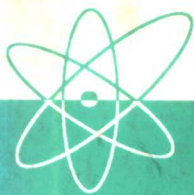


现代物理学丛书



分子结构与 分子势能函数

朱正和 俞华根 著

科学出版社

内 容 简 介

本书以原子和分子群理论和量子力学方法为基础,讨论分子结构与分子势能函数,其中包括分子离解极限原理,推导电子状态的群论方法,电子相关效应,对称匹配和自旋匹配的反对称化组态状态函数(CSPF)的构造,组态相关(CI),双原子和多原子分子势能函数的解析表示式以及原子分子碰撞的准经典轨迹法。

本书可供高等院校的物理、化学和材料等学科的本科生、研究生、教师以及有关的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

分子结构与分子势能函数/朱正和,俞华根著. -北京:

科学出版社,1997.8

(现代物理学丛书/周光召主编)

ISBN 7-03-005641-8

I. 分… II. ①朱… ②俞… III. ①分子结构②分子相互作用势-函数
IV. O561.1

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第19733号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100017

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年6月第一版

开本:850×1168 1/32

1997年6月第一次印刷

印张:6 $\frac{1}{2}$

印数:1—1500

字数:174 000

定价:13.50元

《现代物理学丛书》编委会

主 编	周光召			
副主编	汪德昭	谢希德		
编 委	于 敏	王之江	冯 端	吴式枢
	汤定元	何祚麻	李整武	张志三
	苟清泉	郝柏林	葛庭燧	

1162 (8/85)

序 言

研究分子结构与分子势能函数是原子与分子物理中十分重要的方向,这方面问题的深入研究对发展原子分子物理、量子化学及材料科学都是很重要的基础,常常是原子分子物理学家、量子化学家及材料科学家共同关心和研究的问题。特别是新材料的设计很需要这方面的深入和扩大研究,形成原子分子工程,进入一个新的阶段。因此,这方面的研究具有十分重要的理论和实际意义。

朱正和教授长期从事分子结构与分子势能函数的研究,取得了丰硕的科研成果,发表了很多论文,主要取得了以下的成就:

1. 多原子系统相互作用势函数的研究是分子结构理论的重要研究前沿之一,已形成了 J. N. Murrell 的英国学派。他从对称性出发,对英国学派的工作进行了重要改进,研究论文被收入国际理论化学进展 1983 年 12 卷 (Advances in Theoretical Chemistry, Volume 12, 1983), 并被特别选出来献给 1981 年化学诺贝尔奖获得者福井谦一教授。研究成果获得国家教委科技进步二等奖。

2. 分子结构理论计算中的标准基集合与极化函数的研究,主要回答了化学键理论的一个长期存在的经典争论。文章发表不到半年时间内,引起了世界科学家的广泛注意与兴趣。全美华人协会主席,国际知名学者潘毓刚教授认为“这是一篇很有理论价值的论文”,国际分子结构学报主编 W. J. O. Thomas 教授称赞该研究“作出了杰出贡献”。研究成果获四川省人民政府科技进步二等奖。

3. 分子离解极限原理,这是经过他提出、发展并完善的新学科,在日本讲学时,引起同行极大关注。

四川联合大学原子分子物理研究室是培养原子与分子物理专业研究生的硕士点和博士点,也是重点学科建设点,培养的硕士生

和博士生较多,分子结构与分子势能函数是培养研究生的主要方向之一,朱正和教授参与了这方面的指导.这本书为研究生们进行科学研究提供了重要的参考,也是一本有价值的教学参考书.

苟清泉

四川联合大学

1996. 6

前 言

《分子结构与分子势能函数》主要是科研总结,也是自成系统的科研与教学参考书.其特点是以原子和分子群论和量子力学方法为基础,研讨分子结构和分子势能函数.分子势能函数一方面是在整个空间范围内对分子性质,即几何、能量、力学与光谱性质的完全描述,同时也是研究分子振转运动和原子分子碰撞的相互作用势能函数.

本书第一章引论,指出分子势能函数和其他学科,如量子力学理论、原子和分子群论、分子结构与分子光谱,以及原子分子碰撞与反应动力学诸方面的相互关系,这既反映了学科间的内在联系,又是此书写作的基本指导思路.第二章分子离解极限原理,讨论当分子离解时如何由给定的分子电子状态导出离解产物的合理电子状态.分子离解极限原理对研究分子势能函数和分子离解过程是必需的,没有它不可能得到正确结果.第三章分子结构的基本原理,讨论由分子的电子组态导出分子的电子状态的群论方法,电子相关效应,应用分子群的空间投影算符实行分子轨道对称匹配和分子波函数对称匹配,基于自旋函数的对称群 S_N 的波函数自旋匹配,波函数的反对称化,以得到组态状态函数(configuration state function CSF),即对称匹配、自旋匹配的反对称化波函数,最后讨论了组态相关(CI)这一个核心问题.第四章双原子系统的势能函数,主要讨论了基态和低激发态双原子分子的势能函数,特别是 Murrell-Sorbie 方法.双原子分子势能函数一方面正确描述了电子本征能量函数,又可用于多原子分子势能函数的多体项展开式中的两体项.第五章多原子系统的势能函数,主要讨论多体项展开式理论方法,多值表面,四原子和团簇的势能函数.由这些方法导出的双原子和多原子系统的势能函数是正确的.第六章原子和分子碰

撞的准经典轨迹法,系统介绍这一方法和研究结果.

科研课题组中,前后参加过分子势能函数研究的硕士、博士研究生有许宗荣、王凤、俞华根、陈媛梅、付金明、单敏华、谢洪平、黄整、谭明亮、蒋刚、王藩候、陈波和王红艳等,他们作出过一定的贡献.从1985年9月到现在,俞华根博士一直坚持专一地从事这方面的科研,取得了丰硕成果,已成为该领域内的专家.本书的第一到第三章由朱正和编写,第四到第六章由俞华根编写.著名科学家勾清泉教授、傅依备教授和英国 Sussex 大学 J. N. Murrell 教授等曾积极关心,支持推动和指导这方面的科研,作者深表感谢,并敬请读者批评指正.

朱正和

1996年6月于成都科技大学

目 录

前 言	v
第一章 引论	1
§ 1.1 分子势能函数	1
§ 1.2 分子势能函数和分子结构与分子光谱	3
§ 1.3 分子势能函数和原子分子碰撞与反应动力学	10
§ 1.4 群论,量子力学理论与分子势能函数	18
§ 1.5 分子间势能函数	19
参考文献	20
第二章 分子离解极限原理	22
§ 2.1 引言	22
§ 2.2 线型分子的电子状态构造	23
§ 2.3 非线性多原子分子的电子状态构造	35
§ 2.4 微观过程的可逆性原理	39
§ 2.5 微观过程的传递性原理和最优能量过程规则	43
参考文献	45
第三章 分子结构的基本原理	46
§ 3.1 分子的电子组态和电子状态	46
§ 3.2 电子相关效应	52
§ 3.3 波函数反对称化和基组态状态	55
§ 3.4 分子轨道对称匹配	62
§ 3.5 波函数自旋匹配	69
§ 3.6 波函数对称匹配	74
§ 3.7 单 Slater 行列式波函数的自洽场方法	77
§ 3.8 组态相关(CI)	82
参考文献	90

第四章 双原子系统的势能函数	92
§ 4.1 Born-Oppenheimer 近似	92
§ 4.2 双原子分子的势能函数性质	97
§ 4.3 RKR (Rydberg-Klein-Rees) 反演方法	105
§ 4.4 基态双原子分子和离子的 Murrell-Scribner 势能函数	109
§ 4.5 低激发态双原子分子的势能函数	116
§ 4.6 基态双原子分子的长程势能函数	119
参考文献	123
第五章 多原子系统的势能函数	125
§ 5.1 势能面的特征	125
§ 5.2 多体项展式法 (many-body expansion)	130
§ 5.3 对称内坐标与优化内坐标	132
§ 5.4 He_3^+ 从头计算势能面	139
§ 5.5 力常量确定势能面	143
§ 5.6 多值表面的多体项展式势能函数	148
§ 5.7 四原子分子的势能函数	151
§ 5.8 原子晶体和原子团簇	155
§ 5.9 原子与固体相互作用势能函数	158
参考文献	159
第六章 原子和分子碰撞的准经典轨迹法	162
§ 6.1 Hamilton 函数和 Hamilton 运动方程	162
§ 6.2 经典散射	171
§ 6.3 经典轨迹法的计算与终态分析	173
§ 6.4 经典轨迹计算结果	190
§ 6.5 分子与固体表面碰撞	202
§ 6.6 经典轨迹法的局限性	206
参考文献	207

第一章 引 论

§ 1.1 分子势能函数

由原子核和电子构成的分子是复杂体系,不借助于某些假设很难得到量子力学的解.若不计平动能,分子的能量由电子振动和转动诸运动贡献.设分子体系的非相对论哈密顿为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_a \frac{\nabla_a^2}{2M_a} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2m} - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{a<\beta} \frac{Z_a Z_\beta}{R_{a\beta}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \hat{T}_n + \hat{T}_e + V(r, R) = \hat{T}_n + \hat{H}_e\end{aligned}\quad (1.1)$$

式中 $\hat{T}_n$ 和 $\hat{T}_e$ 分别为核和电子的动能算符, $V(r, R)$ 为电子-核、核-核和电子-电子间势能算符的和,习惯称 $\hat{T}_e + V(r, R)$ 为电子的哈密顿 $\hat{H}_e$. 这时,分子体系的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H} \Psi(r, R) = \epsilon \Psi(r, R) \quad (1.2)$$

$\Psi(r, R)$ 是总波函数,与电子坐标 r 和核坐标 R 有关, ϵ 是分子的总内能.

解(1.2)式要借助于 Born-Oppenheimer 近似,简称 B-O 近似^[1,2],它基于电子振动和转动运动能量加和性的光谱观测以及电子和核的质量与运动速度的差异悬殊.根据 B-O 近似,分子总波函数可写成

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R) \varphi(R) \quad (1.3)$$

式中 $\psi(r, R)$ 为电子波函数,当固定核坐标时,它仅决定于电子状态. $\psi(r, R)$ 在参数上依赖核坐标,但独立于核的量子状态. $\varphi(R)$ 为核运动波函数,描述在电子的势场中核的振动与转动.当固定核坐标时,设电子的波函数满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}_e \psi(r, R) = [\hat{T}_e + V(r, R)] \psi(r, R) = E(R) \psi(r, R) \quad (1.4)$$

式中 $E(R)$ 为给定电子状态下电子能量加上固定核间距的排斥能, 通常称为固定核时的分子能量. 将(1.1), (1.3)和(1.4)诸式代入(1.2)式:

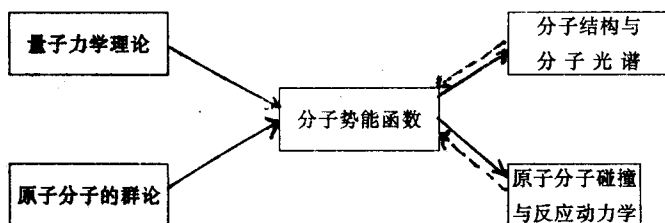
$$\begin{aligned} (\hat{T}_n + \hat{H}_e) \psi(r, R) \varphi(R) &= [\hat{T}_n \psi(r, R) + \hat{H}_e \psi(r, R)] \varphi(R) \\ &= [\hat{T}_n \psi(r, R) + E(R) \psi(r, R)] \varphi(R) \\ &= \epsilon \psi(r, R) \varphi(R) \end{aligned} \quad (1.5)$$

两边同除以 $\psi(r, R)$ 得到

$$[\hat{T}_n + E(R)] \varphi(R) = \epsilon \varphi(R) \quad (1.6)$$

对比(1.4)和(1.6)两式, 可知 $E(R)$ 是固定核坐标时给定电子状态下的电子本征能量函数, 称为分子势能函数或分子内势能函数(intramolecular potential energy function), 因为 $E(R)$ 同时是核振动与转动的势函数, 这正如 $V(r, R)$ 是电子运动的势函数一样. 所以, 分子势能函数的定义基于 B-O 近似. 由于电子状态是给定的, 又称为绝热势能函数. 对于双原子分子, $E(R)$ 可称为势能曲线, 对多原子分子, $E(R)$ 称为势能表面. 绝热势能函数表示核运动只发生在给定势能表面上. 应该注意, 不要把电子运动的势函数 $V(r, R)$ 误认为是分子势能函数 $E(R)$. 为了与习惯一致, 今后我们将用符号 $V(R)$ 代替 $E(R)$.

分子势能函数是当今重要研究领域之一, 因为它与其他学科领域有如下的联系:



量子力学理论和原子分子的群论是在不借助于任何经验参数下导出分子势能函数的必要和充分条件. 分子势能函数本身, 一方面是在整个空间范围内对分子性质的完全描述, 即描述分子的能量、几

何、力学与光谱性质,同时,也是研究原子分子碰撞与反应动力学的基础.当然,由分子结构性质或原子分子碰撞及反应动力学参数,可以反过来导出分子势能函数,这是所谓逆向过程.基于纯理论或实验参数导出分子势能函数,在当前都是同样重要的.

§ 1.2 分子势能函数和分子结构与分子光谱

§ 1.2.1 双原子分子或分子离子

双原子分子或分子离子的势能曲线一般有三种形式.第一种形式,具有一个极小,对应于分子的稳定平衡结构,当核间距 $R \rightarrow 0$ 时, $V(R) \rightarrow$ 无穷大,而当 $R \rightarrow$ 无穷大时, $V(R) \rightarrow$ 恒定的离解极限,势能曲线可分为吸引支和排斥支两部分.第二种形式,仅具有排斥支,对应于不稳定的排斥态.第三种形式,除极小之外,还可能出现由不同原因所引起的极大.

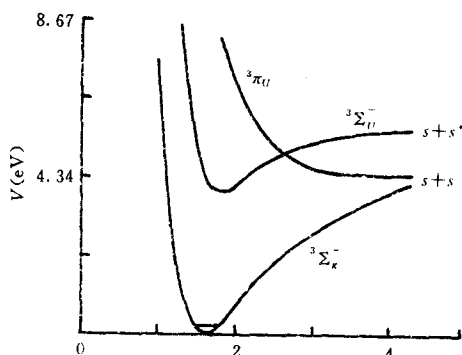


图 1.1 S_2 的势能曲线和预离解

双原子分子的势能曲线有四种可能的极大.(1)由预离解所致.例如, S_2 分子的基态为 $X^3\Sigma_g^-$,激发态有 $^3\Sigma_u^-$ 和 $^3\Pi_u$ 等,由图 1.1 可以看到, $^3\Sigma_g^-$ 和 $^3\Pi_u$ 两条势能曲线相交于 C 点,当 $^3\Sigma_g^-$ 的振动能

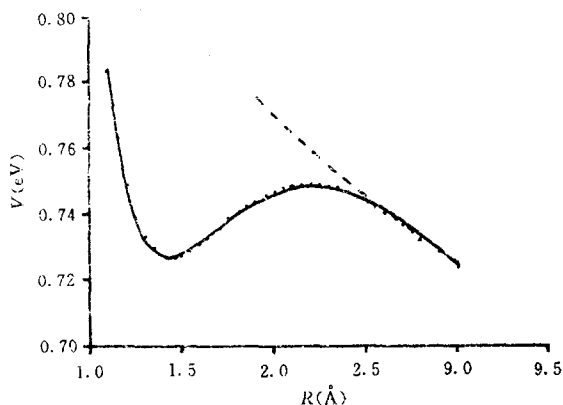
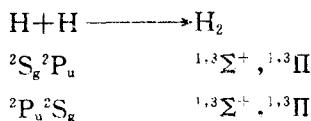


图 1.2 $\text{HCl}_2^+ (\text{X}^3\Sigma^-)$ 的势能曲线

级达到 C 点时,则可能变为 $^3\Pi_u$,进而预离解为 S 原子.很早就从光谱观测到 S_2 的预离解^[3]. (2)由离子对间排斥力所致.例如,由 CID/MC-311G * 计算 $\text{HCl}_2^+ (\text{X}^3\Sigma^-)$ 的势能曲线^[4],图 1.2,理论和计算都可证明,离解极限为 $\text{HCl}_2^+ (\text{X}^3\Sigma^-) \rightarrow \text{H}^+ (1\text{S}_g) + \text{Cl}^+ (3\text{P}_g)$,正电荷对间的斥力使得 R 增大时不趋于恒定离解极限,而导致极大. (3)由不相交规则所致. von Neumann 和 Wigner 曾指出^[5],对双原子分子,有相同对称性的两态的势能曲线不能相交.事实上,若在任何核间距时,双原子分子的两个态的能量都不相同,显然不会出现相交.当两个态的能量可能相同时,只要矩阵元 $\langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = H_{12} = 0$,就会相交;若 $H_{12} \neq 0$,则不可能相交.因为 $\hat{H}$ 是全对称的,若两个态 ψ_1 和 ψ_2 属于分子群의同一不可约表示或多维不可约表示的同一行分量,即对称性相同,则 $H_{12} \neq 0$.从而不能相交,或称之避免相交,参见图 1.3. (4)van der Waals 分子极大.例如,由基态 $\text{H}(1s, ^2\text{S}_g)$ 和激发态 $\text{H}(2p, ^2\text{P}_u)$,生成 H_2 ,这时会

出现激发能交换,即



当 $R \rightarrow \infty$ 时,两个态 ${}^1\Pi$ 和 ${}^3\Pi$ 有相同能量,即简并,但是,当核间距减小时,产生微扰,使得 ${}^1\Pi + {}^3\Pi \rightarrow {}^1\Pi_g + {}^3\Pi_u$, 从而出现 van der Waals 极大,见图 1.4.

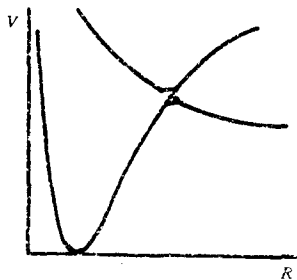


图 1.3 避免相交

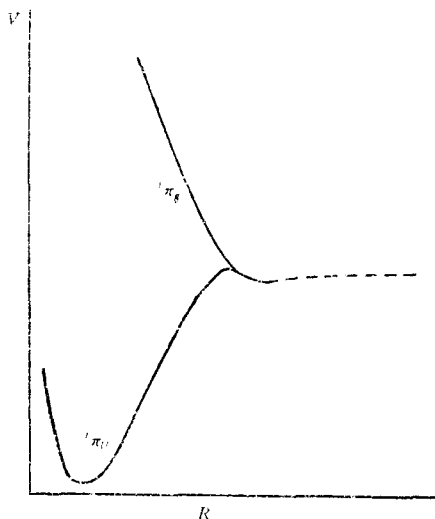


图 1.4 van der Waals 极大

§ 1.2.2 Wentzel-Brillouin-Kramers(WBK)法和 Dunham 分析^[6]

WBK 法适用于含重原子的单自由度体系,计算双原子分子的振转运动. 设一维 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon - E)\psi = 0 \quad (1.7)$$

且令

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar} \int \omega dx} \quad (1.8)$$

当量子数高和粒子质量大时,量子力学的结果将趋近经典力学的,即 Planck 常量将不重要, y 可展开为 $(\frac{\hbar}{i})$ 的级数

$$y = y_0 + (\frac{\hbar}{i})y_1 + (\frac{\hbar}{i})^2 y_2 + \dots \quad (1.9)$$

然而,当 $\varepsilon = E$ 时,有两个奇异点出现, Kramers 用某些表示式在奇异点补充 ψ , 而 Zwaan 在复平面上绕过奇异点. Dunham 应用近似程度高的 Zwaan 方法,给出力常数与光谱常数的联系式:

$$\omega_e = f_2 / h c \alpha_e \quad (1.10)$$

$$-\chi_e = f_4 / 16 h c \alpha_e^2 - 5 f_3^2 / 48 h^2 c^2 \alpha_e^3 \omega_e \quad (1.11)$$

$$B_e = h / 8 \pi^2 c m R_e^2 \quad (1.12)$$

$$-\alpha_e = \frac{2 B_e}{\omega_e} [3 + f_3 / h c (2 \alpha_e^3 B_e \omega_e)^{1/2}] \quad (1.13)$$

$$D_e = 4 B_e^3 / \omega_e^2 \quad (1.14)$$

和

$$f_2 = 4 \pi^2 m \omega_e^2 c^2 \quad (1.15)$$

$$f_3 = -\frac{3 f_2}{R_e} (1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2}) \quad (1.16)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 (1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2})^2 - \frac{8 \omega_e \chi_e}{B_e} \right] \quad (1.17)$$

综上所述,显然分子势能函数能够同时确定分子的能量、几何、力学与光谱性质,即完全描述分子性质.

§ 1.2.3 多原子分子

双原子分子的势能函数一般只有一个极小,一个独立内坐标,一组光谱常数 $\omega_e, \chi_e, B_e, \alpha_e$ 和 D_e , 谐性与非谐性力常数可有 f_2, f_3 和 f_4 , 没有交叉力常数. 多原子分子的势能函数及其与分子的能量、几何、力学和光谱性质的联系,即使最简单的三原子分子,也比双原子分子的复杂多了. 本书限于原则性讨论这些联系,而着重于分子势能函数和原子分子碰撞方面.

含 n 个原子的多原子分子有 $3n$ 个力学自由度,其中振动自由

度 $S=3n-6$ (非线性分子) 或 $3n-5$ (线型分子). 设原子核在平衡位置附近作微振动, 故略去高于平方的项, 并且各一阶导数均为零, 又令平衡点势能为零, 则势能展式为

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} b_{ij} q_i q_j \quad (1.18)$$

q_i, q_j 为内坐标, b_{ij} 即谐性力常数 f_{ij} , 且 $b_{ij} = b_{ji}$. 实际上, 还应考虑非谐性三阶四阶的非交叉和交叉力常数, 如 f_{iii}, f_{iii} 和 f_{ijj} 等. 分子动能的一般形式为

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (1.19)$$

式中 $\dot{q}_i, \dot{q}_j$ 为坐标的时间一次导数, 称为广义速度, 系数 a_{ij} 也是对称的, 即 $a_{ij} = a_{ji}$.

多原子分子势能表面上的定态点 (stationary points) 有三类, 即极小、极大和鞍点 (saddle point). 极小点可多于一个, 最低能量的极小点代表稳定基态, 其他极小点为亚稳态. 鞍点也是有重要物理意义的. 定态点的数学条件为

$$\begin{aligned} \text{定态点} \quad & \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) = 0, & \text{对所有内坐标 } i \\ \text{极小} \quad & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i^2} \right) > 0, & \text{对所有内坐标 } i \\ \text{极大} \quad & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i^2} \right) < 0, & \text{对所有内坐标 } i \\ \text{鞍点} \quad & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j^2} \right) < 0, \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i^2} \right) > 0 & i \text{ 是除 } j \text{ 以外的所有内坐标} \end{aligned} \quad (1.20)$$

势能表面不仅描述定态点的分子势能与分子几何的关系, 而且在整个空间范围内给出势能与几何的关系. 实际分子体系的势能表面是光滑的, 故可用连续可导的解析函数来表述, 进而用于原子分子碰撞.

§ 1.2.4 简正分析^[7]

只有讨论简正分析才能了解多原子分子光谱. 力学运动的拉氏方程为

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i=1, 2, \dots, s \quad (1.21)$$

式中拉氏函数 $L=T-V$. 代入(1.18)和(1.19)式, 则拉氏方程为

$$\sum_i a_{ij} \ddot{q}_i + \sum_j b_{ij} \dot{q}_j = 0, \quad i=1, 2, \dots, s \quad (1.22)$$

这是 S 个常系数线性齐次微分方程组, 对每个坐标均解出由 S 个不同频率和初相的简单谐振动的合成振动. 可以证明^[8], 当 T 或 V 大于零, 或 S 个根不相同, 可进行正交坐标变换, 即由 $q_1, q_2, \dots, q_s$ 变为简正坐标 $Q_1, Q_2, \dots, Q_s$, 这时势能矩阵 $B=(b_{ij})_{ss}$ 和动能矩阵 $A=(a_{ij})_{ss}$ 均对角化, 则在简正坐标中有

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \lambda_i Q_i^2 \quad (1.23)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \dot{Q}_i^2 \quad (1.24)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_l}\right) + \frac{\partial V}{\partial Q_l} = 0, \quad l=1, 2, \dots, s \quad (1.25)$$

其解为

$$Q_l = B_l \sin(2\pi\nu_l t + \beta_l), \quad l=1, 2, \dots, s \quad (1.26)$$

在任何第 l 个简正振动中, 分子中全部原子都以相同频率 ($2\pi\nu_l$) 与初相 β_l 进行简谐振动, 只是振幅大小不同.

例如, C_{2v} 群的三原子分子 YX_2 , 有三个简正坐标 ($S=3 \times 3 - 6=3$) 和三个简正振动方式, 其原子核振动方式为



简正振动方式	ν_1	ν_2	ν_3
不可约表示	A_1	A_1	B_1
红外光谱	活性(π)	活性(π)	活性(σ)
拉曼光谱	活性(p)	活性(p)	活性(d)