_i\}) = \left[ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j) \right] \varphi(\{r_i\}) = E\varphi(\{r_i\})$$

▶ 14

### 应用: 离域键的形成

1,3 丁二烯 (C=C-C=C, 键长为 a)

- 模型1: 两个孤立双键

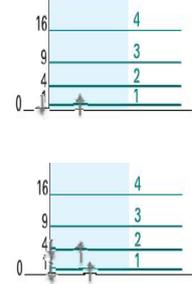
$$E_{tot} = 4E_1 = \frac{4\hbar^2}{2ma^2}$$

- 模型2: 一个离域大  $\pi$  键

$$E'_{tot} = 2(E_1 + E_2) = \frac{(1+4)\hbar^2}{4m(3a)^2} = \frac{5\hbar^2}{36ma^2}$$

$\Rightarrow E'_{tot} < E_{tot}$ , 易于形成大  $\pi$  键

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$$



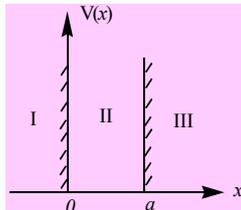
▶ 17

### 定态薛定谔方程 —— 势箱中的粒子

一维势箱中的粒子  
(无限深势阱, 束缚态)

势函数

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x \geq a, x \leq 0) \end{cases}$$



$$\text{定态薛定谔方程} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

▶ 15

### 三维势箱中的粒子

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c) \\ \infty & (\text{others}) \end{cases}$$

哈密顿量  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$

薛定谔方程  $\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$

波函数分离变量  $\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$

本征函数与本征值 
$$\begin{cases} \psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_1 \pi}{a} x \sin \frac{n_2 \pi}{b} y \sin \frac{n_3 \pi}{c} z \\ E_{n_1, n_2, n_3} = \left( \frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}, n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots \end{cases}$$

▶ 18

### 简并度

$$a=b=c$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

$$\psi_{112}, \psi_{121}, \psi_{211} \rightarrow E = 6 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

能量是三重简并

111 → 12121 1112 → 221212122 → 311131113 → ...

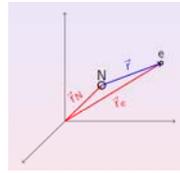
#### 简并

体系的某一个能量值，对应着若干个不同的波函数

简并的出现与体系的对称性有关  
高对称性的体系往往出现能级简并

▶ 19

### 单电子体系 -- 氢与类氢原子体系



#### 哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$r = |\vec{r}_e - \vec{r}_N|$$

中心力场  $V(r)$

#### 定态问题

波函数  $\psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{R}_e)$

$$\frac{m_e}{M} < \frac{1}{1836}$$

Born-Oppenheimer近似 (BO, 绝热近似)

考虑电子运动时，视核近似不动

▶ 22

### 算符

#### 定义

$$\hat{F} f_1 = f_2$$

算符即运算规则。它作用在一个函数  $f_1$  上即是对  $f_1$  进行某种运算，得到另一个函数  $f_2$

#### 厄米算符

对任意品优波函数，算符满足  $\int \psi_1^* (\hat{F} \psi_2) d\tau = \int (\hat{F} \psi_1)^* \psi_2 d\tau$   
则  $\hat{F}$  是厄米算符

#### 角动量算符

量子算符定义：

$$\hat{L}_z, \hat{L}_z \text{ 有共同的本征函数系 } L_z = m\hbar, m = 0, \pm 1, \dots, \pm l (|m| \leq l)$$

▶ 20

#### 三个量子数

$n$  — 主量子数，壳层 K, L, M, N  
 $l$  — 角量子数，支壳层 s, p, d, f, g

(0, 1, 2, 3, 4)

$m$  — 磁量子数，磁场中分裂 (Zeeman效应)  
( $m$ 不同,  $l$  相同的状态, 在磁场中有不同的能量)

#### 能级简并度:

$$E_n \propto -\frac{1}{n^2} \quad g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2 \quad (\text{未考虑电子自旋})$$

#### 波函数

$$\psi_{nlm} \propto R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \equiv |n \ell m\rangle$$

$$R_{nl}(r) = e^{-2/mr} \sum_{j=0}^{n-l} b_{j,l}$$

除 0 及  $\infty$  外, 有  $n-l-1$  个径向节点,  $R_{nl}(r) = 0$

▶ 23

### 量子力学基础 —— 小结

量子论的实验基础、德布罗意-爱因斯坦关系、测不准关系

波函数 (波函数的统计解释、标准条件、自由电子的波函数)

算符 (乘法和对易、本征方程、常见的力学量算符 (坐标、动量、角动量、能量等))

线性算符、厄密算符的定义和性质

Schrodinger方程 (定态、含时)

势箱中粒子的定态解 (能量、波函数)

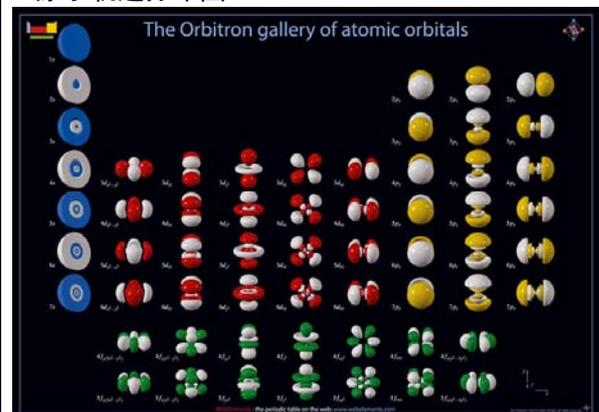
波函数按力学量本征函数系展开, 力学量的可测值和几率、平均值

对易力学量 (共同本征函数系、测不准关系)

轨道角动量 (定义、对易关系、本征方程及其解)

▶ 21

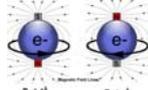
### 原子轨道分布图



## 自旋

- 1925年, Uhlenbeck与Goudsmit提出电子具有一个 **intrinsic (built-in)** 角动量

如果我们将电子看成一个球: ---Spin



“Spin”不是一个经典效果, 旋转模型并不是真实的物理现象

**自旋是所有粒子的基本内禀属性之一**

**电子是费米子, 自旋量子数是1/2**

$(\hat{S}^2, \hat{S}_z)$  具有共同的本征函数, 其本征值:

$$\hat{S}^2 \quad s(s+1)\hbar^2, \quad s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

$$\hat{S}_z \quad m\hbar, \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$$

▶ 25

## 近似方法

- 类氢原子模型 - 零级近似 (完全忽略电子间作用)
- 单电子近似 (轨道近似)
- 经验屏蔽常数法 (Slater轨道)
- 自洽场(SCF)方法

### 两电子体系为例

自旋相同, 电子1处于 $(\psi, \alpha)$ , 电子2处于 $(\psi, \alpha)$

$$\text{总波函数为: } \psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\alpha}(2) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (1) \pm (2) [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\alpha}(2) - \psi_{\alpha}(2)\psi_{\alpha}(1)]]$$

$$\text{相互作用: } \hat{H}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \int \psi_{\alpha}^*(r_1)\psi_{\beta}(r_1)\psi_{\beta}(r_2)\psi_{\alpha}(r_2) \frac{e^2}{|r_1-r_2|} \psi_{\alpha}(r_1)\psi_{\beta}(r_2) dr_1 dr_2$$

$$\hat{H}_{int} = \int \int \psi_{\alpha}^*(r_1)\psi_{\beta}(r_1)\psi_{\beta}(r_2)\psi_{\alpha}(r_2) \frac{e^2}{|r_1-r_2|} \psi_{\alpha}(r_1)\psi_{\beta}(r_2) dr_1 dr_2$$

$J_{\alpha\beta}$  称为库仑作用  $K_{\alpha\beta}$  称为交换作用

$$\langle \hat{H}_{int} \rangle_{\pm} = \int \int \psi_{\alpha}^*(r_1)\psi_{\beta}(r_1)\psi_{\beta}(r_2)\psi_{\alpha}(r_2) \frac{e^2}{|r_1-r_2|} \psi_{\alpha}(r_1)\psi_{\beta}(r_2) dr_1 dr_2$$

▶ 28

## 全同粒子

### 经典世界



确定的轨迹  
全同粒子可区分

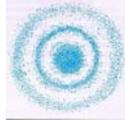
电子总波函数必须是交换反对称

Slater行列式

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q_1, q_2, \dots, q_N} (-1)^q \psi_{q_1}(1)\psi_{q_2}(2)\dots\psi_{q_N}(N)$$

▶ 26

### 量子世界



不确定原理  
全同粒子不可区分

## 变分原理

设  $\Phi_0$  为任何一个满足体系边界条件的近似基态波函数, 则近似基态能量 (能量期待值):

$$W_0 = \frac{\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 d\tau}{\int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau} \geq E_0 \quad \hat{H} \text{ 体系的Hamilton算符}$$

$E_0$  真正的基态能量 (Hamilton算符的最低的能量本征值)

用任何近似基态波函数所计算的能量期待值总是大于真正的基态能量。

设  $\Phi_0 = \Phi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$

为试探波函数 (变分波函数), 其中  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  是可调参数

则由变分波函数计算出来的能量期待值也有这些可调参数

$$W_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}$$

按变分原理, 寻找真正基态的是使  $W_0$  极小值, 即应满足

$$\frac{\partial W_0}{\partial \alpha_i} (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = 0 \quad i = 0, \dots, n$$

由此方程组解出最佳参数数值, 得到在给定的形式之下, 最好基态能量近似值和近似的基态波函数。

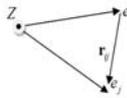
▶ 29

## 多电子原子与变分法

- 核和电子被视为点粒子。
- 仅仅考虑核与电子、电子与电子之间的静电 (库仑) 相互作用, 忽略磁相互作用或其它相对论效应。
- 假定核不动。(Born-Oppenheimer Approximation, 1927)

Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$



$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$$

▶ 27

## 单原子体系 —— 小结

氢原子和类氢离子的能级和波函数、量子数的物理意义、波函数的图形表示

B-O近似、单电子近似、中心力场近似的基本思想

变分原理、简单多电子原子的变分法处理

电子自旋 (自旋量子数、自旋磁矩)、全同性原理

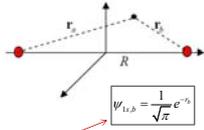
多电子波函数的构成、行列式波函数

▶ 30

## 双原子体系与线性变分法

氢分子离子  $H_2^+$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{1}{R}$$



• LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals

• 很靠近  $a$  核,  $\psi$  近似为  $\psi_{1s,a}$ ; 很靠近  $b$  核,  $\psi$  近似为  $\psi_{1s,b}$

• 中间区域, 近似为两者线性叠加:  $\psi = c_1\psi_{1s,a} + c_2\psi_{1s,b}$

• 问题: 如何确定系数  $c_1$  和  $c_2$ ?  $\rightarrow$  线性变分法

视  $\psi_{LCAO}$  为尝试变分函数,  $c_1$  和  $c_2$  等为变分参数

$$\rightarrow E(\{c_i\}) = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \rightarrow \text{求解 } \{c_i\} \text{ 的线性方程组}$$

$$\text{变分条件 } (\partial E / \partial c_i) = 0 (\forall i)$$

▶ 31

## 线性变分法

### 5)、久期方程

$$\text{久期方程组: } \sum_j (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad i=1, \dots, n$$

将久期方程组写为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & \dots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & \dots & H_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = 0$$

是一个关于  $n$  个未知数的线性方程组, 根据线性代数的知识, 有非零解的必要条件是系数行列式为零, 于是有解条件为:

$$\det|\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S}| = 0 \quad \text{决定体系的能量}$$

系数方程组

$$\sum_i (H_{ik} - \epsilon S_{ik}) c_i = 0$$

久期方程

$$|\mathbf{H}_{(nk)} - \epsilon \mathbf{S}_{(nk)}| = 0$$

▶ 34

## 线性变分法

### 1). 变分原理:

$$\frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

变分法:  $\Phi_0 = \Phi_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$   $\alpha_i$  为位置参数

$$W_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad \frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_0(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = 0 \quad i=0, \dots, m$$

### 2). 线性变分函数

考虑一组满足边界条件的已知函数(基函数), 它们线性无关且归一化:  $\{\phi_1 \dots \phi_n\}$

尝试变分函数选为这组已知函数的线性组合:  $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \phi_j$

变分参数为组合系数:  $\{c_j | j=1, \dots, n\}$  这种变分法称为线性变分法。

▶ 32

## 线性变分法

$$\det|\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S}| = 0$$

由于系数矩阵厄米对称, 一定有  $n$  个实根, 我们把这  $n$  个根作为体系的  $n$  个最低的能量近似值(能量的上限):

$$\epsilon = \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \dots \leq \epsilon_{n-1}$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$E_0 \quad E_1 \quad E_2 \quad E_{n-1}$$

对于每一个能级, 可代回久期方程组, 求出组合系数:  $\psi = \sum_{j=1}^n c_j \phi_j$

$$\epsilon_0 \rightarrow \{c_{0j}\} \rightarrow \psi_0 = \sum_j c_{0j} \phi_j \quad \text{近似的基态波函数}$$

$$\epsilon_1 \rightarrow \{c_{1j}\} \rightarrow \psi_1 = \sum_j c_{1j} \phi_j \quad \text{近似的第一激发态波函数}$$

▶ 35

## 线性变分法

### 3)、能量表达式

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \rightarrow E = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \phi_i^* \phi_j d\tau}$$

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \quad \text{重迭积分}$$

▶ 33

## 线性变分法

### 6)、求解思路

(i) 首先由问题的体系边界条件选择一组已知函数, 由体系哈密顿可计算积分(称矩阵元)

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

(ii) 解久期方程:

$$\det|\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S}| = 0$$

得  $n$  个能量近似值:  $\epsilon = \epsilon_1, \dots, \epsilon_n$

(iii) 每个  $\epsilon_k$  解得组合系数, 即得近似波函数:

$$\epsilon_k \leftrightarrow \{c_{kj} | j=1, \dots, n\} \quad (\mathbf{H} - \epsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = 0$$

$$\psi_k = \sum_j c_{kj} \phi_j$$

▶ 36

## 分子体系理论要点

### 1) 分子S方程

分子的薛定谔方程:

$$\hat{H}\Phi = \varepsilon\Phi$$

分子体系的波函数

$$\Phi = \Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})$$

分子体系的 Hamiltonian 算符

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{NN}$$

对于含N个电子, M个核的分子体系:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

$M_a$ : 核的质量 (原子单位).  $Z_a$ : 核电荷数.

### 2) Born-Oppenheimer近似

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\}) = \varepsilon\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})$$

核的质量比电子质量大得多,

核的运动比电子运动慢得多;

核的运动与电子运动可以分开处理

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\}) = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})\Psi_N(\{\vec{R}_a\})$$

处理电子运动时, 认为核是固定不动的  
处理核运动时, 认为电子的快速运动建立一个平均化了的负电荷分布, 核在这样一个负电荷势场中运动

▶ 37

## 分子体系理论要点

### 4) LCAO-MO近似

分子轨道取为某些合理的原子轨道的线性组合:

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} \phi_{\nu}$$

$\{\phi_{\nu}\}$  为原子轨道 (实际上只能是近似的原子轨道)。

(注意: 原子轨道间不一定相互正交)。

组合系数  $\{c_{i\nu}\}$  由变分法或其他方法确定。

例:  $H_2^+$

$$\psi = c_1 \phi_a(1s) + c_2 \phi_b(1s) + c_3 \phi_a(2s) + c_4 \phi_b(2s) + \dots$$

▶ 40

## 分子体系理论要点

### Continuing...

从而将电子运动和核运动分离:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en})\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = (\varepsilon - E_{el})\Psi_N$$

(1) 电子运动方程:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

电子波函数是电子坐标的函数, 同时参数地依赖于核坐标的变化:  $\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_a\})$

电子能量参数地依赖于核坐标的变化:  $E_{el}(\{\vec{R}_a\})$

量子化学的核心问题就是求解如上电子运动方程!

(2) 核运动方程:

$$\hat{H}_N\Psi_N = \varepsilon\Psi_N$$

电子能随核坐标的变化加上核-核排斥构成核运动的势场。  $U(\{\vec{R}_a\})$  称为势能面。

•  $\Phi$ -0近似是一个非常近似的近似, 引起的误差非常小, 与为解决多电子问题必须采用的其他近似相比, 其误差通常可以忽略不计。  
• 若电子运动与核运动的相互作用 (电子-核耦合) 必须考虑, 则核动能算符展开式中的后两项不能完全忽略, 一般可作为微扰处理。

•  $\Phi$ -0近似在文献中也被称为绝热近似 (adiabatic approximation)。

▶ 38

## 分子体系理论要点

MO法的基本近似:

- 1、非相对论近似
- 2、B-O近似
- 3、轨道近似 (单电子近似)
- 4、LCAO-MO近似

▶ 41

## 分子体系理论要点

### 3) 轨道近似

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

**轨道近似:** 忽略电子之间的瞬时运动关联, 每个电子视为在核与其它电子的平均势场中运动。每个电子的状态用一个单电子波函数 (分子轨道) 描述。

• 单电子波函数 (分子轨道) 通过求解单电子S-方程得到:  $\hat{h}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$

其中:  $\{\psi_i\}$  为分子轨道 (MO);  $\{\varepsilon_i\}$  为轨道能。

• 总电子波函数表示为MO的反对称化乘积, Slater行列式:

$$\Psi(1, \dots, N) = |\psi_1 \dots \psi_N| \quad \text{总电子能: } E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$$

等效单电子势  $\hat{v}_{eff}(1)$  有两种处理方法:

(1) “单电子理论”处理方法: 电子间总库仑作用能被平均分配给每个电子,  $\hat{H}_{el} = \sum_{a=1}^N \hat{h}^{eff}(a)$

(2) “双电子理论”处理方法: 某个电子, 例如电子1的等效单电子势

$$\hat{v}_{eff}(1) = \left\langle \sum_{i=2}^N \frac{1}{r_{1i}} \right\rangle$$

通过将其他电子对电子1的作用平均化得到:

▶ 39

## 分子成键原则

### 1) 异核双原子分子 (AB) 成键

(i) LCAO-MO

假定两原子各提供一个AO形成MO:  $\phi_a$  — 原子A的AO (归一化)  
 $\phi_b$  — 原子B的AO (归一化)

$$\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

假设:  $S \equiv \langle \phi_a | \phi_b \rangle = \langle \phi_b | \phi_a \rangle = 0 \quad \alpha_a > \alpha_b$

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \varepsilon^2 - (\alpha_a + \alpha_b)\varepsilon + (\alpha_a\alpha_b - \beta^2) = 0$$

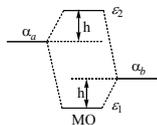
▶ 42

## 分子成键原则

### 1) 异核双原子分子 (AB) 成键

(ii) 能量

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha_b - h \\ \varepsilon_2 &= \alpha_a + h \\ h &= \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right] \\ (0 \leq h \leq |\beta|) \end{aligned}$$



成键分子轨道 (MO) 比能量较低的原子轨道 (AO) 降低了  $h$ , 而反键分子轨道比能量较高的原子轨道升高了  $h$ 。

$h$  越大, 形成的成键MO越稳定。  $h \rightarrow 0$  时, 表明这两个原子轨道不能有效地组合为分子轨道。——能量匹配原则

▶ 43

## 分子成键原则

### 2) MO成键三原则

$$h = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

(i) 能量匹配原则

考虑  $h$  的数值随原子轨道的能量差的变化。

$$\frac{\partial h}{\partial (\alpha_a - \alpha_b)} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} - 1 \right] < 0$$

说明在  $\beta$  一定的情况下,  $h$  随  $(\alpha_a - \alpha_b)$  的增大单调递减。

因此AO能量差越大, 则它们形成MO后的能量改变越小。

如果两个AO能量差非常大, 则MO  $\rightarrow$  AO。

▶ 46

## 分子成键原则

### 1) 异核双原子分子 (AB) 成键

(iii) 波函数

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha_b - h \quad \text{代入} \quad \begin{pmatrix} \alpha_a - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \frac{c_1'}{c_2'} &= \frac{h}{(-\beta)} \quad \text{成键分子轨道: } \psi_1 = c_1' \varphi_a + c_2' \varphi_b \\ 0 \leq \frac{c_1'}{c_2'} &\leq 1 \quad \text{成键分子轨道中, 原子轨道同位相组合, 无新节点, 能量较低的原子轨道的成分大} \\ \varepsilon_2 &= \alpha_a + h \quad \frac{c_1''}{c_2''} = \frac{(+\beta)}{h} \quad \psi_2 = c_1'' \varphi_a + c_2'' \varphi_b \\ \frac{c_1''}{c_2''} \leq 0, \quad \left| \frac{c_1''}{c_2''} \right| &\geq 1 \quad \text{反键分子轨道中, 原子轨道反位相组合, 有新节点, 能量较高的原子轨道的成分大} \end{aligned}$$

▶ 44

## 分子成键原则

### 2) MO成键三原则

(ii) 最大重叠原理

$$h = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

易见在  $(\alpha_a - \alpha_b)$  一定的情况下,  $h$  随  $|\beta|$  的增大单调递增。

$$\text{当 } \alpha_a - \alpha_b \text{ 很小时: } h \sim \frac{1}{2} |2\beta| = |\beta|$$

$$\text{经验表明, 在正常的核间距下 } |\beta| = \left| \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle \propto \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S$$

**内层电子不成键:** 从AO径向分布来看, 内层AO之间S小, 成键效应弱

**价层电子成键:** 价层AO之间S大, 成键效应强

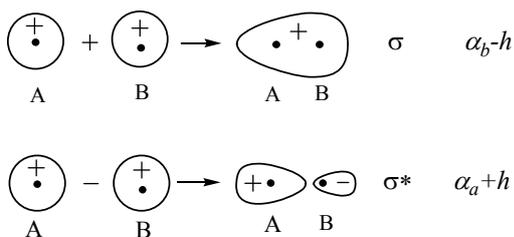
**成键方向性:** 两个原子轨道成键时, 应在重叠最大的方向成键  
共价化合物往往具有特定的空间构型

▶ 47

## 分子成键原则

### 1) 异核双原子分子 (AB) 成键

(iii) 波函数



▶ 45

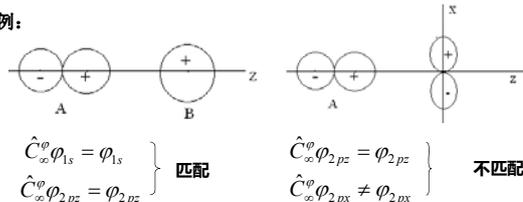
## 分子成键原则

### 2) MO成键三原则

(iii) 对称性匹配原则

在分子的对称操作下, 如果两个原子轨道(AO)具有相同的变换性质(同时对称或者同时反对称), 则两个AO对称性一致(对称性匹配)。

例:



▶ 48

## 分子成键原则

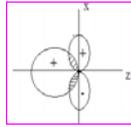
### 2) MO成键三原则

(iii) 对称性匹配原则

直观判断: 
$$\beta = \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle$$
  

$$= \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle_{r_1} + \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle_{r_2}$$
  

$$= 0$$



群论分析:  $\varphi_{2s}$  属  $C_{\infty v}$  点群的  $\Sigma^+$  不可约表示  
 $\varphi_{2p_z}$  属  $C_{\infty v}$  点群的  $\Pi$  不可约表示  
 $\hat{H}$  属  $C_{\infty v}$  点群的  $\Sigma^+$  不可约表示

则由非零矩阵元判断定理可严格得出: 
$$\beta = \langle \varphi_{2s} | \hat{H} | \varphi_{2p_z} \rangle = 0$$

∴ 只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

▶ 49

## 双原子分子MO的分类与命名

### 2) MO的分类

角动量分量是一个守恒量, 分离变量处理: 
$$\psi(r, \theta, \varphi) = A(r, \theta) e^{im\varphi}$$

将它代入方程, 可以得到一个关于  $A(r, \theta)$  的偏微分方程, 这个方程 (连同边界条件) 决定  $e$  取值。易见这个方程将包含  $|m|^2$ 。

MO能级:  $\epsilon \sim m^2 (|m|)$

结论: 双原子分子MO可按  $|m|$  分类。定义量子数  $\lambda = |m| = 0, 1, 2, 3 \dots$

$\lambda$	0	1	2	3	
MO符号	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$	
简并度	1	2	2	2	

▶ 52

## 双原子分子MO的分类与命名

### 1) 复习: 原子AO的分类与命名

单电子近似 → 等效的单电子薛定谔方程 → 原子轨道

$l$	0	1	2	3	...
AO符号	$s$	$p$	$d$	$f$	...
角向节面	0	1	2	3	...
简并度	1	3	5	7	...

▶ 50

## 双原子分子MO的分类与命名

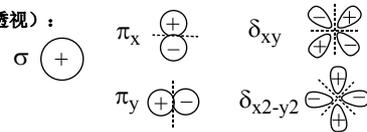
### 3) MO的波函数

$$\psi(r, \theta, \varphi) = A(r, \theta) e^{im\varphi}$$

轴向波函数:

$\lambda$	0	1	2
$e^{im\varphi}$	$e^0$	$e^{i\varphi}, e^{-i\varphi}$	$e^{i2\varphi}, e^{-i2\varphi}$
$\sin\lambda\varphi/\cos\lambda\varphi$	1	$\sin\varphi, \cos\varphi$	$\sin 2\varphi, \cos 2\varphi$
轴向节面	0	1	2

MO图形 (沿键轴透视):

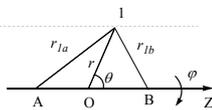


▶ 53

## 双原子分子MO的分类与命名

### 2) MO的分类

$$\psi_i = \psi_i(r, \theta, \varphi)$$



$$\hat{H}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_a}{r_{1a}} - \frac{Z_b}{r_{1b}} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \bar{V}_{eff}(r, \theta, \varphi)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Rightarrow \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hat{L}_z^2}{r^2 \hbar^2 \sin^2 \theta} \Rightarrow [\nabla^2, \hat{L}_z] = 0$$

$$\hat{L}_z \text{ 只涉及对 } \varphi \text{ 的运算, } \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

$$\hat{L}^2 \text{ 涉及对 } \theta, \varphi \text{ 的运算, } \Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}^2] \neq 0$$

▶ 51

## 双原子分子MO的分类与命名

### 4) 说明

(1) 双原子分子的分子轨道按量子数  $\lambda$  分类与按  $C_{\infty v}$  点群的不可约表示分类是一致的。

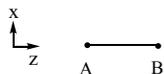
(2) 同核双原子分子需进一步考虑中心反演对称性:

$$\hat{i} \psi(1) = \begin{cases} \psi(1) & \sigma_g, \pi_g, \dots \text{ 偶宇称} \\ -\psi(1) & \sigma_u, \pi_u, \dots \text{ 奇宇称} \end{cases}$$

▶ 54

### 双原子分子轨道相互作用与成键

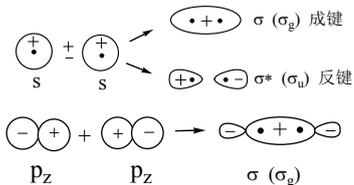
取双原子分子的键轴为Z轴,



#### 1) $\sigma$ 型分子轨道

$$A: s, p_z, d_{z^2} \leftrightarrow B: s, p_z, d_{z^2}$$

例:



► 55

### 双原子体系 —— 小结

线性变分法的基本思想、简单体系的线性变分处理

分子轨道理论 (MO) 的四个基本近似、成键三原则

简单同核、异核双原子分子的电子组态、键级 (解离能、键长)

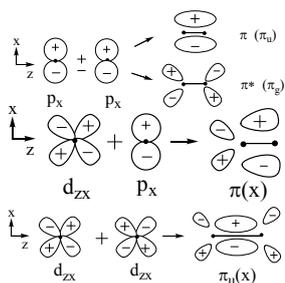
电子光谱项

► 58

### 双原子分子轨道相互作用与成键

#### 2) $\pi$ 型分子轨道

$$p_x, d_{zx} \leftrightarrow p_x, d_{zx} \quad p_y, d_{yz} \leftrightarrow p_y, d_{yz}$$



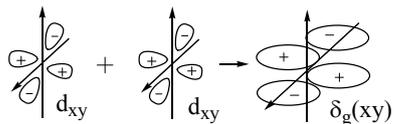
► 56

### 双原子分子轨道相互作用与成键

#### 2) $\delta$ 型分子轨道

$$d_{xy} \leftrightarrow d_{xy}, \quad d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$$

例:



这类轨道对形成金属-金属键非常重要。

► 57