

来求出(见书末补充书目中的 6—10)。

方程(5.72)为相互作用能 ΔE 提供了一个表示式, ΔE 是用波函数 $1s_A(1)1s_B(2)$ 所描述的分子与分离原子之间在能量上的差别。如果计算核间距 R 的不同值的相互作用能, 我们将得到如图 5.17 的连续曲线所表示的结果。正如我们从图中所见到的, 当 R 很小时, ΔE 趋向正无穷大; 当 R 很大时, ΔE 趋向于零。

升。相对于分离原子, 出现在 $R = 0.93 \text{ \AA}$ 处的极小值等于 -12.0 千卡·摩尔 $^{-1}$ 。在图中还表示出了由虚线所代表的氢分子的实验的 ΔE 。在距离 $R = 0.742 \text{ \AA}$ 时, 有一极小值, 这个极小值与计算值差不太多。但是极小值的深度等于 109.5 千卡·摩尔 $^{-1}$, 比从方程(5.72)获得的值大很多。波函数 $1s_A(1)1s_B(2)$ 只能产生分离能的大约 10% 的事实表明, 它不能提供对氢分子的适当描述。

方程 (5.72) 所给出的 ΔE 等价于两个点核 A 和 B 与两个 $[1s_A(1)]^2$ 和 $[1s_B(2)]^2$ 形式的电荷贡献的经典静电能。这种表示意味着什么呢? 正如波函数 $1s_A(1)1s_B(2)$ 所意味着的, 就是我们知道电子 1 是关于原子 A 上的, 而电子 2 是关于原子 B 上的。然而, 正如在 4.2 节中我们说过的, 还没有一种能标记电子以便于从中区别它们的方法。因而, $1s_A(1)1s_B(2)$ 形式的波函数就意味着我们熟悉的这种形式并不是我们实际可以测得的。这也是一个在计算中能时铸成错误的根源, 这个难点的解决与对 He 原子的描述是一致的: 我们必须用考虑到电子的不可区分

$$\phi_{\pm}(1, 2) = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s_A(1)1s_B(2) \pm 1s_B(1)1s_A(2)] \quad (5.73)$$

如果我们现在交换电子的标记 1 和 2, 函数 ϕ_+ 不变, 而函数 ϕ_- 改变符号.

$$\phi_+(2, 1) = \phi_+(1, 2) \quad \phi_-(2, 1) = -\phi_-(1, 2) \quad (5.74)$$

在任何情况下, 双电子密度 ϕ_{\pm}^2 都与指定电子的标记无关, 因为

$$[\phi_{\pm}(2, 1)]^2 = [\phi_{\pm}(1, 2)]^2 \quad (5.75)$$

于是, 方程(5.73)的波函数并不象方程(5.63), 确实不包含两个电子之间是可以区分的意思. 在方程(5.73)中, 因子 $2^{-1/2}$ 使波函数近似归一化; 即

$$\int \phi_{\pm}(1, 2)^2 dv_1 dv_2 \simeq 1 \quad (5.76)$$

有人通过前一节所用的方法从 ϕ_{\pm} 计算相互作用能 ΔE . 结果为 (见习题 5.24)

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm} = & \int [1s_A(1)]^2 V_I [1s_B(2)]^2 dv_1 dv_2 \\ & \pm \int 1s_A(1)1s_B(1)V_I 1s_A(2)1s_B(2)dv_1 dv_2 \quad (5.77) \end{aligned}$$

这里 +、- 符号分别对应于波函数 ϕ_+ 和 ϕ_- . 第一个积分通常称为库仑积分, 并以符号 Q 表示. 库仑积分代表电荷云 $[1s_A(1)]^2$ 与 $[1s_B(2)]^2$ 、电荷云 $[1s_A(1)]^2$ 与核 B 、电荷云 $[1s_B(2)]^2$ 与核 A 、以及核与核之间的经典的库仑相互作用. 因此, Q 就是以前对波函数 $1s_A(1)1s_B(2)$ 所得到的相互作用能. (与激发的 He 原子库仑积分 Q 比较, 4.3 节.) 由于在通常的意义上 $1s_A(1)1s_B(1)$ 不是电子密度, 第二个积分不能被描述为两个电荷云的经典相互作用. 因为它作为两个原子间交换电子的结果出现 (例如, 一个函数具有靠近核 A 的电子 1 与靠近核 B 的电子 2, 而另一个函数具有靠近核 B 的电子 1 与靠近核 A 的电子 2), 这个积分称为交换积分; 通常给定其符号为 J . (与原子的交换积分 K 比较, 4.3 节.) H_2 分子的相互作用能称为分子

$$\Delta E_{\pm} = Q \pm J \quad (5.78)$$

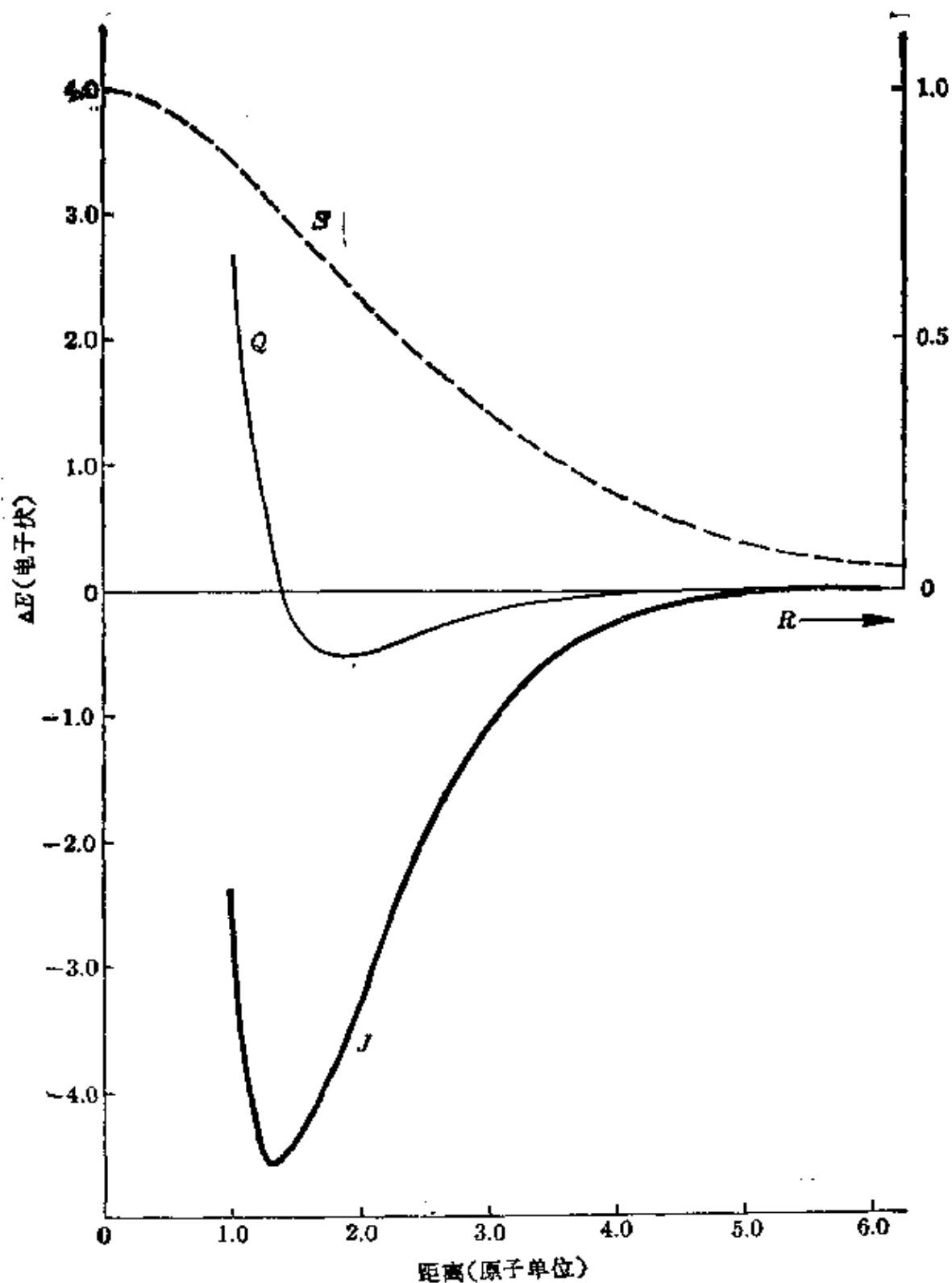


图 5.18 H_2 分子的库仑积分 (Q)、交换积分 (J) 与重叠积分 (S)。

其中 ΔE_{\pm} 、 Q 和 J 都是 R 的函数。

我们已经在图 5.17 中标绘出了 Q ，并且看到在 R 很大时 Q 趋

近于零,而除了 R 值很小之外, Q 为负值。 J 的计算表明,在 R 很大时,它趋近于零,在接近 R_c 的区域为负值,并且在此区域, J 的绝对值大于 Q 数值。这意味着在方程(5.78)中产生带有+号的 ΔE 的 ϕ_+ 是低能态。当一号被用于方程(5.78)时,由于 Q 项的微弱结合被巨大的正的“ $-J$ ”项所抵消,而产生排斥势。正如从 ϕ_+ 算出的, D_c 值小于实验值,但是足够地接近于证实目前的处理已包括了对共价键贡献的主要项。结合能较大部分应归于交换积分的贡献,这个交换积分的出现是来自键中所含电子不可区分的要求。

在前面的讨论中,我们全神贯注于 Q 与 J 积分的作用,并不言而喻地假定原子轨道 $1s_A$ 与 $1s_B$ 为正交的。实际上这两个函数的乘积的积分通常标为 S

$$S = \int 1s_A(1)1s_B(1)d\tau_1 \quad (5.79)$$

类似 Q 和 J ,也是 R 的函数(图5.18)。在 $R=0$ 点, S 值为一单位,因为在那一点核 A 和 B 恰好重和,并且归一化的函数 $1s_A$ 与 $1s_B$ 是相等的。当 $R \rightarrow \infty$ 时, S 值 $\rightarrow 0$ 。因此, S 是函数 $1s_A$ 与 $1s_B$ 重叠程度的量度,并被称为重叠积分。

这一共价键的处理,首先为海特勒和伦敦对 H_2 所做出的,并为斯莱特和鲍林(Pauling)基于分布在两个原子之间的两个电子的成键波函数扩展于更复杂的分子而进一步发展。它通常被称为价键近似。成键波函数 ϕ_+ 相应于电子自旋成对状态,而排斥波函数 ϕ_- 具有平行自旋(见 5.6.5 节与习题 5.31 与 5.34); 这也就是,成键函数是单线态,而反键函数是三重态。因为成键函数已自旋成对,所以有人通常把它描述为电子对键

通过考查相应于海特勒-伦敦波函数的总电子密度,我们能够附带地得以洞察到化学键的本质。波函数的平方 $[\phi_{\pm}(1, 2)]^2$ 给出当电子 2 在 x_2, y_2, z_2 时,电子 1 在 x_1, y_1, z_1 处每单位体积的几率。要得到与电子 2 的位置无关的电子 1 的分布函数,我们必须对电子 2 的所有可能的位置积分; 即如果我们称 $P_{\pm}(1)$ 为电子 1 的几率密度,我们将得到

$$P_{\pm}(1) = \int [\phi_{\pm}(1, 2)]^2 dv_2 \quad (5.82)$$

将方程(5.80)代入(5.82),并利用方程(5.79)及 $1s_A$ 和 $1s_B$ 是归一化的事实,我们得到

$$P_{\pm}(1) = [2(1 \pm S^2)]^{-1} [1s_A(1)^2 + 1s_B(1)^2 \pm 2S1s_A(1)1s_B(1)] \quad (5.83)$$

同样地,如果我们对电子 1 的坐标积分 $[\phi_{\pm}(1, 2)]^2$, 结果为

$$P_{\pm}(2) = [2(1 \pm S^2)]^{-1} [1s_A(2)^2 + 1s_B(2)^2 \pm 2S1s_A(2)1s_B(2)] \quad (5.84)$$

比较方程(5.83)与(5.84)表明,在空间中任何一点找到电子 1 的几率与在那一点找到电子 2 的几率是相等的;换言之,即波函数 ϕ_{\pm} 严格地把两个电子看作是等价的。

在 x, y, z 点,总电荷密度是两个分开的电子密度之和乘以电子电荷 e

$$\rho_{\pm}(x, y, z) = 2eP_{\pm}(x, y, z) \quad (5.85)$$

当方程(5.83)和(5.84)被代入方程(5.85),并用 $1s$ 轨道具体的表示时,密度为

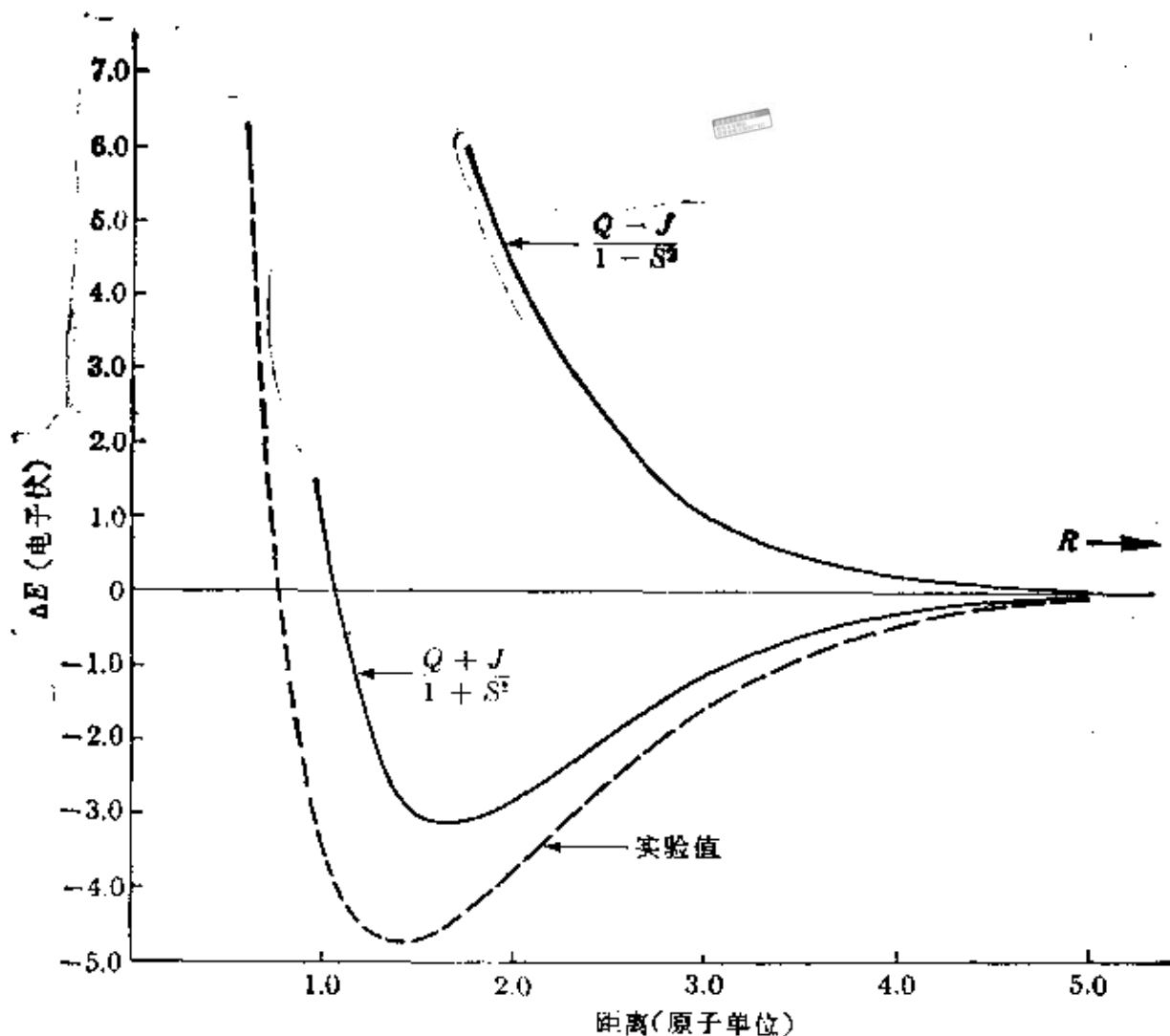


图 5.19 H_2 分子的实验的基态(虚线)和海特勒-伦敦基态及激发态(实线)的 ΔE 曲线的比较

$$\rho_{\pm}(x, y, z) = \frac{e}{\pi a_0^3(1 \pm S^2)} \left[\exp\left(-\frac{2r_A}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{2r_B}{a_0}\right) \pm 2S \exp\left(-\frac{r_A + r_B}{a_0}\right) \right] \quad (5.86)$$

这里 r_A 和 r_B 分别为从 (x, y, z) 点到核 A 与核 B 的距离。在图 5.20(a) 中, 方程(5.86)的前两项被标绘为沿着核间轴的位置函数。这些项的总和恰好是两个集中于各自的核的指数函数之和。方程(5.86)中的重叠项被标绘于图 5.20(b)。这个函数在核间为常数, 因为这里 $r_A + r_B = R$; 由核向外这个函数成指数地下降为零。总的密度表示于图 5.20(c), 它所标绘的是 a 与 b 的和还是

价键理论

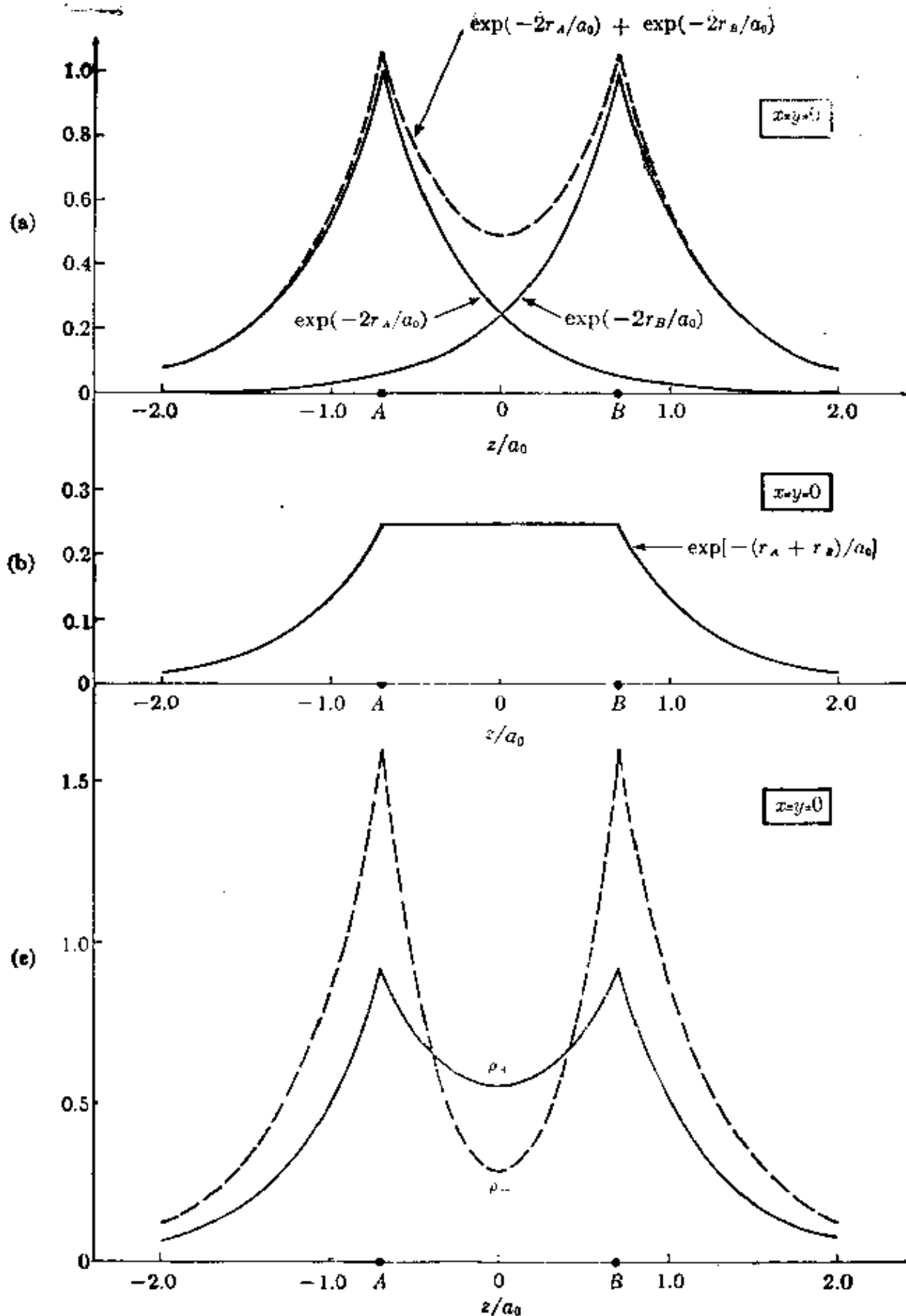


图 5.20 在简单 VB 近似中沿 H_z 轴的电子密度。(a) 方程(5.86)的前两项;(b) 方程(5.86)的重叠项;(c) 实线为 ψ_+ 的电子密度,虚线为 ψ_- 的电子密度。

摘自《原子与分子》M. Karplus, R. N. Porter 著, 科学出版社

差，取决于波函数是 ψ_+ 还是 ψ_- 。对 ψ_+ ，电子的电荷从核外区域移向两核之间的区域。两核间密度曲线闭合是原子互相接近所致，而密度较大是 S 项造成的，因此按照方程 (5.86)，密度较大为电荷的积累。

为查看电子电荷向重叠区域移动在原子对的能量上有什么效果，我们着眼于动能与作为核间距离 R 的函数的势能的平均。如果总能量及其随着 R 的变化为已知，我们就可以用维里定理 (3.9 节) 去计算平均动能 $\langle T \rangle$ 与平均势能 $\langle V \rangle$ 。氢原子的维里定理的表示已经在 3.9 节给出，将其用于包含有关核力的分子时必须加以修正。对双原子分子，维里定理为

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle - \frac{1}{2} R \frac{dE}{dR} \quad (5.87)$$

在平衡时 ($R = R_e$)，有关核的力 $-dE/dR$ 为零 (见 5.2 节)，并且等式简化为 3.9 节中给出的简单形式 $\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$ 。由于总能量是动能与势能期望值之和 ($E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$)，我们可将方程 (5.87) 改写为如下形式

$$\langle T \rangle = -\left(E + R \frac{dE}{dR}\right) \quad (5.88a)$$

$$\langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR} \quad (5.88b)$$

H_2 基态的 $\langle T \rangle$ 、 $\langle V \rangle$ 和 E 值作为 R 的函数计算出的数值，示于图 5.21 [W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965)]。在我们以前对电子电荷在重叠区域积累的描述的基础上，可以定性地理解曲线的行为。在核间距很大时 ($R \gtrsim 3.5a_0$)，在重叠区域电荷的积累具有使原子电荷云沿着核间轴伸长的作用。由于电子被限制的体积扩大，降低了与测不准原理一致的电子的平均动能。因为部分电荷云被从接近于某核的区域 (低势能区域) 移置于核间重叠区域 (相对的势能较大的区域)，在核间距很大时，电荷的移动引起平均电子势能。

价键理论

当核间距小时 ($1.0a_0 \leq R \leq 2.5a_0$), 核间电荷的积聚及核外电荷的必然减少就象有效地缩小了电子可达区域的范围, 并使之

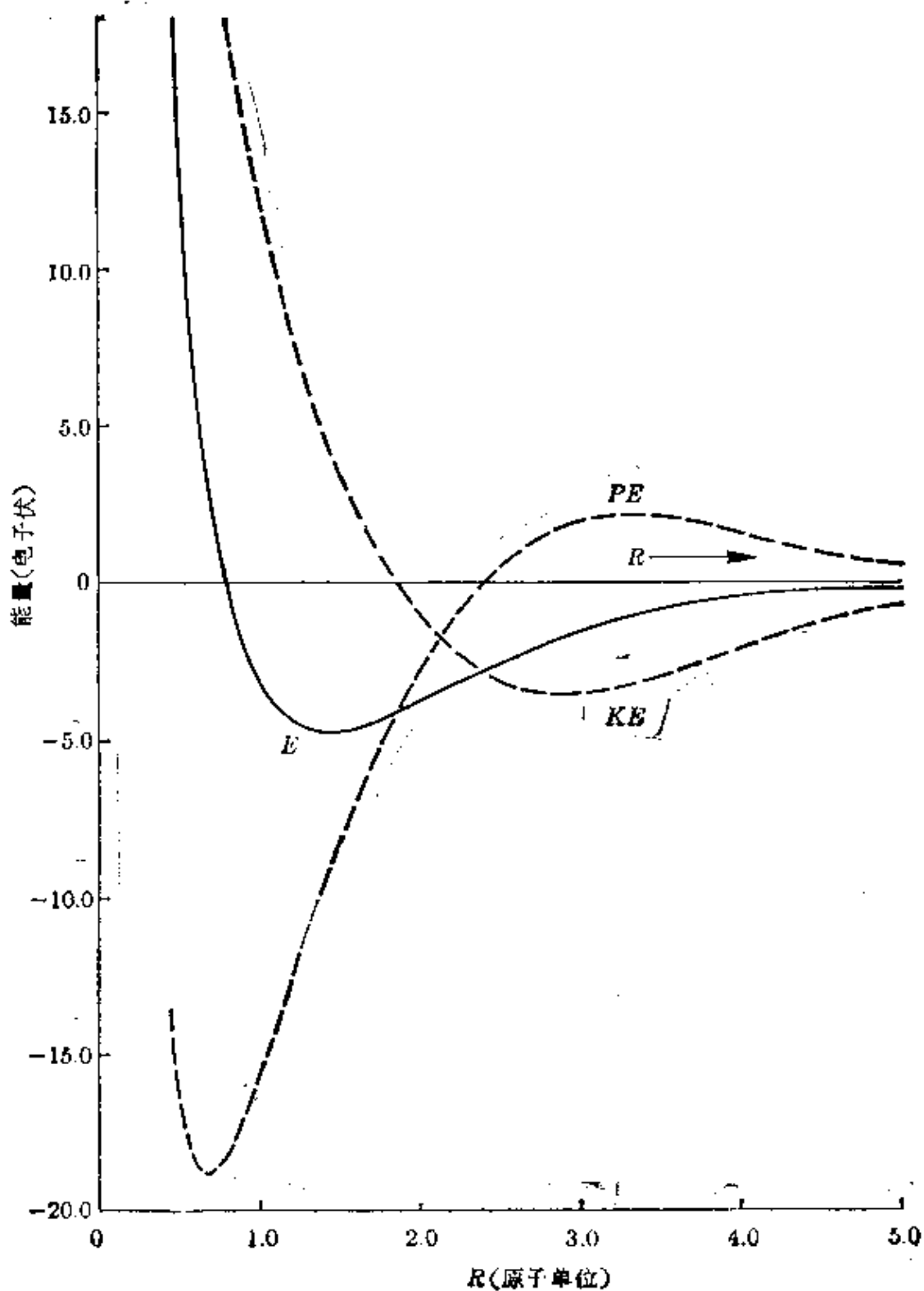


图 5.21 作为核间距函数的 H_2 的总能量、动能与势能、

低于在分离原子中的情况那样，结果形成了平均动能的增加。但是，因为核是紧靠在一起的，重叠的电子云靠近两个核，其平均电子势能被减少。在核间距很小时 ($R < 0.6a_0$)，核间彼此的排斥成为重要的，而势能急剧增加。

分子总能量由其平均动能与势能之和给出。在核间距很大时，随着 R 的减小，动能之下降稍微更急于势能之上升。因此，在核间距很大时，总能量随着 R 的减小而降低。在核间距很小时，动能与势能都随着 R 的减小而增加，所以在这一区域内总能量急剧增加。在 R 居于中间值时(对 H_2 为 $1.401a_0$)，吸引与排斥力平衡，并且总能量为最低。在这一点 ($R = R_e$)，能量相对于分离原子为 $-D_e$ ，其中 D_e 是相应于 ϕ_+ 状态的化学键的离解能。

对于 ϕ_- ，类似的论点表明核间电荷密度随着原子的靠近程度成比例地降低，以致两个质子的互相屏蔽被减少。这就导致在所有距离上，对 ϕ_- 状态都具有排斥相互作用能。

当巨大的重叠在 ϕ_+ 状态产生高度成键而在 ϕ_- 状态产生高度排斥时，重叠作用就被看做至为重要了。因为按照方程(5.86)，核间电子密度的积累或减少是比例于 S 的。

我们已经指出，量子力学提供了一种使路易斯最初的共有对或共价键的思想成为更确切的概念的方法。当然，海特勒-伦敦法或价键法只是对化学键的第一个合理的近似。为了进行精确的计算，已经引入了更加复杂得多的近似波函数。根据变分原理(见4.1.6节、5.6.4节和5.6.6节)，它已经可以获得 H_2 分子的离解能与平衡距离的高度精确值。当核运动的影响包括在内时，最好的理论与实验值极为一致(达到 10^6 分之2)。

5.6.2 洪特-马利肯法或分子轨道近似

几乎在海特勒、伦敦、鲍林和斯莱特发展价键(VB)方法的同时，化学键问题的另一个近似开始为洪特、马利肯和另外一些人所发展。马利肯最初的兴趣是在于通过扩展已被成功地用于原子光谱的思想，去寻找一个解释分子电子光谱的方法。其结果，对分子

的电子结构形成了分子轨道 (MO) 近似, 这一近似是对原子电子结构的原子轨道近似的推广. 即通过分配电子于单电子波函数 (即轨道) 来建立多电子分子的构型. 如果我们知道各分子轨道的能级, 并利用泡利原理, 我们就可以确定相应于基态、第一激发态、第二激发态等等的电子构型. 正如我们将看到的, 电子分配于某些分子轨道导致原子间成键相互作用, 而电子分配于另一些分子轨道则导致排斥 (反键) 力. 通过了解成键或反键轨道的特点以及电子构型, 可以预言不同分子及分子在不同电子状态时的相对稳定性.

正象单电子氢原子问题的解提供了对多电子原子的描述有用的原子轨道一样, 单电子氢分子离子 H_2^+ 是 MO 理论的范例. 在这种情况下里, 我们有两个质子和一个单个电子在固定的两个正电荷的场中运动, 这个单电子体系的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \quad (5.89)$$

这里 r_A 和 r_B 是从电子到各个核的距离, 而 R 是核间距. 轨道的严格计算应求解相应于这个哈密顿算符的薛定谔方程. 虽则这是可以做到的, 但由于缺乏球对称性而使分子问题比氢原子所形成的困难要大得多. 而且我们主要的兴趣在于与我们刚刚讨论过的 VB 处理同样简单而精确的 MO 处理. 因此, 我们将满足于建立相对地粗糙的分子轨道, 使之能对 H_2^+ 的精确波函数提供最简单而合理的近似.

H_2^+ 的波函数预期在核的附近有很大的振幅, 在那里电子-核的吸引是很大的. 此外, 基态轨道将没有结点, 而第一激发态可有一个结点, 等等. 一个近似归一化的、无结点的基态轨道的合理表示为

$$\phi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A + 1s_B) \quad (5.90)$$

这里 $1s_A$ 是集中于核 A 的基态氢轨道, 而 $1s_B$ 是集中于核 B 的基态氢轨道 [见方程 (5.64)]. 这是描述分子轨道的原子轨道线

性组合 (LCAO) 方法的最简单的例子(见 6.11 节与 6.17 节)。在写出归一化因子为 $1/\sqrt{2}$ 时,已经忽略了两个函数的重叠。用相同的 $1s_A$ 与 $1s_B$ 原子轨道,我们可以写出近似的第一激发态 MO

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s_A - 1s_B) \quad (5.91)$$

轨道 ϕ_a 具有把分子核间轴平分为二的单一节面(见图 5.22)。

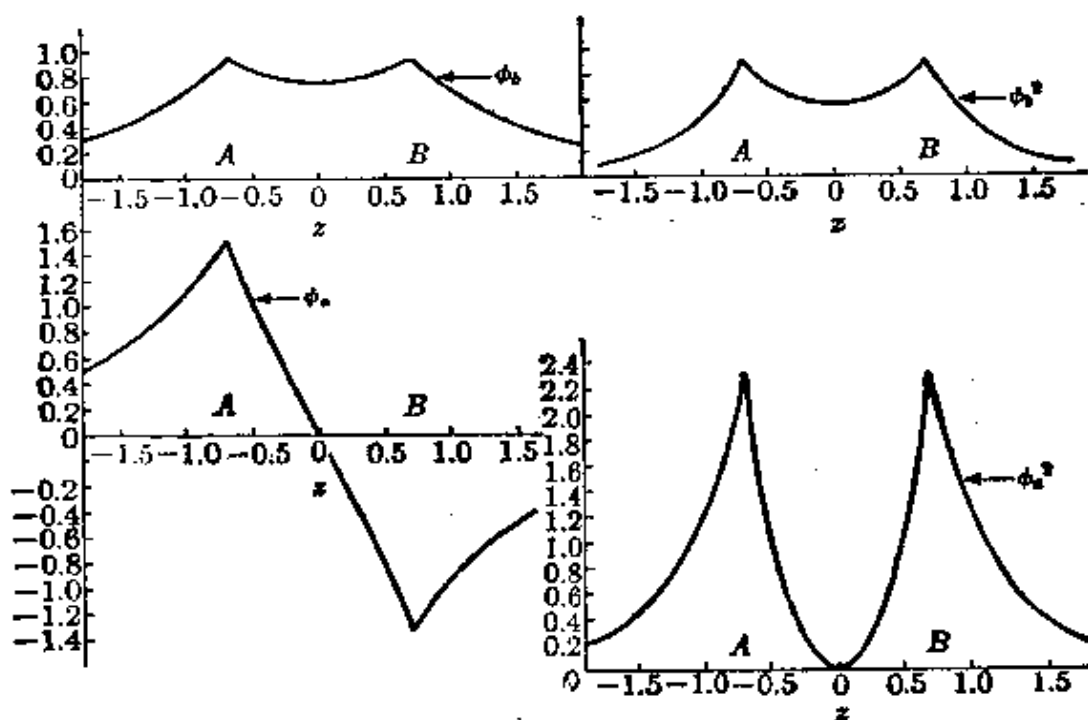


图 5.22 分子轨道 ϕ_b 与 ϕ_a 和相应的几率密度 ϕ_b^2 与 ϕ_a^2 沿着核间轴的标绘

相应于这两个轨道的能量可以通过取近似有效的单电子哈密顿算符 $h_c(1)$ 的平均来计算(见习题 5.39)。对函数 ϕ_b 我们得到

$$\begin{aligned} E_b &= \int \phi_b(1) h_c(1) \phi_b(1) d\nu_1 \\ &= \frac{1}{2} \left(\int 1s_A(1) h_c(1) 1s_A(1) d\nu_1 \right. \\ &\quad + \int 1s_B(1) h_c(1) 1s_B(1) d\nu_1 + \int 1s_A(1) h_c(1) 1s_B(1) d\nu_1 \\ &\quad \left. + \int 1s_B(1) h_c(1) 1s_A(1) d\nu_1 \right) \quad (5.92) \end{aligned}$$

由于 $1s_A$ 与 $1s_B$ 是等价的, 并且 h_c 在两个核上是对称的, 方程 (5.92) 右边的前两个积分是一致的, 正如第二对积分一样, 我们可以写

$$E_b = \int 1s_A(1)h_c(1)1s_A(1)d\tau_1 + \int 1s_A(1)h_c(1)1s_B(1)d\tau_1$$

第一个积分称为原子积分^①, 因为它是对单个原子轨道的哈密顿算符的平均, 在被积函数中, 包括与原子 A 和 B 有关的原子轨道的第二个积分称为共振积分, 用标准符号 α 与 β 分别代表原子积分与共振积分, 我们写出

$$E_b = \alpha + \beta \quad (5.93)$$

以类似的方法, 相应于方程 (5.91) 的激发轨道 ϕ_a 的能量可写为

$$E_a = \alpha - \beta \quad (5.94)$$

当进行 α 积分的计算时, 发现对 α 的主要贡献是某分离原子的电子能量(见图 5.23), 于是, 轨道 ϕ_b 的相互作用能为

$$\Delta E_b = E_b - E_H \simeq \beta \quad (5.95)$$

而对轨道 ϕ_a 为

$$\Delta E_a = E_a - E_H \simeq -\beta \quad (5.96)$$

由于计算的 β 值得出的为负值(见图 5.23), 对于分子, ϕ_b 导致负的相互作用能(即成键), 而 ϕ_a 导致正的相互作用能(即排斥或反键), 因此, ϕ_b 和 ϕ_a 分别被称为成键轨道与反键轨道, 这些结果是与如下概念一致的, 即 ϕ_b 对应于核间电荷密度的少量积聚, 而 ϕ_a 具有平分核间轴的节面, 并且对应于核间电荷密度的减少。

其他成键和反键分子轨道可以用激发态原子轨道(例如 $2s_A$, $2p_A \cdots$, $2s_B$, $2p_B \cdots$), 以类似方程 (5.90) 与 (5.91) 表示的相应方式组成; 见 6.1.7 节。

在 MO 理论中, 原子积分与共振积分 α 和 β 扮演了在 VB 近似中类似于库仑积分与交换积分 Q 和 J 的基本角色, 当 $R \rightarrow \infty$

^① 积分 $\alpha = \int 1s_A(1)h_c(1)1s_A(1)d\tau_1$, 某些著者称它为库仑积分。

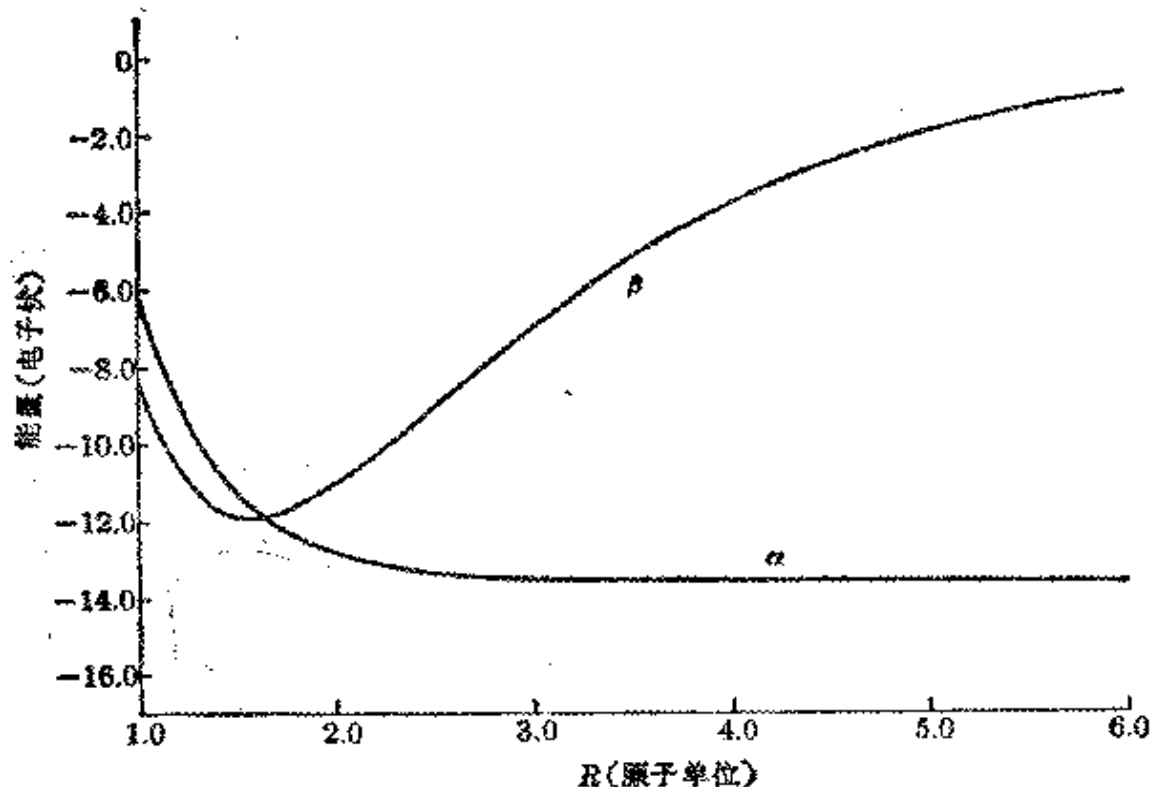


图 5.23 作为 H_2^+ 的 R 的函数的原子积分 α 与共振积分 β

时,积分 α 接近于分离原子的值,而积分 β 接近于零. 因而,成键与反键轨道二者 $\Delta E \rightarrow 0$. 对中间的与小的 R 值, ΔE 的行为定性地类似于 H_2 的 VB 结果(见图 5.24).

正如按第一个 VB 近似中所写的方程(5.90)与(5.91)里,我们已经忽略了 $1s_A$ 与 $1s_B$ 的重叠一样,直接引入归一化的函数

$$\begin{aligned}\phi_b &= (2 + 2S)^{-1/2}(1s_A + 1s_B) \\ \phi_a &= (2 - 2S)^{-1/2}(1s_A - 1s_B)\end{aligned}\quad (5.97)$$

对于能量,我们得到

$$E_b = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_a = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (5.98)$$

对短距离而言, S 是不小的,以致于体现在方程(5.98)中的校正与方程(5.93)和(5.94)相比较,是不可忽略的(见习题 5.26 和图 5.18). 但是为了简化,我们仍然使用更近似的函数[方程(5.90)和(5.91)]与能量[方程(5.95)和(5.96)].

为了用简单的分子轨道处理 H_2 , 我们利用在第四章对原子

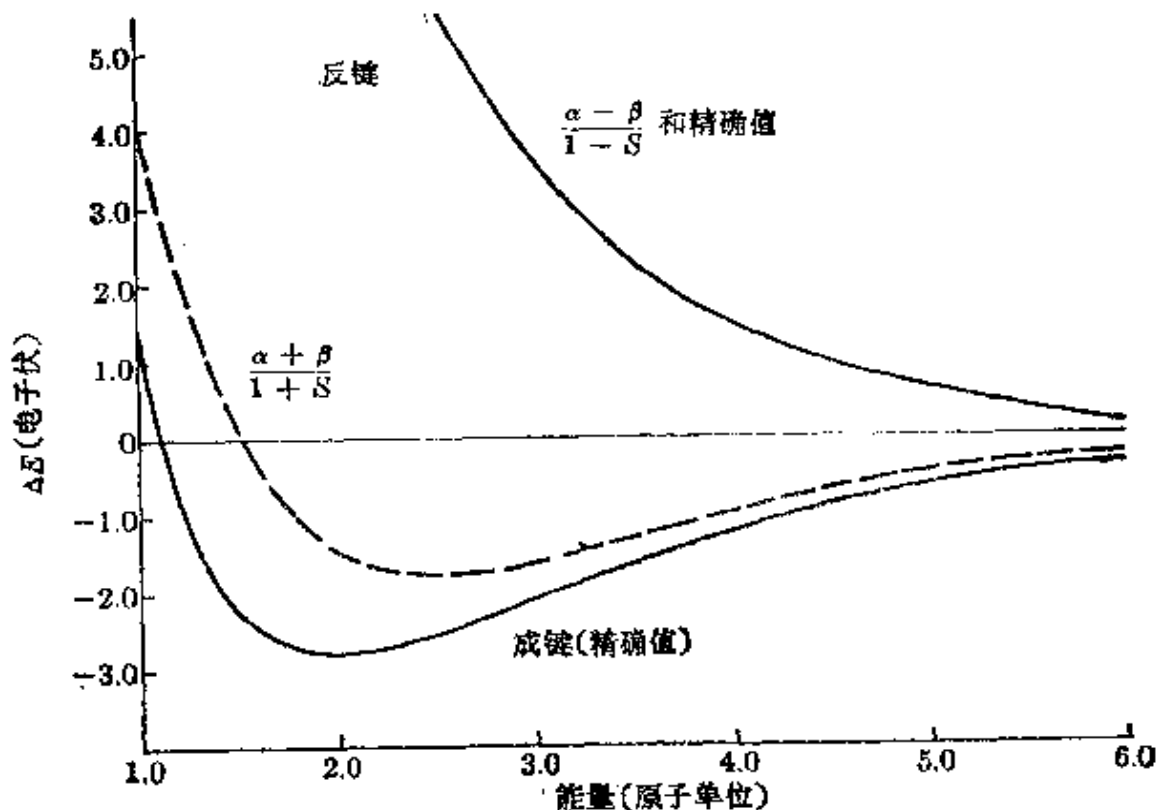


图 5.24 作为 R 的函数的 H_2 相互作用能的最低成键与反键状态

所引入的构造原理。根据 He 原子类推，在能量最低的分子轨道 ϕ_b ， H_2 的基态有两个成对的电子，即

$$\begin{aligned} \psi_1(1, 2) &= \phi_b(1)\phi_b(2) \\ &= \frac{1}{2} [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] \quad (5.99) \end{aligned}$$

由于两个电子在同一轨道，泡利原理要求它们自旋成对，即正象在 VB 处理中一样， H_2 基态在 MO 理论中是单线态。

除基态构型外，对于 H_2 的两个最低占据的分子轨道存在两

$$\frac{4!}{2!2!} = \frac{4 \times 3}{1 \times 2} = 6.$$

不同的方式选择两个占据的函数,这里存在六种可能的选择.函数

相应于基态,正如我们恰好已见过的.按照第四章中泡利原理的讨论,对于交换电子,波函数必须是反对称的;即

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_b\alpha(1) & \phi_b\beta(1) \\ \phi_b\alpha(2) & \phi_b\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \phi_b(1)\phi_b(2) \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

函数的自旋部分的形式反映了不必测量就可以确定两个电子各具有自旋 α 与自旋 β 的事实.当公认哪个电子与核 A 相联系以及哪个电子与核 B 相联系的测定是不可能的时候,这是类似于 VB H_2 波函数的结果的[方程 (5.73)].

具有最高能量的状态是由选择占据的反键自旋轨道 $\phi_a\alpha$ 和 $\phi_a\beta$ 所形成的.这个状态的反对称波函数是

$$\begin{aligned} \phi_2 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_a\alpha(1) & \phi_a\beta(1) \\ \phi_a\alpha(2) & \phi_a\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \phi_a(1)\phi_a(2) \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (5.100) \end{aligned}$$

当选择 ϕ_a 和 ϕ_b 为单个占有的轨道时,产生中间的能量状态.由于在这种情况下里,轨道被单个地占有,这就不存在自旋函数与轨道的联系;也就是说,我们假设波函数的简单近似可以通过取下列乘积的适当的线性组合而获得

$$\begin{aligned} &\phi_a\alpha(1)\phi_b\alpha(2) \quad \phi_a\beta(1)\phi_b\alpha(2) \\ &\phi_a\alpha(1)\phi_b\beta(2) \quad \phi_a\beta(1)\phi_b\beta(2) \end{aligned}$$

方法[方程(4.55)]。正象在方程(4.55)中一样,我们获得一个具有反对称的自旋部分的函数和三个具有共同的空间部分与不同对称性的自旋部分的函数,即

$$\begin{aligned}\psi_3 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] \\ &\quad \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_4 &= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)] \\ &\quad \times \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left\{ \begin{array}{c} \alpha(1)\alpha(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \quad (5.101)\end{aligned}$$

因此,有三个可以同 ψ_4 的轨道部分相联系的可能的自旋状态,而只有一个与 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 的轨道部分相联系的自旋状态。因为对一级近似,电子自旋对于能量的直接影响可以被忽略(4.3节), ψ_4 为三重简并状态,而另外三个为非简并的;即 ψ_4 为三重态(三重性),而 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 是单线态(单重性)。从我们对 He 的激发态的讨论(4.3节),我们想起多重性大于 1 表示原子或分子由于未成对电子的自旋具有永久偶极矩,并且是顺磁的。如果多重性为 1,除非轨道简并外,没有永久电子磁矩存在。物质没有永久磁矩为反磁体。根据这一讨论,我们认为在单线基态 ψ_1 中 H_2 是反磁的。

相应于 ψ_1 , 包括重叠的基态能量的计算给出结果为 $D_e = 62.1$ 千卡·摩尔⁻¹与 $R_e = 0.85 \text{ \AA}$ 。因此,虽然来自 MO 理论的 R_e 值很接近于 VB 的结果,但 D_e 值与实验值却有较大的不一致。简单 MO 法在化学键的讨论中仍然是很重要的。它尤其适合于以单个电子从一个轨道向另一轨道激发的分子光谱的解释。在图 5.25 中,给出了根据 $1s$ 原子轨道导出的 H_2 分子的四个能级的简图,并且指出了从基态到同样多重性的激发态的单电子跃迁。值得注意的是有三个状态是成键的 (ψ_1 , ψ_2 , ψ_3), 而只有一个状态

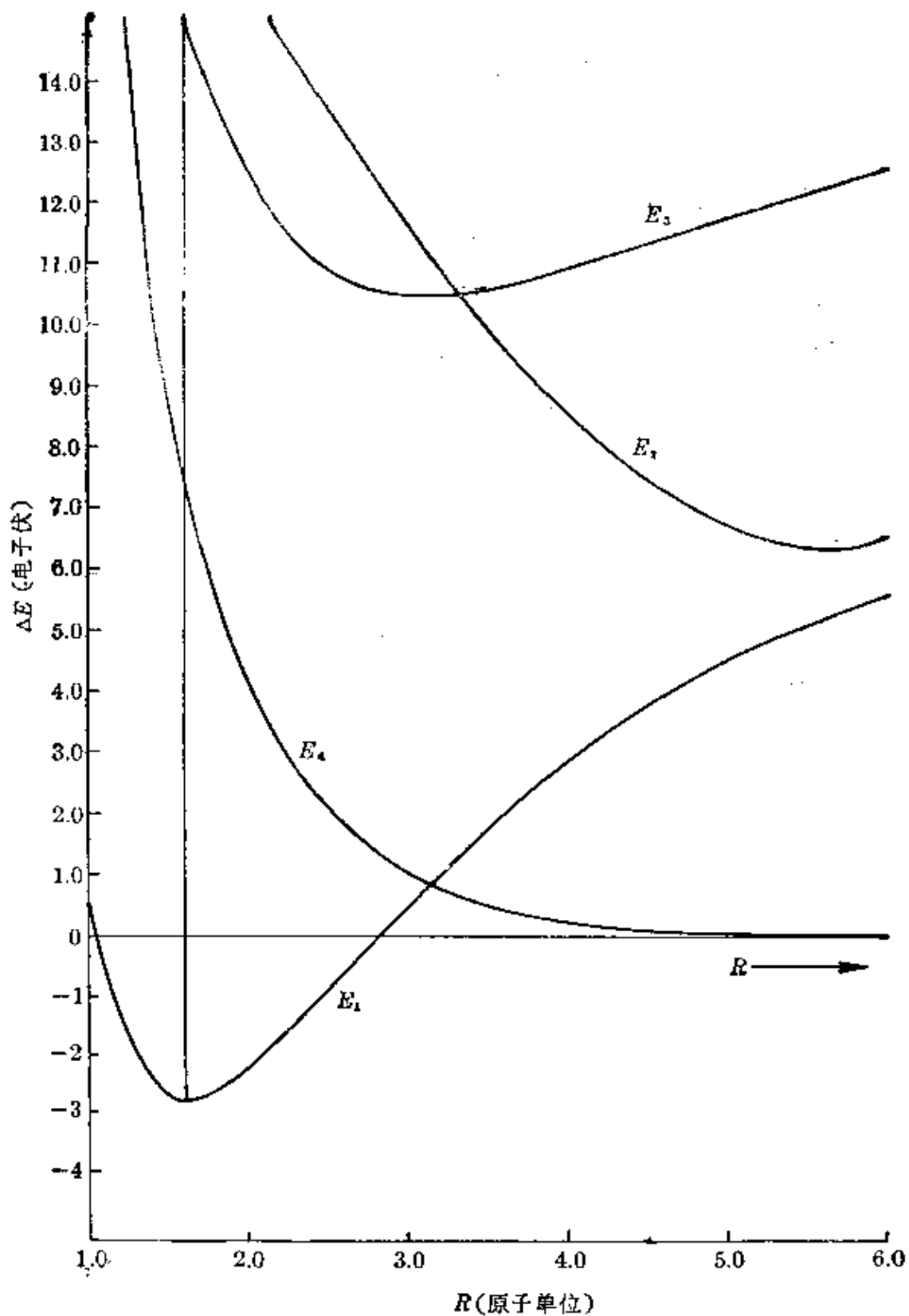


图 5.25 通过用 $1s$ 原子轨道的简单 MO 处理获得的作为 R 的函数的 H_2 各电子状态的相互作用能

是排斥的。

5.6.3 H₂ 的 VB 与 MO 近似的比较

虽然用不同的论点引入了 H₂ 的 VB 与 MO 波函数,并且由此产生的表示看来不太相似,但这两种波函数是互相联系的。对这种联系的研究表明,从氢原子 1s 函数构成的最佳基态 H₂ 波函数位于简单的 VB 与 MO 的极限之间的某处。

乘开方程(5.99)给出的 MO 函数 ψ_1 的空间部分,我们得到

$$\begin{aligned} \psi_1(1, 2) = & \frac{1}{2} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \\ & + \frac{1}{2} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \quad (5.102) \end{aligned}$$

方程(5.102)右边前一个括号项与方程(5.73)的比较表明,它是与 VB 基态函数 ψ_+ 等价的。方程(5.102)中第二项可以被看作为两个状态的线性组合,一个是两个电子都在原子 A 附近,而另一个是两个电子都在原子 B 附近。这些离子状态相应于化学式 H_A⁻H_B⁺ 和 H_A⁺H_B⁻。如果采用标记 ψ_i 表示离子波函数或离子结构

$$\psi_i = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \quad (5.103)$$

则方程(5.102)所取的形式为

$$\psi_1(1, 2) = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\psi_+(1, 2) + \psi_i(1, 2)] \quad (5.104)$$

VB 函数 ψ_+ 代表所谓共价结构 (H—H), 因为两个电子被平均地分布于原子 A 与 B 之间。对比之下, H₂ 分子的 MO 基态是共价结构与离子结构的一个均等的混合。

如果以类似的方法展开激发态的 MO 函数 ψ_2 , 我们得到

$$\begin{aligned} \psi_2(1, 2) = & -\frac{1}{2} [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)] \\ & + \frac{1}{2} [1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [-\phi_+(1, 2) + \phi_i(1, 2)] \quad (5.105)$$

这个状态也是共价与离子 VB 函数的线性组合,但符号相反。由方程(5.104)与(5.105)可以解出 VB 共价波函数 ϕ_+ 。

$$\phi_+(1, 2) = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [\phi_1(1, 2) - \phi_2(1, 2)] \quad (5.106)$$

因而,函数 ϕ_+ 是基态 MO 电子构型 ϕ_1^2 和双重激发态 MO 电子构型 ϕ_2^2 的均等的混合(用相反的符号)。这样一个用于描述原子或分子状态构型的混合称为构型相互作用波函数。

5.6.4 线性变分原理

没有理由相信,象在 MO 函数中那样相等的共价与离子部分的线性组合或象在 VB 函数中那样相等的基态与双重激发态构型部分的线性组合,是对 H,基态的最好近似。根据以前我们对变分法的描述,很清楚,我们可以用 ϕ_+ 、 ϕ_i 或 ϕ_1^2 、 ϕ_2^2 的任意比率进行线性组合,并且去求可使能量最小的函数比的最佳值。为了解其中的含义,我们考虑如下形式的变分函数

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

这里 ϕ_1 和 ϕ_2 为任意函数(例如 ϕ_+ 与 ϕ_i)，并使由下式给出的相应的能量期望值为最小

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\nu}{\int \psi \psi d\nu} = \frac{c_1^2 \int \phi_1 H \phi_1 d\nu + 2c_1 c_2 \int \phi_1 H \phi_2 d\nu + c_2^2 \int \phi_2 H \phi_2 d\nu}{c_1^2 \int \phi_1^2 d\nu + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 d\nu + c_2^2 \int \phi_2^2 d\nu} \quad (5.107)$$

方程(5.107)的分母中 $\int \psi^2 d\nu$ 项说明 ψ 的归一化问题;即对任意的实的 ψ , 函数 $\psi / \left[\int \psi^2 d\nu \right]^{1/2}$ 是归一化的。我们引入符号把各积分

简写为

$$H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau \quad S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad i, j = 1, 2$$

于是,方程(5.107)成为

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \quad (5.108)$$

方程(5.108)表示对于有确定值的 H_{ij} 和 S_{ij} , E 是 c_1 和 c_2 的函数, 这个 H_{ij} 与 S_{ij} 是通过选择基函数 ϕ_1 与 ϕ_2 而确定的. 为使 E 关于系数 c_1 与 c_2 为最小, 我们求 E 关于 c_1 和 c_2 的微分, 并使其微商等于零. 通过首先以方程(5.108)的右边的分母乘以等式两边, 即可非常简单地获得

$$E(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}.$$

这个表示对 c_1 的微分给出

$$\begin{aligned} (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E + (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \frac{\partial E}{\partial c_1} \\ = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \end{aligned} \quad (5.109a)$$

而对 c_2 的微分

$$\begin{aligned} (2c_1 S_{12} + 2c_2 S_{22})E + (c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) \frac{\partial E}{\partial c_2} \\ = 2c_1 H_{12} + 2c_2 H_{22} \end{aligned} \quad (5.109b)$$

使 $\partial E / \partial c_1 = \partial E / \partial c_2 = 0$, 并重新整理, 可得到下列一对方程

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0 \quad (5.110a)$$

$$(H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0 \quad (5.110b)$$

对于比率 c_2/c_1 , 两个方程都可解, 要从两个方程获得同样的比率, E 必须选择为满足如下关系

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{H_{11} - ES_{11}}{H_{12} - ES_{12}} = -\frac{H_{12} - ES_{12}}{H_{22} - ES_{22}} \quad (5.111)$$

或者, 重新整理为

$$(H_{11} - ES_{11})(H_{22} - ES_{22}) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0 \quad (5.112)$$

方程(5.112)称为久期方程, 方程(5.112)的左边可以写成行列式, 称为久期行列式, 以如下形式给出久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.113)$$

方程(5.113)是用符号表示类似方程(5.110)那样的一组方程,对于 c_1 和 c_2 , 通常要有解,除了无用的平凡解 ($c_1=c_2=0$) 之外,未知的 c_1 与 c_2 的系数行列式必须为零。对 E 解二次的久期方程[方程(5.112)或(5.113)],我们得到

$$E_{\pm} = [2S_{11}S_{22} - 2S_{12}^2]^{-1} \{ (H_{11}S_{22} + H_{22}S_{11} - 2H_{12}S_{12}) \pm [(H_{11}S_{22} + H_{22}S_{11} - 2H_{12}S_{12})^2 - 4(H_{11}H_{22} - H_{12}^2)(S_{11}S_{22} - S_{12}^2)]^{1/2} \} \quad (5.114)$$

这里 E_- 为较低的能级(图 5.26)。插入的 E_- 代替方程(5.111)中的 E 给出比率

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{H_{11} - E_-S_{11}}{H_{12} - E_-S_{12}} \quad (5.115)$$

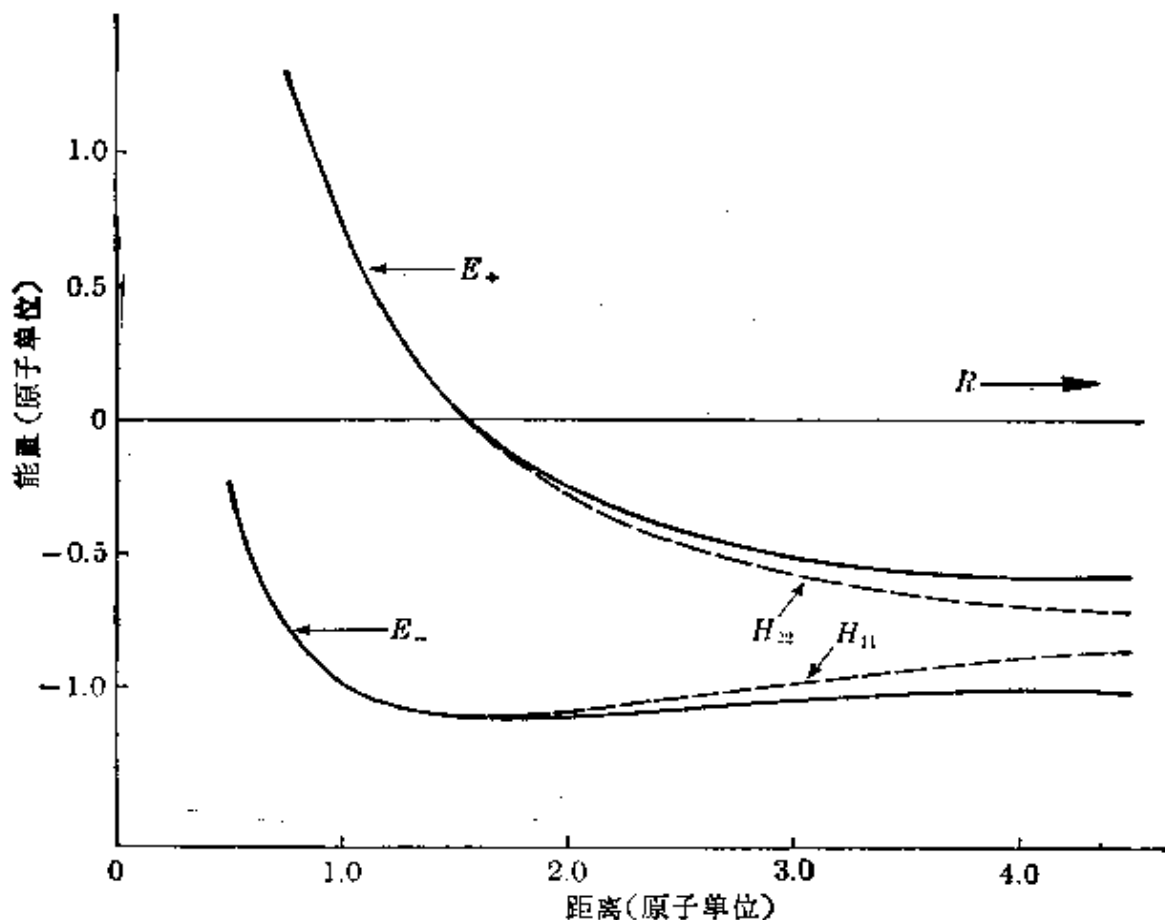


图 5.26 方程(5.119)(见 5.6.5 节)的构型相互作用 H_2 波函数,对于方程(5.112)之 E_+ 与 E_- 解的标绘。在此图中,取分离的核与电子的能量为零。

相应的使能量为最低的 ϕ_1 与 ϕ_2 的线性组合即为

$$\psi = c_1 \left[\phi_1 + \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \phi_2 \right] \quad (5.116)$$

随着 E 和 c_2/c_1 被方程(5.114)与(5.115)所确定,余下的系数 c_1 可以由归一化的波函数求出

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^2 dv = \int c_1^2 \left[\phi_1 + \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \phi_2 \right]^2 dv \\ &= c_1^2 \left[S_{11} + 2 \left(\frac{c_2}{c_1} \right) S_{12} + \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^2 S_{22} \right] \end{aligned}$$

因此

$$c_1 = \left[S_{11} + 2 \left(\frac{c_2}{c_1} \right) S_{12} + \left(\frac{c_2}{c_1} \right)^2 S_{22} \right]^{-1/2} \quad (5.117)$$

5.6.5 VB 与 MO 变分处理的等价性

如果我们对 VB 函数应用线性变分法

$$\psi_{\text{VB}} = c_+ \phi_+ + c_i \phi_i \quad (5.118)$$

我们发现,比率 c_i/c_+ 依赖于距离 R (图 5.27)。在计算平衡距离 ($R_e = 0.88 \text{ \AA}$, $D_e = 74.5 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$) 时, c_i/c_+ 值为 0.16; 即最佳函数主要是共价的。而当 $R \rightarrow \infty$ 时, $c_i/c_+ \rightarrow 0$, 并且函数完全成为共价的,相应于事实上离子之间没有相互作用,离子状态 H^+H^- 的能量为 12.84 电子伏,高于两个 H 原子的能量。

类似的计算可以把构型 ϕ_b^2 与 ϕ_a^2 写成如下形式进行

$$\psi_{\text{MO}} = c_b \phi_b^2 + c_a \phi_a^2 \quad (5.119)$$

并使作为 c_b 与 c_a 的函数的能量为最小。 E_{\pm} 的标绘表示于图 5.26。当 $R = R_e = 0.88 \text{ \AA}$ 时,比率 c_a/c_b 的最佳值被限制为 -0.73。当 c_i/c_+ 的最佳值被用于方程(5.118)与 c_a/c_b 的最佳值被用于方程(5.119)中时,发现函数 ψ_{VB} 与 ψ_{MO} 是一致的(习题 5.33)。因此,包含离子结构的 VB 近似等价于具有构型相互作用的 MO 近似。

由于 MO 与 VB 方法都是近似的,在次级近似中它们得到同

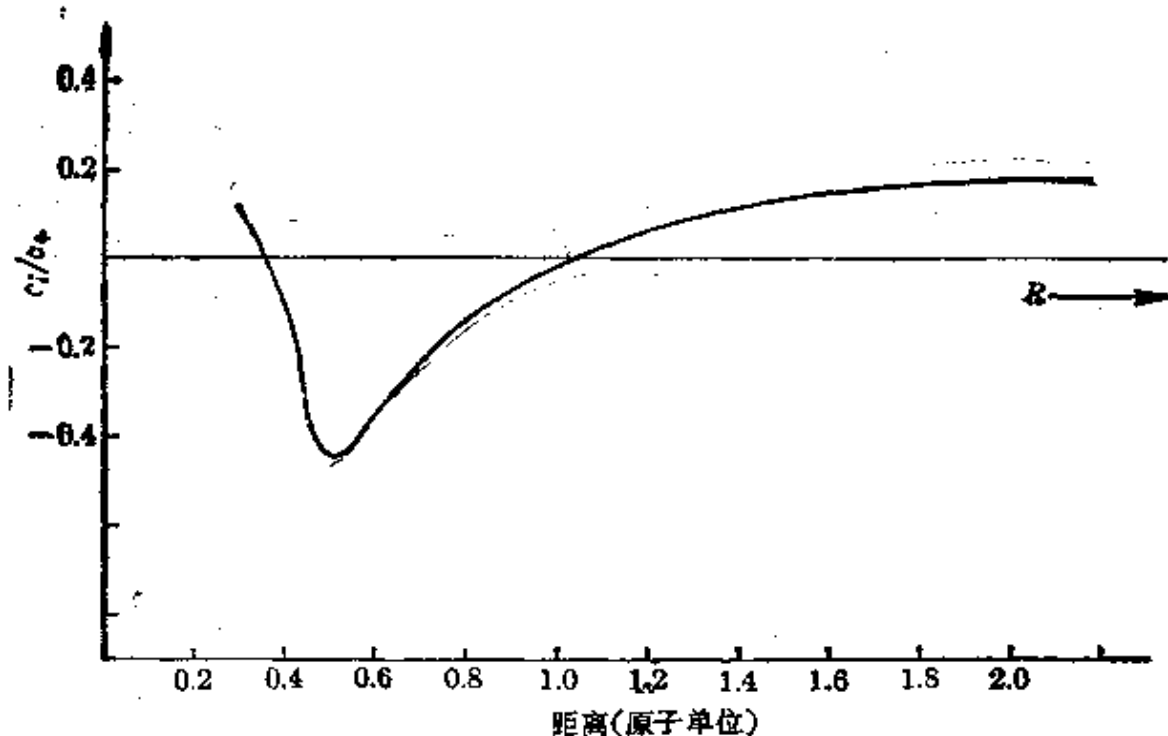


图 5.27 在 $0.3 \leq R/a_0 \leq 2.0$ 区域内, 作为核间距 R 的函数的 VB 处理之离子与共价系数比率 c_i/c_c 。当 $R \rightarrow \infty$ 时, 比率 $c_i/c_c \rightarrow 0$ 。

样的式子这一点是重要的。在对复杂分子的许多应用中, 只有 VB 或 MO 类型的最简单处理才是可能的。如果它们给出同样的或类似的结果, 那么二者都是有用的, 答案就可能是富有意义的; 如果它们给出不同的结果, 相信其中任何一个都应当十分小心谨慎。

因为简单的 VB 基态已被表示为两个 MO 单线态的线性组合, 正如前面已经指出的, VB 基态必须也是单线态。对于 VB 近似, 这也可以通过泡利原理的一般形式的直接应用来表示 (习题 5.34)。作为一个练习留下来 (见习题 5.27), 让学生去证明 VB 排斥态与 MO 激发三重态 ϕ_3 是等同的。

5.6.6 改进的氢分子波函数

在 5.6.1 与 5.6.2 节中, H_2 的简单 VB 与 MO 处理的描述是类似于在 4.1.5 节中 He 的微扰处理的讨论的; 即合情合理的波函数的最简单形式是由“未微扰”问题 (在 VB 中的非相互作用原子, 在 MO 中的 H_2^+) 的解构成的, 而能量是通过假设波函数计算

真实哈密顿算符的平均 $\langle H \rangle$ 而得到的。获得的结果在它们给出两个氢原子之间相互作用的合情合理的定性图象方面是令人满意的。为了证实薛定谔方程对于基本地完成对最简单的化学键的认识是足够的，证明量子力学还可以给出 H_2 的精确的定量结果是重要的。此外，把原则上的认识用于寻找改进的波函数是有益的。

在 4.1.6 节中，我们看到如果按照变分原理选择有效核电荷使 $\langle H \rangle$ 为最小，并从而获得的 He 原子的描述要好于微扰的结果。这对于 H_2 的 VB 或 MO 处理也同样是可靠的；也就是说，对每个核间距 R 都存在一个使 $\langle H \rangle$ 为最小的有效核电荷的值。如果把 $1s_A$ 与 $1s_B$ 轨道写成更一般的包括有效核电荷的形式

$$1s_A(1) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp(-\zeta r_{1A}/a_0)$$

$$1s_B(1) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp(-\zeta r_{1B}/a_0)$$

不管是用 VB 方法，还是用 MO 方法，计算的 $\langle H \rangle$ 值都是 ζ 的函数。关于 ζ 之使 $\langle H \rangle$ 为最小，有人获得假设函数形式的波函数的“最佳”可能能量。对于 H_2 的共价 VB 处理（没有离子项），在 $R_c = 1.406a_0$ 与 $\zeta = 1.166$ 时，结合能被算出为 3.782 电子伏；因此，在这种情况下，改变有效核电荷，降低 0.62 电子伏的能量。在 H_2 的单构型 MO 处理中，当 $R_c = 1.38a_0$ ，而 $\zeta = 1.197$ 时，改变 ζ 使 H_2 能量降低 0.79 电子伏，而为 -3.488 电子伏。如果运用带有离子项的 VB 波函数（或者等价地用包括构型相互作用的 MO 波函数），在 $R_c = 1.43a_0$ 时， ζ 的最佳值 ($\zeta = 1.194$) 对于共价的与离子的贡献都是一样的，给出的能量为 -4.024 电子伏，比变量 ζ 只用共价项处理的 VB 方法改进了 0.242 电子伏。

虽然在形成 H_2 分子时有效电荷这一参量的引入允许 $1s$ 轨道稍有收缩，但轨道不能改变形状。由于其他原子的存在而产生的两个重要效应是相应于某轨道的电荷云的极化。这个效应可以通过用 $1s_A + \lambda 2p_{zA}$ 与 $1s_B + \lambda 2p_{zB}$ 形式的极化原子轨道分别代替 $1s_A$ 与 $1s_B$ 而被包含于近似方法中；这里 z 方向为沿着核间轴的

方向,而 λ 为变分参数. 用这样一个共价 VB 函数在 $R_e = 1.416 a_0$ 、 $\lambda = 0.105$ 、而 $\zeta = 1.19$ 时计算的最小能量为 -4.04 电子伏. 如果用具有离子项的 VB 函数,但极化只被包括在共价项的轨道中,则能量为 -4.12 电子伏. 根据这些以及另外一些近似, H_2 波函数、结合能与平衡距离等结果摘要给于表 5.12 中.

赫希菲尔德 (J. O. Hirschfelder) 和林纳特 (J. W. Linnett) 按照 H_2 的核间距在 $1.36 a_0$ 与 $12 a_0$ 之间是变化的,对离子项与极化(不但包括平行于分子轴的极化,而且还包括垂直于分子轴的极化)的贡献进行了系统的研究 [*J. Chem. Phys.* **18**, 130 (1950)], 他们所用的函数形式为

$$\begin{aligned} \psi = & 1s_A(1)1s_B(2)[1 + \alpha\zeta^2(x_{A1}x_{B2} + y_{A1}y_{B2}) + \beta\zeta^2z_{A1}z_{B2}] \\ & + 1s_A(2)1s_B(1)[1 + \alpha\zeta^2(x_{A2}x_{B1} + y_{A2}y_{B1}) \\ & + \beta\zeta^2z_{A2}z_{B1}] + \gamma[1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2)] \end{aligned} \quad (5.120)$$

其中

$$\begin{aligned} 1s_A(1) &= \left(\frac{\zeta^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-\zeta r_{A1}/a_0) \\ 1s_B(1) &= \left(\frac{\zeta^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-\zeta r_{B1}/a_0) \end{aligned}$$

而 ζ 、 α 、 β 与 γ 为变分参数. 在表 5.13 中,对一系列的 $\zeta R/a_0$ 值给出了参数与能量的最佳值. 在核间距很大时,离子系数 γ 与极化系数 α 和 β 都很小,并且 ζ 接近于 1.0,与前面描绘两个分离原子的简单 VB 波函数的结论是一致的.

$|\beta|$ 值在 $6.0 a_0 \leq \zeta R \leq 12.0 a_0$ 范围内远大于 $|\alpha|$; 这说明在 R 很大时,沿着键轴的极化比横向(即垂直于键轴)极化更为重要. α 的负号表明,横向极化相应于电子排斥;两个电子在位置上的相互关系是这样的,当它们处于通过分子轴的平面的两侧时比它们处于平面的同一侧时波函数所具有的值大. 在 R 很大时, β 的正值也表明相互排斥的关系,因为当电子在沿着分子轴的同一直线上被移动时,正 β 的波函数是大的.

表 5.12 H₂ 的各种近似计算的离解能、平衡核间距及波函数等参数^①

波函数	文献	参数值	D_0 (电子伏)	R_0 (原子单位)
$[1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)]$	①	$\zeta = 1.0$	2.695	1.61
$[1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)]$	②	$\zeta = 1.197$	3.488	1.38
$1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$	③, ②	$\zeta = 1.0$	3.156	1.64
$1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)$	④, ②	$\zeta = 1.166$	3.782	1.41