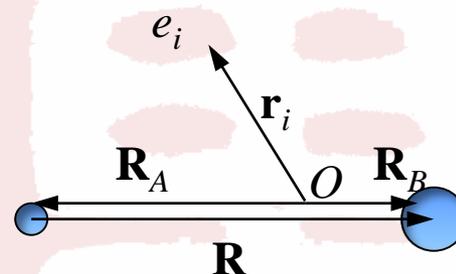


§ 3.2.2 分子轨道理论—轨道近似



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。

§ 3.2.2 分子轨道理论—轨道近似



LCAO近似:

分子轨道 ψ_i 近似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, 但一般并不正交。

对于线性分子或双原子分子, ϕ_j 常选为Slater型轨道。

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

与原子一样, 在单电子近似下, 分子有一系列的单电子波函数, 即分子轨道和相应的单电子能量(轨道能)。这些轨道有一定的能量次序, 基态分子中的电子按照能量最低原则和Pauli原理占据这些轨道(基态电子组态)。



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

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

$$m=0 \text{ 时, } Y_{l,\cos} = Y_{l,0}$$

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

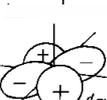
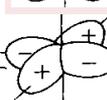
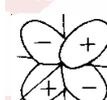
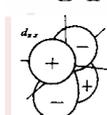
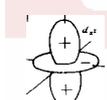
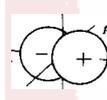
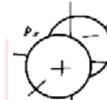
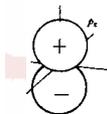
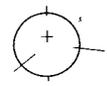
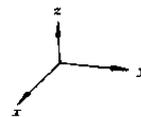
$$Y_{l,\sin} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{l|m|} - Y_{l|m|}^*)$$

§ 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	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
		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}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
		d_{yz}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	2	$d_{x^2-y^2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
		d_{xy}	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$





能量相近原则

只有能量相近的两个原子轨道才能有效地组成分子轨道。

设 ϕ_A 、 ϕ_B 分别是A、B原子的原子轨道，分子轨道 ψ 是其线性组合：

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

仿照 H_2^+ 的做法，利用线性变分法可以得到系数 C_A 和 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 分别近似为轨道 ϕ_A 、 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：

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

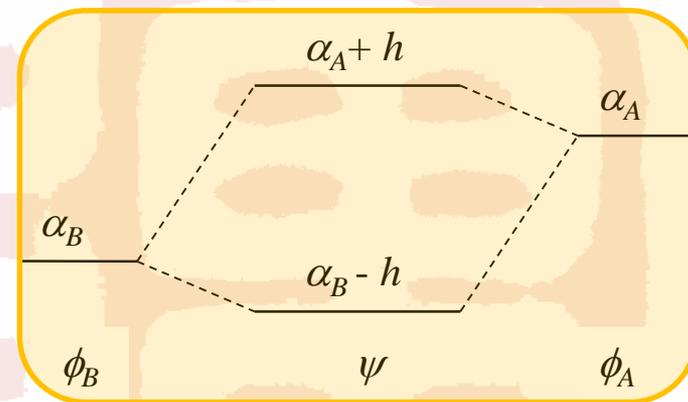
方程的两个根分别为：

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

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

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

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。



§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则



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 $\psi_1 = C_{A1}\phi_A + C_{B1}\phi_B$  ϕ_B 是 ψ_1 的主要成分。

如果 $\alpha_A - \alpha_B \gg -2\beta$

则 $h \sim 0$ ，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



把 E_2 代回方程组，得：

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

反键轨道 $\psi_2 = C_{A2}\phi_A + C_{B2}\phi_B$  ϕ_A 是 ψ_2 的主要成分。

如果 $\alpha_A - \alpha_B \gg -2\beta$

则 $h \sim 0$ ，且 $\frac{C_{B2}}{C_{A2}} \ll 1$

此时，
 $\psi_2 \approx C_{A2}\phi_A$
 $E_2 = \alpha_A + h \approx \alpha_A$



如果两个原子轨道能量相差很大，则这两个原子轨道就不能形成有效的分子轨道：

成键轨道仍然是原来能量较低的原子轨道；而反键轨道仍然是原来能量较高的原子轨道。

成键的能量相近原则：

只有能量相近的原子轨道才能组成有效的分子轨道，其成键作用才显著($h \neq 0$)。

§ 3.2.2 分子轨道理论—共价键条件—能量相近原则

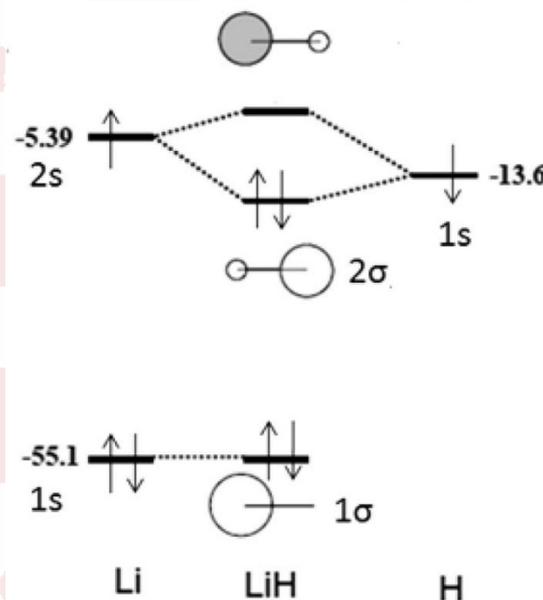


例如，LiH分子：SCF-LCAO-MO计算结果 [B. J. Ransil, Rev. Mod. Phys. 32, 245 (1960)], LiH分子的两个最低的占据分子轨道为：

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

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

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分子的成键分子轨道。其主要成分是 $(2s)_{\text{Li}}$ 和 $(1s)_{\text{H}}$ ，而Li原子的另外两个原子轨道 $(1s)_{\text{Li}}$ 和 $(2p_z)_{\text{Li}}$ 的贡献相对较小。



Li($2s$)和H($1s$)能量相近
图中轨道能单位(eV)



最大重叠原则

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**。

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

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

由 E_1 和 E_2 的表达式， ϕ_A 和 ϕ_B 形成的成键轨道的能量 E_1 与 $-\beta$ 有关， $-\beta$ 越大， E_1 越低，成键作用越显著。

§ 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,

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

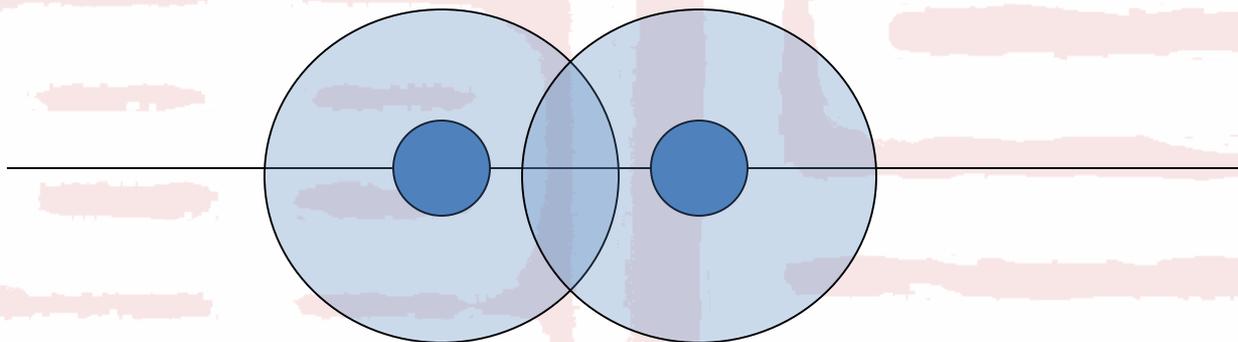
第二项可以略去, 得

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

即 $-\beta$ 与 S 成正比。当两个原子轨道重叠最大时, $-\beta$ 最大, 成键作用最强。

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

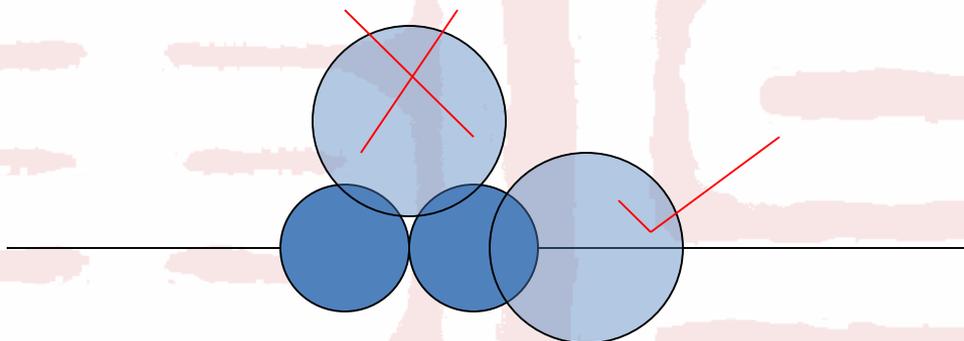


两个 $(1s)_{Li}$ 形成的分子轨道，基本上还是原来的原子轨道，这种分子轨道称为非键轨道。

前面讨论的LiH分子的 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特定方向上，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 轴方向上才能与 $2p_z$ 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



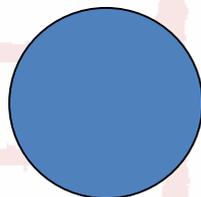
常用的对称性：（对称元素，对称操作）

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



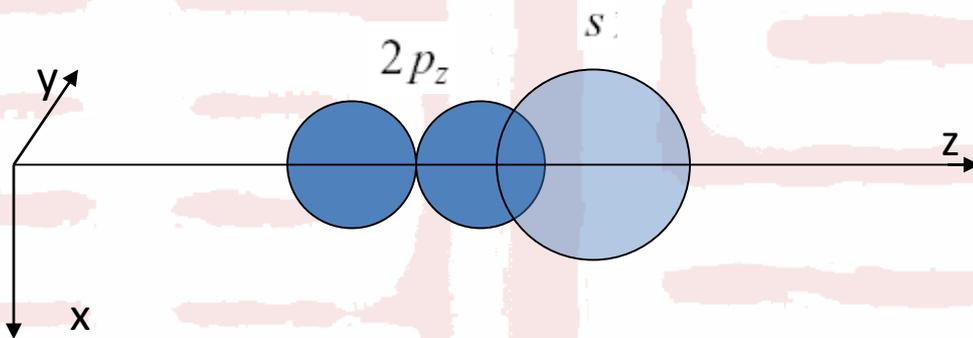
而 $2p_z$ 轨道则不同， $2p_z$ 对于绕 z 轴的旋转操作是对称的，对 X - Y 平面的反射操作， $2p_z$ 则改变符号，所以称 $2p_z$ 对 X - Y 平面的反射操作是反对称的。

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：

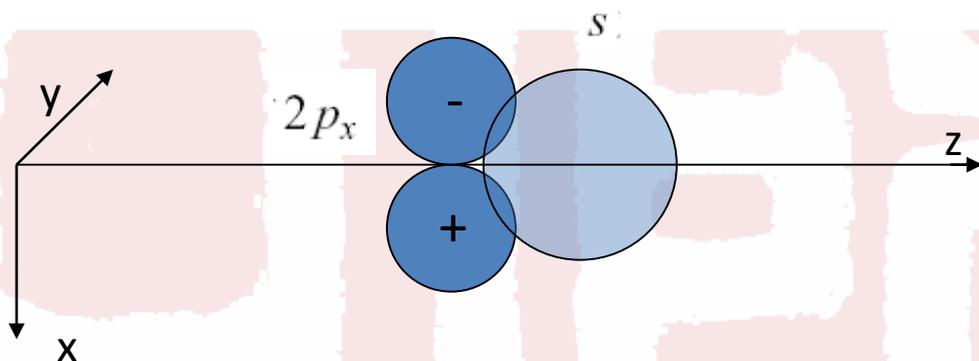
$2p_z$ 与 s 对称性是匹配的，对于通过键轴（ z 轴）的旋转操作是对称的，对 Y - Z 平面的反射也都是对称的。



§ 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:

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

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} 在 v_1 和 v_2 上大小相等、符号相反，所以：

$$\beta=0$$

完全不能成键。

在LiH分子的 1σ 和 2σ 轨道中，完全没有 $(2p_x)_{Li}$ 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。

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

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