

前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第三章 双原子分子	67
3.1 氢分子离子	67
3.1.1 分子轨道表示为原子轨道的线性组合	67
3.1.2 H_2^+ 的线性变分处理	68
3.1.3 积分 α , β 和 S 的计算	69
3.1.4 H_2^+ 的共价键	70
3.2 分子轨道理论	72
3.2.1 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似	72
3.2.2 单电子近似 (轨道近似)	72
3.2.3 LCAO 近似	73
3.2.4 电子的填充规则	73
3.3 形成共价键的条件	74
3.3.1 能量相近原则	74
3.3.2 最大重迭原则	75
3.3.3 对称性匹配原则	76
3.4 同核双原子分子	77
3.4.1 双原子分子的分子轨道的类型和符号	77
3.4.2 从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态	78
3.4.3 第一周期的同核双原子分子和离子	78
3.4.4 第二周期的同核双原子分子	79
3.5 异核双原子分子	81
3.5.1 异核分子轨道的形成和键矩	81
3.5.2 异核双原子分子的成键情况举例	81
3.6 双原子分子的光谱项	82
3.6.1 双原子分子的分子轨道分类	82
3.6.2 双原子分子的光谱项	83
3.6.3 常见电子组态的光谱项	83
3.6.4 分子状态的对称性	84
3.6.5 双原子分子的光谱项举例	85
3.7 价键理论及其对 H_2 分子的处理	86
3.7.1 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 H_2 的处理	86
3.7.2 价键理论的要点	88
习题	88

第三章 双原子分子

两个原子可以结合在一起而形成稳定的分子，分子中原子间有一种相互吸引的作用，这种作用称为化学键。化学键主要有三种类型：共价键、离子键、金属键。本章仅讨论双原子分子的共价键，双原子分子的共价键理论主要有分子轨道理论和价键理论，本章将从简单的例子开始，逐渐引出这两种理论。

3.1 氢分子离子

氢分子离子是最简单的分子：两个原子核和一个电子，对氢分子离子的研究具有基本的意义，从中可以了解共价键的本质。

3.1.1 分子轨道表示为原子轨道的线性组合

氢分子离子中单电子波函数和能量的确定，归结为解其 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right]\psi = \epsilon\psi \quad (3-1)$$

其中 r_a, r_b, R 如图 3.1 所示。方程(3-1)采用了原子单位，这个方程在椭圆坐标系下可以精确求解，但是多电子分子的 Schrödinger 方程都不能严格求解，所以方程(3-1)的精确求解没有普遍性，在这里不予介绍，下面用线性变分法解方程(3-1)。

对于在基态下的 H_2^+ ，如果电子在氢核 a 附近运动，即 $r_a \ll r_b, r_a \ll R$ ，则方程(3-1)可近似地写为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right]\psi = \epsilon\psi$$

这显然是氢原子 a 的 Schrödinger 方程。其基态就是氢原子的 $1s$ 态，记为

$$1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \quad (3-2)$$

同理，当 H_2^+ 的电子在氢核 b 附近运动时，其基态也是氢原子的 $1s$ 态，记为

$$1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b} \quad (3-3)$$

当 H_2^+ 的电子在其它区间运动时，其基态应不同于 $1s_a$ 或 $1s_b$ ；但 ψ 又应与 $1s_a$ 或 $1s_b$ 有关，因为至少在电子分别靠近两个核时的特殊情况下， ψ 就分别近似为 $1s_a$ 或 $1s_b$ 作为粗糙的近似，可以把 ψ 表示为 $1s_a$ 和 $1s_b$ 线性组合

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b \quad (3-4)$$

这种近似称为分子轨道表示为原子轨道的线性组合，简称 LCAO 近似(linear combination of atomic orbitals)。

在原子结合成分子的过程中，原子轨道一般较大的形变。如果像(3-4)式那样仅用两个原子轨道的线性组合来表示分子轨道 ψ ，显然是很粗糙的。为了提高精确度，应该用大量的原子轨道的线性组合来表示分子轨道 ψ ：

$$\psi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_a + c_6 2p_b + \dots \quad (3-5)$$

其中组合系数 c_1, c_2, \dots 可由变分法得到。因这种变分法的参数是线性组合系数，故称为线性变分法，如果每一个原子轨道都是其对应的 Schrödinger 方程的精确解，则通常假定所有这些精确解构成一个完备系。在这个假定下，(3-5)式的展开式中应包括无限多个原子轨道，由此展开式所表示的分子轨道 ψ 才能达到数学上严格精确的程度。在实际应用中，一般只取有限个原子轨道的线性组合表示分子轨道 ψ ，在这种情况下，(3-5)

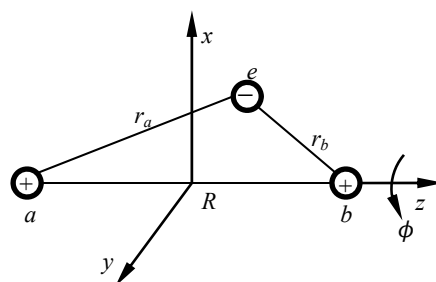


图 3.1 氢分子离子 H_2^+

式显然是一种近似——LCAO 近似。

对于一个特定的分子轨道 ψ ，展开式(3-5)中只有少数几个原子轨道的贡献是主要的。例如 CO 分子的一个占据电子的成键分子轨道，主要应由碳和氧原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道组合而成，其它原子轨道，如 $1s$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$ 等轨道，对 CO 的成键贡献应很小。为了定性地讨论问题，仅用碳和氧的 $2s$ 和 $2p$ 轨道组合起来，将能反映出 CO 成键的主要特征，同样，对氢分子离子 H_2^+ ，对其共价键起主要作用的是氢原子的 $1s$ 轨道，可以用两个氢原子的 $1s$ 轨道线性组合(3-4)式来定性地讨论 H_2^+ 的成键问题。

3.1.2 H_2^+ 的线性变分处理

令(3-1)式的 Hamilton 算符为 \hat{H} ，即
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (3-6)$$

则(3-1)式变为
$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \quad (3-7)$$

上式左乘 ψ^* 并对整个空间积分，得
$$\epsilon = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dv}{\int \psi^* \psi dv} \quad (3-8)$$

将(3-4)式代入上式（考虑到 $1s_a$ 和 $1s_b$ 均为实函数，且 c_1 和 c_2 一般也为实数，从而 $\psi^* = \psi$ ），得

$$\epsilon = \frac{\int (c_1 1s_a + c_2 1s_b) \hat{H} (c_1 1s_a + c_2 1s_b) dv}{\int (c_1 1s_a + c_2 1s_b)^2 dv} \quad (3-9)$$

令
$$H_{aa} = \int 1s_a \hat{H} 1s_a dv = \int 1s_b \hat{H} 1s_b dv = H_{bb} = \alpha \quad (3-10)$$

$$H_{ab} = \int 1s_a \hat{H} 1s_b dv = \int 1s_b \hat{H} 1s_a dv = H_{ba} = \beta \quad (3-11)$$

$$S_{ab} = \int 1s_a 1s_b dv = \int 1s_b 1s_a dv = S_{ba} = S \quad (3-12)$$

$$S_{aa} = \int (1s_a)^2 dv = \int (1s_b)^2 dv = S_{bb} = 1 \quad (3-13)$$

在上面四个等式中， $H_{aa} = H_{bb}$ 是因为 a 和 b 是等价的， $H_{ab} = H_{ba}$ 是因为 \hat{H} 是 Hermite 算符， $S_{aa} = S_{bb} = 1$ 是因为 $1s_a$ 和 $1s_b$ 都是归一化的。把这四个等式代入到(3-9)式中，得

$$\epsilon = \frac{c_1^2 \alpha + 2c_1 c_2 \beta + c_2^2 \alpha}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S} \quad (3-14)$$

按照变分原理，有

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} = \frac{\partial \epsilon}{\partial c_2} = 0$$

把(3-14)式代入上式，得
$$(\alpha - \epsilon)c_1 + (\beta - S\epsilon)c_2 = 0 \quad (\beta - S\epsilon)c_1 + (\alpha - \epsilon)c_2 = 0 \quad (3-15)$$

这个方程组是线性齐次方程组， c_1 和 c_2 有非零解的条件是其系数行列式为零：

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - S\epsilon \\ \beta - S\epsilon & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3-16)$$

这个方程称为久期方程，因其与描述行星的久期运动的方程相似而得名。

解久期方程(3-16)式，得
$$\epsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad \epsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (3-17)$$

把 ϵ_1 代回到方程组(3-15)式，得

$$c_1 = c_2$$

对应于 ϵ_1 的分子轨道记为 ψ_1 ，则由(3-4)式得
$$\psi_1 = c_1(1s_a + 1s_b)$$

可由 ψ_1 的归一化条件确定：
$$1 = \int \psi_1^2 dv = c_1^2(2 + 2S)$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

最后得
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(1s_a + 1s_b) \quad (3-18)$$

把 ϵ_2 代入到方程组(3-15)式，用相同的方法可得

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(1s_a - 1s_b) \quad (3-19)$$

3.1.3 积分 α , β 和 S 的计算

在 H_2^+ 的能量和波函数中含有积分 α , β 和 S , 这些积分可采用椭球坐标系计算. 在椭球坐标系中, 变量为 μ, ν, ϕ , 它们的定义是

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad 1 \leq \mu < \infty \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad -1 \leq \nu < 1 \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad (3-20)$$

r_a, r_b, R, ϕ 示于图 3.1 中, 椭球坐标与直角坐标的关系为

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \phi \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \phi \quad z = \frac{R}{2} \mu \nu \quad (3-21)$$

椭球坐标系中的体积元为
$$dv = \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (3-22)$$

关于椭球坐标系的详细讨论可参阅 “H.Eyring, *et al.*, *Quantum Chemistry*, John Wiley, 1957”. 由(3-20)式可解出

$$r_a = \frac{1}{2} R(\mu + \nu) \quad r_b = \frac{1}{2} R(\mu - \nu) \quad (3-23)$$

下面利用椭球坐标系计算积分 S, α, β .

$$S = \int 1s_a 1s_b dv = \int e^{-r_a} \cdot e^{-r_b} dv = \frac{R^3}{8\pi} \int e^{-R\mu} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = (1 + R + \frac{1}{3}R^2) e^{-R} \quad (3-24)$$

当核间距 $R=0$ 时, $S=1$; 当 $R=\infty$ 时, $S=0$; 当 $0 < R < \infty$ 时, $1 > S > 0$. 实验发现在 H_2^+ 的平衡构型下, $R_e = 2a.u.$, 由上式可得平衡构型下的
$$S_e = 0.586 \quad (3-25)$$

可见 S 表示两个轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的重迭程度, 故 S 称为重迭积分. 图 3.2 表示了两个轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的重迭情况和重迭积分的大小.

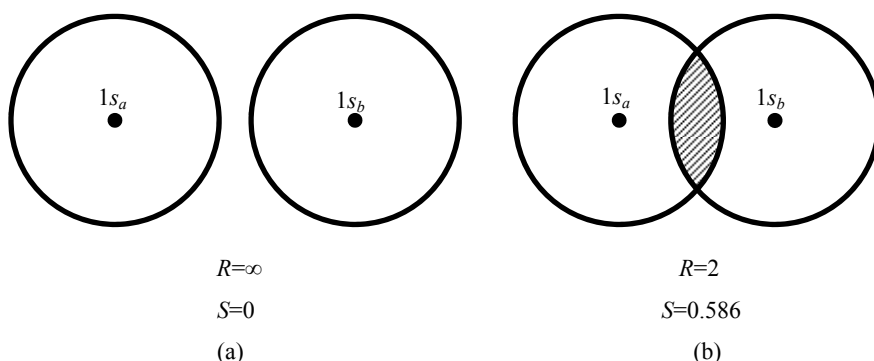


图 3.2 原子轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的重迭情况

同学们常常以为原子轨道都是相互正交的, 故 S 应恒为零, 这种理解是错误的, 在这里应强调: 只有属于同一个原子的原子轨道才是正交的; 属于不同原子的原子轨道, 因其不是同一个 Hamilton 算符 (是 Hermite 算符) 的本征函数, 故它们并不相互正交, 以后我们会看到, 正是不同原子的原子轨道间的重迭积分 S , 才导致了共价键的形成.

下面计算积分 α . 由(3-10)式得

$$\alpha = \int 1s_a \hat{H} 1s_a dv = \int 1s_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] 1s_a dv = \int 1s_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] 1s_a dv + \frac{1}{R} \int 1s_a^2 dv - \int \frac{1s_a^2}{r_b} dv = \epsilon_a + \frac{1}{R} - \int \frac{1s_a^2}{r_b} dv \quad (3-26)$$

其中 ϵ_a 为孤立的氢原子的基态能量 $\epsilon_a = 0.5 a.u.$, $\frac{1}{R}$ 为核间排斥能, 在平衡构型下, $R = 2 a.u.$, $\frac{1}{R} = 0.5 a.u.$, $-\frac{1s_a^2}{r_b}$ 为

$1s_a$ 态的电子与核 b 的吸引能, 可见 α 主要与粒子间的 Coulomb 作用有关, 故称 α 为 Coulomb 积分, 可用椭

球坐标系计算 $\int \frac{1s_a^2}{r_b} dv$, 即

$$\int \frac{1s_a^2}{r_b} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-2ra}}{r_b} dv = \frac{2}{\pi R} \int \frac{e^{-R(\mu+\nu)}}{\mu-\nu} \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = \frac{1}{R} - (1 + \frac{1}{R}) e^{-2R} \quad (3-27)$$

把上式代入到(3-26)式中, 得

$$\alpha = \epsilon_a + (1 + \frac{1}{R}) e^{-2R} \quad (3-28)$$

在平衡构型下, $R_e = 2a.u.$, 得

$$\alpha_0 = -0.486 \approx \epsilon_0 \quad (3-29)$$

即 Coulomb 积分 α 与原子轨道能量 ϵ_a 近似相等.

下面计算积分 β . 由(3-11)式得 $\beta = \int 1s_a \hat{H} 1s_b dv = \int 1s_a [-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}] 1s_b dv$

$$= \int 1s_a [-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b}] 1s_b dv + \frac{1}{R} \int 1s_a 1s_b dv - \int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv = \epsilon_b S + \frac{1}{R} S - \int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv \quad (3-30)$$

这个积分也称为交换积分 β , 但与第二章中出现的交换积分 K 完全不同. 上式的第三项可用椭球坐标系计算:

$$\int \frac{1s_a 1s_b}{r_a} dv = \frac{1}{\pi} \int \frac{e^{-ra} \cdot e^{-rb}}{r_a} dv = \frac{2}{\pi R} \int \frac{e^{-R\mu}}{\mu+\nu} \frac{1}{8} R^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi = (1+R) e^{-R} \quad (3-31)$$

把上式和(3-24)式代入到(3-30)式中, 得 $\beta = [\epsilon_b + \frac{1}{R} + (\epsilon_b - \frac{2}{3})R + \frac{1}{3}R^2 \epsilon_b] e^{-R}$ (3-32)

因为 ϵ_b 是基态氢原子 b 的能量, 所以 $\epsilon_b = -0.5a.u.$; 在平衡构型下, $R_e = 2a.u.$, 得

$$\beta_e = -0.406 \quad (3-33)$$

用 S_e, α_e, β_e 的值分别代替 ϵ_1 和 ϵ_2 中的 S, α, β 就得到了在平衡构型下的 H_2^+ 的能量:

$$\epsilon_{1e} = \frac{\alpha_e + \beta_e}{1 + S_e} = -0.562a.u. \quad \epsilon_{2e} = \frac{\alpha_e - \beta_e}{1 - S_e} = -0.193a.u. \quad (3-34)$$

3.1.4 H_2^+ 的共价键

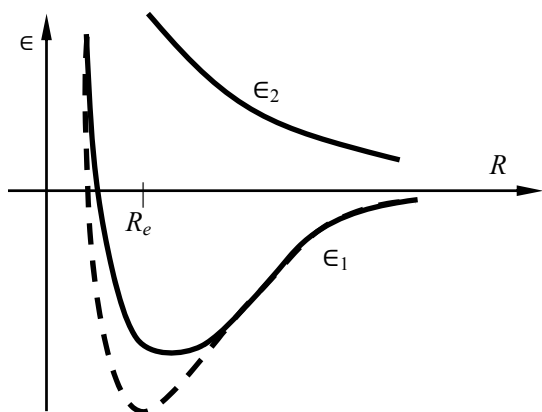


图 3.3 H_2^+ 的势能曲线 ($H+H^+$ 的能量为零)

由以上的讨论可知, ϵ_1 和 ϵ_2 都是 R 的函数, 即可把 ϵ_1 和 ϵ_2 分别写为 $\epsilon_1(R)$ 和 $\epsilon_2(R)$. 当 H_2^+ 离解时, $R = \infty$, 其能量为一个氢原子的能量 $-0.5a.u.$, 若选取 $R = \infty$ 的能量为能量零点, 则能量曲线 $\epsilon_1(R)$ 和 $\epsilon_2(R)$ 如图 3.3 所示, 这种总能量与核间距关系的曲线称为势能曲线, 图 3.3 中的虚线为 $\epsilon_1(R)$ 的实验值.

H_2^+ 只有一个电子, 当 H_2^+ 处于基态时, 该电子应占据 ϵ_1 轨道, 从图 3.3 可以看出, 在平衡构型下 $R_e = 2a.u.$, 按照计算结果, H_2^+ 的能量为 $-0.562a.u.$, 低于 H_2^+ 离解时的能量 $-0.5a.u.$, H_2^+ 能稳定地存在, 这种原子 (或离子) 间的结合作用称为化学键. 下面我们来考察 H_2^+ 共价键的本质.

按照波函数的统计解释, $|\psi|^2$ 表示电子的几率密度. 显然, $e|\psi|^2$ 表示电子的电荷密度 (其中 e 为电子电荷的绝对值). 在原子单位下, $e=1$, 所以在原子单位下的 $|\psi|^2$ 即为电荷密度, 由(3-18)和(3-19)式, 可以写出 ψ_1 和 ψ_2 两种状态的电密度表达式:

$$|\psi_1|^2 = \frac{1}{2+2S} [1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a)(1s_b)] \quad |\psi_2|^2 = \frac{1}{2-2S} [1s_a^2 + 1s_b^2 - 2(1s_a)(1s_b)] \quad (3-35)$$

在椭球坐标系中, 令 $\phi=0$, 则 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 都是 μ 和 ν 的函数, 若指定 $|\psi_1(\mu, \nu)|^2 = c_1$, $|\psi_2(\mu, \nu)|^2 = c_2$, 当 c_1 和 c_2 取不同值时, 便会得到一系列曲线, 这种曲线称为等 (电子) 密度线. $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 的等密度线分别为图 3.4 的(a)和(b). 在核间区域, 处于 ψ_1 态的电子密度大于 ψ_2 态的电子密度. $|\psi_2|^2$ 在键轴的中垂面上 $r_a = r_b$ 的值为零, 这称为节面.

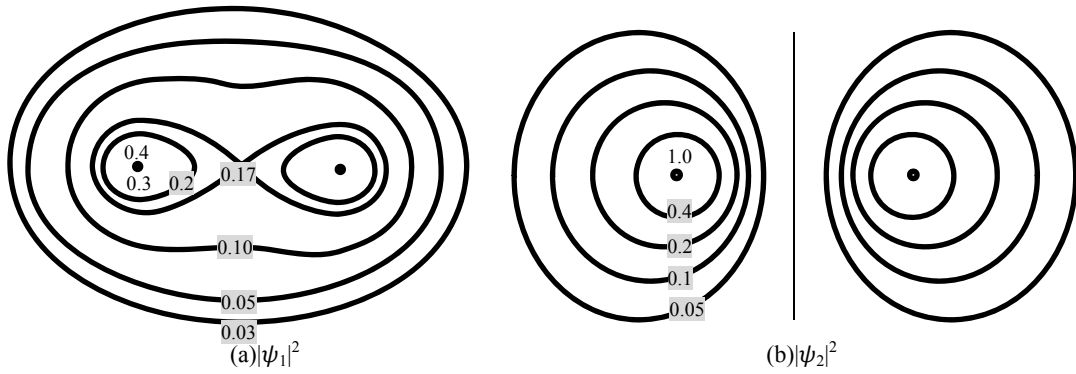


图 3.4 H_2^+ 的等(电子)密度线

假设 H_2^+ 没有成键效应, 那么, H_2^+ 的电子或者处在 $1s_a$ 态, 或者处在 $1s_b$ 态, 且处在这两个原子轨道的几率相等, 设其电荷密度为 $|\psi|^2$, 则

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2}(1s_a)^2 + \frac{1}{2}(1s_b)^2 \quad (3-36)$$

由(3-35)式和(3-36)式可以比较, 在形成共价键的过程中, 键轴中垂面上 ($r_a=r_b$) 电子密度的变化情况:

$$|\psi_1|^2 - |\psi|^2 = \frac{2(1s_a)(1s_b) - S(1s_a^2 + 1s_b^2)}{2(1+S)} \Big|_{r_a=r_b} = \frac{1-S}{1+S}(1s_a)^2$$

因为 $0 < S < 1$, 所以在 $r_a=r_b$ 的键轴中垂面上 $|\psi_1|^2 > |\psi|^2$ (3-37)

这说明, 在形成共价键的过程中, 由于原子轨道的有效重叠, 致使核间区的电子电荷密度增加. 其作用相当于“电子桥”, 把两个 H^+ 拉在一起形成共价键, 这就是共价键的本质, 这种对共价键的理解是以静电力为基础的。

实际上, 以能量为基础来理解共价键应更为合理. 在形成共价键的过程中, 因电子的分布更集中于两个核之间, 所以电子与核的引力势能的增加大于两核排斥势能的增加, 以致总势能降低, 而且总能量也降低, 这正如图 3.3 的 ϵ_1 曲线所示: 在平衡位置 R_e , 总能量有最低点, 从而形成稳定的共价结合. 对应于 ϵ_1 的轨道 ψ_1 , 称为成键轨道. 图 3.3 的曲线 ϵ_1 称为吸引态曲线。

如果 H_2^+ 的电子处在 ψ_2 态, 则电子的能量 ϵ_2 高于基态 ϵ_1 的能量, ψ_2 为第一激发态. 容易验证, 处于第一激发态 ψ_2 的电子, 其在核间区域的电荷密度 $|\psi_2|^2$ 小于 $|\psi|^2$. 这时两个氢核 H^+ 的静电排斥作用会大于电子对两个氢核的吸引作用, H_2^+ 倾向于离解, 从能量的角度, 由图 3.3 的 ϵ_2 能量曲线可知, 两个氢核相距越远能量 ϵ_2 越低. 这是一个不稳定的状态, 处在这一状态的 H_2^+ 会迅速离解为 $H+H^+$, 对应于 ϵ_2 的轨道 ψ_2 称为反键轨道. 图 3.3 曲线 ϵ_2 称为排斥态曲线。

总结氢分子离子 H_2^+ 的讨论, 我们可以得到一些定性的结论: 两个原子轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 的线性组合, 可以得到两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 , 其中一个分子轨道的能量 ϵ_1 低于其原子轨道的能量, 这个分子轨道称为成键轨道, 另一个分子轨道的能量 ϵ_2 高于其原子轨道的能量, 这个分子轨道称为反键分子轨道. 在基态时, 电子会占据能量低的成键轨道。

可以把这个结论用能级图直观地表示出来. 由(3-29)式可知, 在平衡构型下, Coulomb 积分 α . 近似地等于氢原子轨道能量 ϵ_a (或 ϵ_b), 所以可用 α 表示原子轨道的能量, 作为定性的直观图形表示, 可忽略(3-17)式的重叠积分 S , 所以成键轨道能量和反键轨道能量分别为

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \epsilon_2 = \alpha - \beta \quad (3-38)$$

由(3-33)式可知, 交换积分 β 小于零. 其能级图为图 3.5 图中的两边为原子轨道的能级 α , 中间为分子轨道的能级 ϵ_1 和 ϵ_2 .

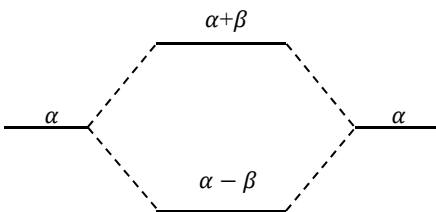


图 3.5 H_2^+ 能级图

最后还须强调, 这种对 H_2^+ 的处理方法, 因为只用两个原子轨道的线性组合来表示分子轨道, 因而是非常粗糙的, 只具有定性的意义。

3.2 分子轨道理论

上一节讨论的是只含有一个电子的分子（离子）体系 H_2^+ ，这一节我们讨论含有多个电子的双原子分子的常用处理方法——分子轨道法。分子轨道法采用的基本近似是：Born-Oppenheimer 近似，非相对论近似，单电子近似，LCAO 近似。

3.2.1 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似

象对多电子原子的处理一样，分子轨道法处理含有多个电子的双原子分子和多原子分子时一般都采用 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似。

分子中的原子核处在永不休止的振动状态中，由于原子核的质量比电子的质量大得多，因而核运动的速度比电子的速度小得多。核位移所引起的势场的微小变化，迅速运动的电子总能跟得上这种变化而建立起新的运动状态。对于研究分子的化学键问题，可以不考虑核的运动，只处理在核固定情况下电子的运动，从而把核和电子的运动分产处理。这就是 Born-Oppenheimer 近似，在这种近似下，核的坐标是常数，即在某一确定的分子构型下处理电子的运动。Born-Oppenheimer 近似对于一般的应用说来是足够精确的；但对于化学反应机理的研究，用为核的振动状态对化学反应起若重要作用，所以不宜采用 Born-Oppenheimer 近似。

原子的价电子对分子化学键的形成起主要作用，除了非常重的原子之外，一般原子的价电子的相对论效应并不显著，所以在分子轨道法中常忽略相对论效应，即采用非相对论近似。

考虑含有 N 个电子的双原子分子，在 Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似下，采用原子单位，其 Hamilton 算符和 Schrödinger 方程分别为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (3-39)$$

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3-40)$$

式中 Z_a 和 Z_b 分别为两个原子的原子序数， r_{ai} 和 r_{bi} 分别为电子 i 与两个核的距离， r_{ij} 为电子 i 和电子 j 间的距离， R_{ab} 为两个核间的距离， Ψ 为分子的总的电子波函数， E 为分子的总能量。

除了 $N=1$ 这种单电子双原子分子之外，其余双原子分子的 Schrödinger 方程(3-40)均不能精确求解，需要再进一步采用单电子近似（或称为轨道近似）。

3.2.2 单电子近似（轨道近似）

与在多电子原子中的处理方法一样，对于双原子分子，也采用单电子近似，即忽略电子间的瞬时相互作用，在单电子近似下，任一电子 i 的状态用一个单电子波函数(分子轨道) ψ_i 来描述，且有确定的轨道能量（即单电子能量） ϵ_i ，这样，电子 i 就在其余 $N-1$ 个电子的平均势场和两个原子核的势场中运动，若用 V_{ei} 表示其余电子对电子 i 作用的平均势能算符，则电子 i 所满足的单电子 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} + V_{ei} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3-41)$$

其中 V_{ei} 的函数形式取决于所采用的处理方法。当 V_{ei} 确定之后，就可以求解方程(3-41)以得到 ψ_i 和 ϵ_i ，由 ψ_i 和 ϵ_i 可确定分子体系的电子的总波函数 Ψ 和分子体系的总能量 E ：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_1(1) & \psi_1(2)\eta_1(2) & \cdots & \psi_1(N)\eta_1(N) \\ \psi_2(1)\eta_2(1) & \psi_2(2)\eta_2(2) & \cdots & \psi_2(N)\eta_2(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(1)\eta_N(1) & \psi_N(2)\eta_N(2) & \cdots & \psi_N(N)\eta_N(N) \end{vmatrix} \quad (3-42)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (3-43)$$

式中 η_i 为电子自旋波函数， $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ 为归一化因子。对于开壳层的电子组态，与多电子原子的波函数一样，有时需要由几个 Slater 行列式(3-42)线性组合起来以表示电子的总波函数。分子总能量的表达式(3-43)表明，分子的总能量除了各个单电子能量之和以及核间排斥能之外，还需减去电子间的总排斥能，这是因为在单电子近似下，当解电子 i 的 Schrödinger 方程得到 ϵ_i 时，其中考虑了电子 j 对电子 i 的作用；当解电子 j 的 Schrödinger 方程得到 ϵ_j 时，其中考虑了电子 i 对电子 j 的作用，求和项 $\sum_{i=1}^N \epsilon_i$ 中每对电子间的排斥能被计算两次，这就是

(3-43)式最后一项的由来。显然，对于多电子原子总能量的计算，只要采用了单电子近似，其总能量也须表示成各电子轨道能量之和并减去电子间总排斥能，但有时对于多电子原子的近似处理，常用电离能的负值来代替轨道能量，只有在这种情况下，总能量才能表示为轨道能量（即电离能的负值）之和。

3.2.3 LCAO 近似

分子轨道法的最后一个近似是 LCAO 近似，即分子轨道 ψ_i 表示为原子轨道或基函数 $\{\phi_j\}$ 的线性组合：

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_j \quad (3-44)$$

其中基函数 ϕ_i 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[(2-79)式]；对于分子轨道的定性讨论，例如上一节对于 H_2^+ 那样的讨论， ϕ_j 也可选为真实的原子轨道。

3.2.4 电子的填充规则

用分子轨道法可解出分子的一系列单电子波函数（分子轨道）和单电子能量（轨道能量）。这些轨道能量的高低不等，可按照轨道能量的高低排成能级顺序，分子中的所有电子都要遵循某种规则来占据这些分子轨道。对于分子的基态，电子填充分子轨道的规则，与基态原子的电子填充规则相同，即遵循能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则。

在这三条规则中，只有 Pauli 原理是不能违反的，因为这是由电子的固有性质所决定的，一如果电子没有遵循能量最低原理或 Hund 规则，例如能量较低的轨道未占据电子，而能量较高的轨道反而占有电子，这时分子所处的状态就是某种激发态。

由分子轨道法所解出来的分子轨道数目可以大于分子中电子的数目，这样就可以利用各种可能的占据轨道以构成分子的基态和各种激发态的电子组态，以及电子的总波函数 Ψ 。 Ψ 一经确定，就可由 Ψ 计算分子体系各种力学量的平均值，即可计算出分子基态和不同激发态的各种性质。所以，分子轨道法是研究分子和固体电子结构的有力理论工具。特别是对于某些体系激发态的研究，因激发态存在的寿命有时很短，实验研究常常比较困难，在这种情况下，理论计算就显得格外重要。分子轨道理论之所以能蓬勃发展，除了计算机的发展的推动作用之外，实际科学研究的需要是一个重要因素。目前，分子轨道理论所给出的计算结果，常能纠正由于实验误差所引起的错误结论。随着计算机的发展和普及，分子轨道理论对于研究分

于和固体的重要作用会日益显露出来，并被化学家和实验物理学家所应用和推广。

3.3 形成共价键的条件

按照分子轨道理论，分子轨道是由原子轨道的线性组合而形成的(常略作 LCAO-MO)，基态分子中的电子会占据其中能量较低的分子轨道 MO，从而形成共价键。但并不是任意的原子轨道 AO 间都能相互组合而形成有效的分子轨道、形成共价键。原子轨道必须满足一定的条件才能有效地形成分子轨道和共价键。这些条件称为成键的基本原则，共有三条：(1)能量相近原则；(2)最大重叠原则；(3)对称性匹配原则。下面我们举例说明这三条原则的含义并加以说明。

3.3.1 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地组成分子轨道。

例如 LiH 分子，Li 原子的 2s 轨道能量约为 -5.4eV，1s 轨道能量约为 -64.9eV，H 原子的 1s 轨道能量为 -13.6 eV。按照成键的能量相近原则，H 原子的 1s 轨道能量与 Li 原子的 2s 轨道能量相近，故可形成有效的分子轨道；Li 原子的 1s 轨道与 H 原子的 1s 轨道的能量差较大，故不能形成有效的分子轨道。下面我们来说明这一原则。

为了不失一般性，设 ϕ_a 和 ϕ_b 为不同原子的原子轨道，分子轨道母为 ϕ_a 和 ϕ_b 的线性组合：

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3-45)$$

仿照 H_2^+ 的作法，利用线性变分法可得到 c_a 和 c_b 所应满足的方程组：

$$(\alpha_a - \epsilon)c_a + (\beta - \epsilon S)c_b = 0 \quad (\beta - \epsilon S)c_a + (\alpha_b - \epsilon)c_b = 0 \quad (3-46)$$

其中 β 和 S 的定义式为(3-11)和(3-12)， α_a 和 α_b 的定义式分别为

$$\alpha_a = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau \quad \alpha_b = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau \quad (3-47)$$

为简化讨论，设 $S=0$ ， α_a 和 α_b 分别为轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 的能量，且令

$$\alpha_a > \alpha_b \quad (3-48)$$

由此得久期方程为

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha_b - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (3-49)$$

解此久期方程，得

$$\epsilon_1 = \alpha_b - \frac{1}{2}[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)] \equiv \alpha_b - h \quad \epsilon_2 = \alpha_a + \frac{1}{2}[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)] \equiv \alpha_a + h \quad (3-50)$$

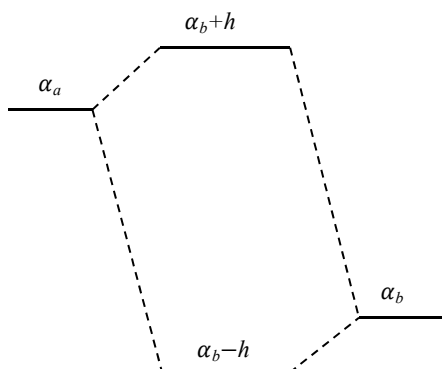


图 3.6 ϕ_a 和 ϕ_b 所形成的分子轨道的能级图

因为 $\alpha_a > \alpha_b$ ，所以 $h > 0$ ， ϕ_a 和 ϕ_b 所组合成的分子轨道的能级图为图 3.6。

图 3.6 表明，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的能量。

把 ϵ_1 代回到(3-46)式，得

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{-2\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}} < 1, \quad (\beta < 0) \quad (3-51)$$

$$c_{b1} > c_{a1} \quad (3-52)$$

成键轨道 ψ_1 的组合系数为 c_{a1} 和 c_{b1} ，即

$$\psi_1 = c_{a1} \phi_a + c_{b1} \phi_b \quad (3-53)$$

ψ_1 主要是 ϕ_b 的成分。如果 $\alpha_a - \alpha_b \gg -2\beta$ ，则由 h 的定义式(3-50)得 $h \approx 0$ ，且 $\frac{c_{a1}}{c_{b1}} \ll 1$ ，这时

$$\psi_1 \approx c_{b1}\phi_b \quad (3-54)$$

$$\epsilon_1 = \alpha_b - h \approx \alpha_b \quad (3-55)$$

同理，把 ϵ_2 代回到方程组(3-46)得

$$\frac{c_{b2}}{c_{a2}} < 1 \quad (3-56)$$

反键轨道

$$\psi_2 = c_{a2}\phi_a + c_{b2}\phi_b \quad (3-57)$$

主要是 ϕ_a 的成分，如果 $\alpha_a - \alpha_b \gg -2\beta$ ，则 $h \approx 0$ ， $\frac{c_{b2}}{c_{a2}} \ll 1$ ，这时

$$\psi_2 \approx c_{a2}\phi_a \quad (3-58)$$

$$\epsilon_2 = \alpha_a + h \approx \alpha_a \quad (3-59)$$

由这些讨论可知，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：其成键轨道实际上是原来能量较低的原子轨道，其反键轨道实际上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合而形成有效的分子轨道，其成键效应才显著，而且能量越接近越好，这就是成键的能量相近原则。

让我们再回到 LiH 分子这个例子，按能量相近原则，成键轨道主要是由 H 原子的 1s 轨道和 Li 原子的 2s 轨道组合而成，为了清楚地说明成键的能量相近原则，我们给出 LiH 分子的 SCF-LCAO-MO 计算结果[参见 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

$$\begin{aligned} 1\sigma &= 0.99658(1s)_{\text{Li}} + 0.01605(2s)_{\text{Li}} - 0.00514(2p_z)_{\text{Li}} + 0.00600(1s)_{\text{H}} \\ 2\sigma &= 0.13097(1s)_{\text{Li}} - 0.32335(2s)_{\text{Li}} - 0.23106(2p_z)_{\text{Li}} - 0.68526(1s)_{\text{H}} \end{aligned} \quad (3-60)$$

可见 1 σ 轨道基本上是 Li 原子的 1s 轨道；2 σ 轨道则是 LiH 的成键分子轨道，其主要成分为 $(2s)_{\text{Li}}$ 和 $(1s)_{\text{H}}$ ，Li 原子的另外两个原子轨道 $(1s)_{\text{Li}}$ 和 $(2p_z)_{\text{Li}}$ 的贡献较小（其中 2 p_z 轨道的 z 方向与键轴相同。最后还应指出，一个分子轨道是由多个原子轨道组合而形成的，能量相近原则只说明能量相近的两个原子轨道是一个分子轨道的主要贡献而已。仅仅在非常定性的讨论时，才能粗糙地认为只是两个能量相近的原子轨道组合成分子轨道。

3.3.2 最大重迭原则

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迭以形成有效的分子轨道。这就是最大重迭原则。

(3-50)式表明， ϕ_a 和 ϕ_b 所形成的成键轨道能量 ϵ_1 与 $-\beta$ 有关， $-\beta$ 越大， ϵ_1 越低，成键效应越显著。在对 H_2^+ 的讨论中我们发现， $-\beta$ 与重迭积分 S 有关。把(3-24)式代入(3-32)式得

$$-\beta = -\epsilon_b S - \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3}R\right)e^{-R} \quad (3-61)$$

其中第二项约为 0.1, 可略去，得

$$-\beta \approx -\epsilon_b S = 0.5S \quad (3-62)$$

即 $-\beta$ 与 S 成正比。当两个原子轨道重迭最大时， $-\beta$ 最大，成键效应也最强。由此可以说明成键的最大重迭原则。

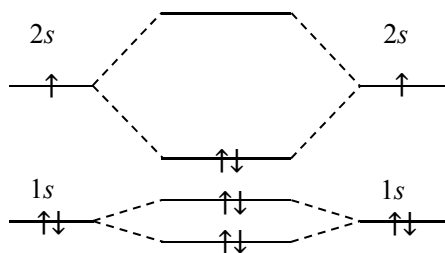


图 3.7 Li_2 分子的能级图和电子填充情况

当含有内层轨道和价轨道的原子形成分子时，例如 Li_2 分子，其 $(1s)_{\text{Li}}$ 轨道的电子云分布比较靠近原子核，两个 $(1s)_{\text{Li}}$ 轨道的重迭量会很小，基本上不参与成键，只有 $(2s)_{\text{Li}}$ 轨道的弥散分布才能有效重迭并对成键起主要作用。图 3.7 为 Li_2 分子的能级图，图中绘出了电子的填充情况，

图中两个 $(1s)_{\text{Li}}$ 所形成的两个分子轨道的间距是过于夸张了，实际上其间距很小，基本上是两个 $(1s)_{\text{Li}}$ 原子轨道。这种基本上是原来原子轨道的分子轨道称为非键轨道。显然前面讨论的 LiH 的 1s 轨道也是非键轨道。

在这里可以得出一个一般性的结论：因为内层轨道不能有效重叠而对成键的贡献很小，所以在处理原子的成键问题时，只考虑原子的价（电子）轨道就能得到分子轨道的主要特征。

原子轨道具有方向性，例如 $2p_z$ 轨道在 z 轴方向有最大值。当这些具有方向性的原子轨道与其它原子的原子轨道成键时，为保持在核间距固定情况下的最大重叠，两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。或者说，最大重叠原则构成了共价键方向性的基础。

图 3.8 给出了 $2p_z$ 轨道和 s 轨道的成键情况，在核间距固定的情况下， s 轨道只能在 z 方向才能与 $2p_z$ 最大重叠。

3.3.3 对称性匹配原则

关于对称性问题我们将在第四章作详细讨论，在这里仅说明原子轨道具有某种对称性。例如， s 轨道是球对称的，而且对通过球心的任一平面作反映操作， s 轨道都不变，称 s 轨道对该平面反映操作是对称的，另外，对通过球心的任一轴作旋转操作， s 轨道也不变，称 s 轨道对该轴的旋转操作是对称的。但对于 $2p_z$ 轨道，情形将会不同： $2p_z$ 轨道对绕 z 轴的旋转操作是对称的；对 xy 平面的反映操作， $2p_z$ 轨道则改变符号，这时称 $2p_z$ 轨道对 xy 平面反映是反对称的。对称轴和对称面等统称为对称元素。

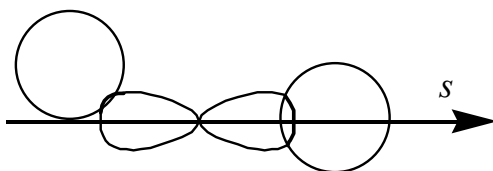


图 3.8 共价键的方向性

原子轨道成键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者能形成分子轨道。

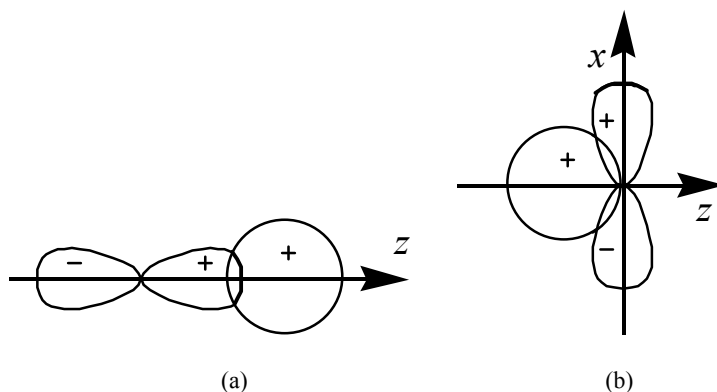


图 3.9 原子轨道的对称性

例如，图 3.9(a)所示的 s 轨道和 $2p_z$ 轨道，对通过键轴(z 轴)的旋转操作都是对称的，对 xy 平面(xy 面通过 z 轴)的反映也都是对称的，所以 s 轨道与 $2p_z$ 轨道在图 3.9(a)的方位上对称性一致，可以成键，图 3.9(b)所示的 s 轨道和 $2p_z$ 轨道的对称性则不匹配，因为通过 yz 平面的反映， s 轨道是对称的， $2p_z$ 轨道是反对称的。这种对称性不匹配的原子轨道不能组合成分子轨道，对成键毫无贡献。

我们曾说明 $-\beta$ 的大小决定成键的程度， $-\beta$ 大者成键效应强， $-\beta$ 小者成键效应弱，当两个原子轨道的对称性不匹配时，例如图 3.9(b)的情况，有

$$\beta = \int \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv = \int_{v_1} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv + \int_{v_2} \phi_s \hat{H} \phi_{2p_z} dv = 0$$

其中 v_1 和 v_2 分别为图 3.9 (b)中两个重叠区域的体积。因为被积函数只有在重叠区域才都不为零，所以积分只须遍及 v_1 和 v_2 ，而且，两个轨道的对称性不匹配： ϕ_s 在 v_1 和 v_2 的大小和符号都相同，而 ϕ_{2p_z} 在 v_1 和 v_2

的大小相等符号相反，所以上式的积分恒为零。

对称性不匹配的原子轨道决不能组合成分子轨道，这一条原则是严格的，细心的读者可能已经发现，LiH 分子的 1σ 和 2σ 轨道(3-60)式中没有一点儿 $(2p_x)_{Li}$ 和 $(2p_y)_{Li}$ 的成分，其原因就是这两个原子轨道与 $(1s)_H$ 的对称性不匹配，对称性匹配原则为在 LCAO 方法中选取原子轨道 AO 提供了方便，任一分子轨道 MO 中，所有的原子轨道的对称性必须一致。

3.4 同核双原子分子

3.4.1 双原子分子的分子轨道的类型和符号

双原子分子的分子轨道具有某种对称性，可按对称性将分子轨道分类。为便于定性讨论问题，设分子轨道仅由两个原子轨道线性组合而成，其中成键轨道为 $\phi_a + \phi_b$ ，反键轨道为 $\phi_a - \phi_b$ 。图 3.10 是各种原子轨道组合成分子轨道的示意图，图中原子轨道画的是其角度分布图，分子轨道画的是其等值面图，正负号即各轨道在不同区间的函数值符号。

将双原子分子的分子轨道按对称性分类，可分为 σ 轨道、 π 轨道和 δ 轨道：

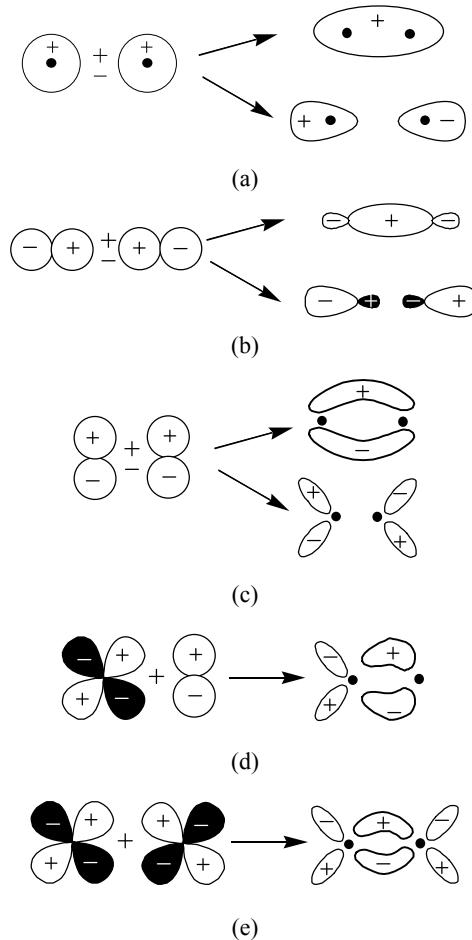


图 3.10 分子轨道的图形（图中的键轴方向取为 z 轴）

1) σ 轨道

图 3.10 (a)和(b)类型的分子轨道是以键轴为圆柱型对称的，这类分子轨道称为 s 轨道，若把键轴取为 z 轴，则能形成 σ 轨道的原子轨道对为 $s-s$, $s-p_x$, $s-d_{z^2}$, p_x-p_x , $p_x-d_{z^2}$, $d_{z^2}-d_{z^2}$ 等。

2) π 轨道

图 3.10 (c)、(d)、(f)类型的分子轨道有一个共同的特点，即都有一个包含键轴的节面，这种只有一个包含键轴的节面的分子轨道称为 π 轨道。若把键轴取为 z 轴，则形成 π 轨道的原子轨道对可以是 $p_x-p_x, p_x-d_{zx}, p_y-p_y, p_y-d_{yz}, d_{yz}-d_{yz}, d_{zx}-d_{zx}$ 等。

3) δ 轨道

有两个包含键轴的节面的分子轨道为 δ 轨道。图 3.10 没有画出 δ 轨道。若把键轴取为 z 轴，则形成 δ 轨道的原子轨道对可以是 $d_{xy}-d_{xy}, d_{x^2-y^2}-d_{x^2-y^2}$ 等。

若以同核双原子分子的键轴中点为对称中心，有的分子轨道对这个中心的反演是对称的，例如， σ 成键轨道以及 π 反键轨道，对这些通过中心反演是对称的轨道，常标以下标 g ，例如 σ_g, π_g ；有些分子轨道对对称中心反演是反对称的，例如， σ 反键轨道以及 π 成键轨道，则标以下标 u ，如 σ_u, π_u ，有的分子轨道缺少这种对称性，例如图 3.10 (d)所示的 π 轨道，则不标以任何下标。有的分子轨道含有多个 σ 轨道、多个 π 轨道等，在这种情况下，常以能量最低的轨道开始，将同类分子轨道编号，如 $1\sigma_g, 2\sigma_g, 3\sigma_g, \dots$ ，对于定性的讨论分子轨道，特别是在教科书中，常用 σ_{1s} 表示由两个 $1s$ 轨道形成的成键 σ 轨道，用 σ_{2s}^* 表示由两个 $2s$ 轨道形成的反键 σ 轨道。

双原子分子的分子轨道，除 σ 轨道是非简并的以外， π 轨道和 δ 轨道都是二度简并的。例如， π_p 和 π_p 的轨道分别是由两个 p_x 轨道和两个 p_y 轨道形成的：

$$\pi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{xa} + p_{xb}) \quad \pi_{p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{ya} + p_{yb}) \quad (3-63)$$

显然这两个轨道具有相同的能量，因而是简并轨道。

3.4.2 从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态

为了便于用成键的三原则来确定双原子分子轨道的主要成分，表 3-1 列出了从 H 到 F 的原子轨道能量和基电子组态。

表 3-1 表明，所有原子的 $1s$ 轨道能量和 $2s$ 轨道能量都相差 60eV 以上， $1s$ 和 $2p$ 的轨道能量相差更大。按照能量相近原则，只有具有相同主量子数的原子轨道才能组合成分子轨道，

表 3-1 从 H 到 F 的原子轨道能量 (eV) 和基电子组态

原 子	1s	2s	2p	基电子组态
H	-13.6			$1s^1$
He	-24.6			$1s^2$
Li	-64.9	-5.4		$1s^2 2s^1$
Be	-121.0	-9.4		$1s^2 2s^2$
B	-197.2	-14.0	-5.7	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	-293.8	-19.5	-10.7	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	-408.0	-25.6	-12.9	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	-542.6	-32.4	-15.9	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	-696.3	-10.1	-18.6	$1s^2 2s^2 2p^5$

3.4.3 第一周期的同核双原子分子和离子

第一周期原子的价轨道是 $1s$ 轨道，第一周期的同核双原子分子或离子的轨道主要是由 $1s$ 轨道组合而成的。其能级图示于图 3.11。

成键轨道上的电子称为成键电子，成键电子使体系的能量降低，对成键有正的贡献；反键轨道上的电

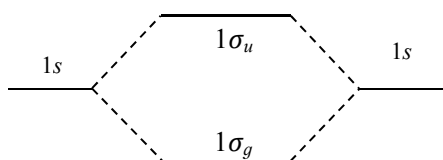


图 3.11 第一周期双原子分子轨道能级图.

子称为反键电子，反键电子使体系的能量升高，对成键有负的贡献，为了标度化学键的强度，可定义键级 P ：

$$P = (\sum n - \sum n^*) / 2 \quad (3-64)$$

其中 $\sum n$ 为成键电子的总数， $\sum n^*$ 为反键电子的总数。键级越大，净成键电子数越多，化学键越强，键长也就越短。

按照分子中电子的填充原则：能量最低原理，Pauli 原理，Hund 规则，第一周期所能形成的同核双原子分子或离子的基电子组态和键级列于表 3-2 中。

表 3-2 表明，在这四个体系中， H_2 的键级最大，化学键最强，是最稳定的分子， He_2 键级为零，没有净成键电子，不能形成化学键，是不稳定的分子，通常氦的气体是以单原子状态存在的。

表 3-2 第一周期双原子分子和离子

分子或离子	基电子组态	键级 P
H_2^+	$1\sigma_g^1$	$\frac{1}{2}$
H_2	$1\sigma_g^2$	1
He_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$\frac{1}{2}$
He_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0

3.4.4 第二周期的同核双原子分子

第二周期原子的 $1s$ 轨道是内层轨道，基本上不参与成键，可看作为组合成两个非键轨道；两个原子的 $2s$ 轨道可以组合成一个成键轨道和一个反键轨道；两个原子的 $2p_z$ 轨道 (z 轴为键轴) 也可组合成两个轨道：成键和反键轨道；两个原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道可分别组合成两个成键的简并 π 轨道和两个反键的简并 π 轨道，第二周期同核双原子分子可形成 10 个分子轨道，其中 5 个是成键的，5 个是反键的。

第二周期原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道能量相近，对称性相匹配，它们可以互相组合，致使能级顺序和 s 型轨道变得复杂了。关于 N_2 分子的极小基 SCF-LCAO-MO 的计算结果 [B.J.Ransil, Rev. Mod. Phys., 32, 245 (1960)] 如下：

$$\begin{aligned} \epsilon_{1\sigma_g} &= -15.722 \text{ a.u.} & 1\sigma_g &= 0.704(1s_a + 1s_b) + 0.008(2s_a + 2s_b) + 0.002(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\ \epsilon_{1\sigma_u} &= -15.720 \text{ a.u.} & 1\sigma_u &= 0.705(1s_a - 1s_b) + 0.020(2s_a - 2s_b) + 0.009(2p_{xa} - 2p_{xb}) \\ \epsilon_{2\sigma_g} &= -1.452 \text{ a.u.} & 2\sigma_g &= -0.169(1s_a + 1s_b) + 0.488(2s_a + 2s_b) + 0.240(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\ \epsilon_{2\sigma_u} &= -0.731 \text{ a.u.} & 2\sigma_u &= -0.161(1s_a - 1s_b) + 0.741(2s_a - 2s_b) - 0.766(2p_{xa} - 2p_{xb}) \\ \epsilon_{3\sigma_g} &= -0.545 \text{ a.u.} & 3\sigma_g &= -0.062(1s_a + 1s_b) + 0.406(2s_a + 2s_b) - 0.603(2p_{xa} + 2p_{xb}) \\ \epsilon_{1\pi_u} &= -0.580 \text{ a.u.} & 1\pi_u &= -0.625(2p_{xa} + 2p_{xb}) & 1\pi_u &= -0.625(2p_{ya} + 2p_{yb}) \end{aligned}$$

这个计算结果表明， $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 基本上是 $1s$ 轨道所形成的非键轨道； $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 轨道主要是 $2s$ 轨道所形成的成、反键轨道，但混进较多 $2p_z$ 轨道成分。 $3\sigma_g$ 轨道主要是 $2p_z$ 成键轨道，但混进较多 $2s$ 轨道成分。 $1\pi_u$ 轨道分别是 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的成键轨道。图 3.12 画出了这些轨道的能级，其中虚线表明分子轨道的主要成分。为了完整起见，图中补上了一些空轨道（没有占据电子的轨道）的能级。

按照电子的填充原则，由能级图 3.12 可以得到 Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 及其离子的基电子组态。这些分子及其部分离子的基电子组态列于表 3-3 中。其中 Be_2 的成键电子数等于反键电子数，键级为零，是不稳定分子。

O_2^+ , O_2 和 F_2 的能级顺序略不同于图 3.12 的能级顺序，其中 $3\sigma_g$ 的能量略低于 $1\pi_u$ 的能量。这些体系电

子的填充顺序是先占据 $3\sigma_g$ 轨道，然后再占据 $1\pi_u$ 轨道。表 3-3 列出了这三个体系的基电子组态。

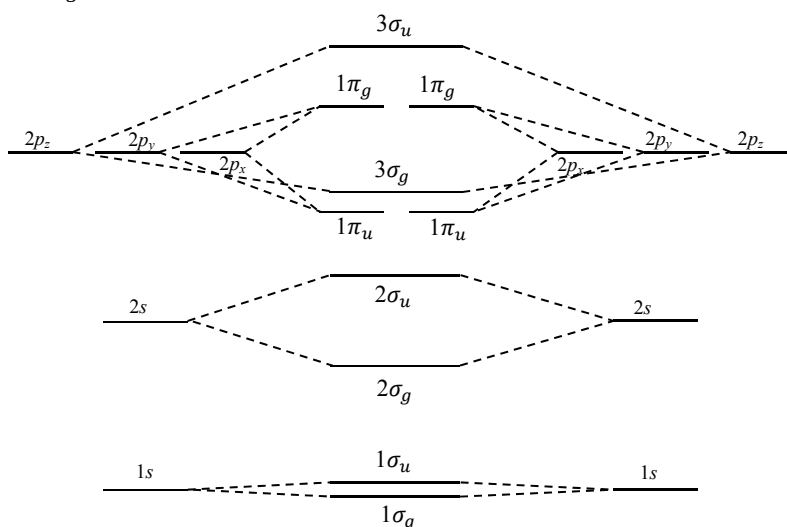


图 3.12 从 Li_2 到的 N_2 能级图

表 3-3 第二周期同核双原子分子和离子

分子或离子	基电子组态	键级 P
Li_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$	1
Be_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0
B_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^1 1\pi_u^1$	1
C_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2$	2
N_2^+	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^1$	2.5
N_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g^2$	3
O_2^+	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^1$	2.5
O_2	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^1 1\pi_g^1$	2
F_2	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^2 1\pi_g^2$	1

按照这种分子轨道法的处理结果， O_2 的最高占据轨道上各有一个未配对的电子 ($1\pi_g^1 1\pi_g^1$)， O_2 应具有顺磁性，这早已为实验所证实。 $1\pi_g$ 为反键轨道，其上的电子具有较高的能量，这种电子应该比较容易参与化学反应，由此可以解释 O_2 较活泼的化学性质。 O_2 的 $3\sigma_g$ 轨道上的两个电子形成 σ 键， $1\pi_u^2 1\pi_g^1$ 和 $1\pi_u^2 1\pi_g^1$ 可看成是两个三电子 π 键，可以用成键示意图 3.13 来表示双原子分子的成键情况，其中(a)为 O_2 分子的成键情况，(b)为 N_2 分子的成键情况。图中圆点表示价电子，水平线上的电子表示 σ 键电子，竖线和斜线上的电子分别表示 π_x 和 π_y 键电子，其余电子为孤对电子。

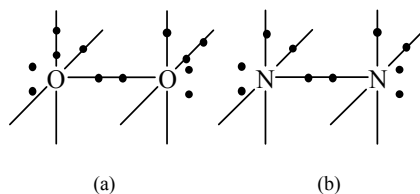


图 3.13 O_2 和 N_2 的成键示意图

3.5 异核双原子分子

3.5.1 异核分子轨道的形成和键矩

异核双原子分子的分子轨道可近似地看成是仅由两个能量相近、对称性匹配的两个原子轨道线性组合而成：

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3-65)$$

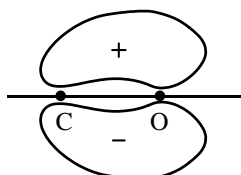


图 3.14 CO 1 π 轨道的界面图

如果两原子轨道的能量满足 $\epsilon_a > \epsilon_b$ ，则由(3-52)式可知，成键轨道的组合系数为 $c_{b1} > c_{a1}$ ；由(3-57)式可知，反键轨道的系数为 $c_{b2} < c_{a2}$ ，即成键轨道主要成分是能量较低的原子轨道，反键轨道主要成分是能量较高的原子轨道，例如，CO 的成键 π 轨道(1 π)的界面图为图 3.14 所示，因为 $\epsilon_{c_{2p}} > \epsilon_{o_{2p}}$ ，所以该轨道主要成分是(2 p)_O。这说明异核双原子分子轨道，对于中心反演不再具有对称性，分子轨道的符号 s, p 等不再需要下标 g 和 u 了。由此可知，电荷密度也不再具有中心对称性，从而形成了键的极性，称为极性键。键的极性用键的偶极矩（简称键矩）来量度。

假定异核双原子分子只有一个成键轨道 ψ ，且 $\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$ ， ψ 上占有两个电子，电量为 $2e$ ，设 ψ 和 ϕ_a, ϕ_b 都是归一化的，即

$$\int |\psi|^2 dv = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1 \quad (3-66)$$

为简化讨论，令重叠积分 $S=0$ ，得

$$c_a^2 + c_b^2 = 1 \quad (3-67)$$

以上两式表明， c_a^2 近似表示 ψ 上的电子处在 ϕ_a 上的几率， c_b^2 为 ψ 上的电子处在 ϕ_b 的几率，这就把分布在整个分子上的电子分为两部分，一部分以几率 c_a^2 分布在原子 A 上，另一部分以几率 c_b^2 分布在原子 B 上。 ψ 轨道上的两个电子属于原子 A 的是 $2ec_a^2$ ，属于原子 B 的是 $2ec_b^2$ 。

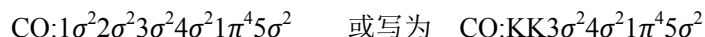
设异核双原子分子的键长为 R ，坐标原点取在键的中点，而且设 ψ 上的两个电子是分别由两个原子提供的，由这些数据就可计算键矩 $\mu = \sum_i z_i q_i = \frac{R}{2}(e - 2ec_a^2) - \frac{R}{2}(e - 2ec_b^2) = [c_b^2 - c_a^2]eR$

其中 z_i 为带电粒子的坐标，核 A 的坐标为 $\frac{R}{2}$ ，带正电荷为 e ，其上的电子数为 $-2ec_a^2$ ；核 B 的坐标为 $-\frac{R}{2}$ ，其上的电子数为 $2ec_b^2$ ，核 B 所带正电荷也是 e 。

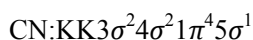
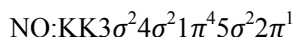
3.5.2 异核双原子分子的成键情况举例

对于异核双原子分子 AB ，如果原子 A 和 B 的原子序数相差不大，例如 CO，NO，CN 等分子，这时由于其相应的原子轨道的能量相差也不大，按能量相近原则，其相应的原子轨道仍能组成分子轨道，所以其分子轨道与同核双原子分子的分子轨道相类似。图 3.15 是这类异核双原子分子的分子轨道能级图。

有了图 3.15 就可以讨论这类分子的电子填充情况。CO 有 14 个电子，其基电子组态为



NO 有 15 个电子，CN 有 13 个电子，其基电子组态分别为



由图 3.15 和 CO 的基电子组态可知，CO 有一个 σ 键和两个 π 键。其成键示意图如图 3.16。其中一个 π 键的两个电子都是由 O 原子提供的，这样的共价键称为共价配键。

另有一类异核双原子分子，如 HF，这类分子中两原子的原子序数相差很大，其相应的原子轨道能量也相差很大，这时两原子的相应原子轨道就不能组合成分子轨道。究竟哪些原子轨道间可有效成键，则须由能量相近原则和对称性匹配原则确定，例如 HF 分子，H 的 $1s$ 轨道与 F 的 $2p_z$ 轨道能量相近，对称性相匹配，这两个原子轨道可以组合成 σ 分子轨道。F 的其余原子轨道基本上保留其原来原子轨道的特征，这些轨道都

是非键轨道. HF 的能级图为图 3.17. 基电子组态为

$$\text{HF: } 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$$

其中 1σ , 2σ 和 1π 均为非键轨道, 只有 3σ 是成键轨道, 故 HF 分子中仅为 σ 单键, 记为 H—F.

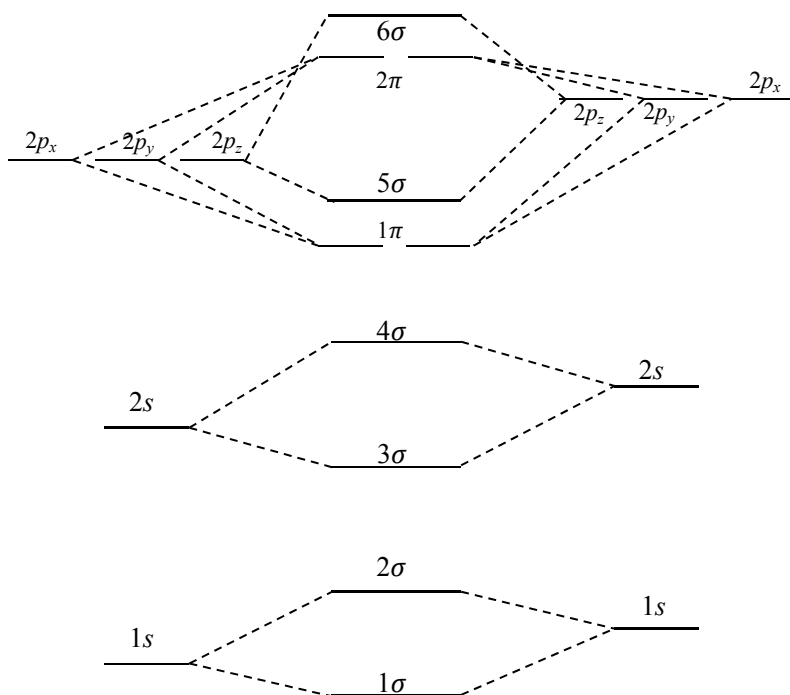


图 3.15 CN, NO, CO 等分子的能级图

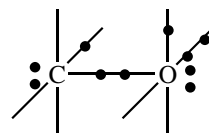


图 3.16 CO 的成键示意图

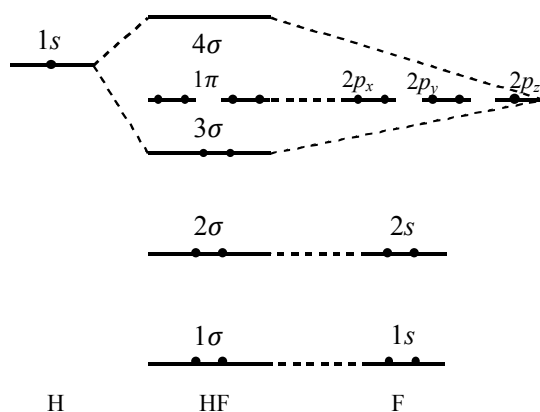


图 3.17 HF 分子能级图

3.6 双原子分子的光谱项

3.6.1 双原子分子的分子轨道分类

对于原子问题的讨论, 在中心力场的近似下, 我们曾指出, 原子的单电子 Hamilton 算符 \hat{h} 与单电子的角动量平方算符 \hat{M}^2 , 角动量 z 分量算符 \hat{M}_z 对易, 所以原子的单电子能量、角动量的大小, 角动量的 z 分量, 在其共同的本征函数 (原子轨道) 下可同时取确定值. 我们曾按表示角动量大小的量子数 l 和角动量 z 分量的量子数 m 把原子轨道分类, 例如, s 轨道、 p_z 轨道等.

对于分子轨道, 也需要找到一些与单电子 Hamilton 算符 \hat{h} 对易的力学量算符, 并按这些力学量的各种确定值将分子轨道分类.

对于双原子分子和线性分子，单电子所经受的势场已不再是中心力场，而只具有轴对称性。在这种情况下，量子力学可以证明， \hat{h} 不与角动量平方算符 \hat{M}^2 对易，而只与角动量 z 分量算符 \hat{M}_z 对易

$$[\hat{M}^2, \hat{h}] \neq 0 \quad [\hat{M}_z, \hat{h}] = 0 \quad (3-59)$$

所以可按描述角动量 z 分量的磁量子数 m 将双原子分子的分子轨道分类，因为按算符对易的定理，在其共同的本征函数（分子轨道）下，角动量 z 分量也有确定值，在这里不须证明(3-69)式，我们仅说明任一分子轨道的角动量。分量的大小确实为确定值，就按这些确定值把分子轨道分类。

我们曾按分子轨道的对称性把分子轨道分为 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 等类型。按照对称性匹配原则，可组成 σ 分子轨道的原子轨道为 s, p_z, d_{z^2} 等。表 1-1 表明，所有这些原子轨道的 m 都等于零，可见，所谓 σ 轨道，实际上是 $m=0$ 的分子轨道。

按照对称性匹配原则，可组成 π 分子轨道的原子轨道为 p_x, d_{xz}, p_y, d_{yz} 等，表 1-1 表明，所有这些原子轨道都是 $m=\pm 1$ 的原子轨道，可见 π 轨道是 $|m|=1$ 的分子轨道，同理， δ 轨道是 $|m|=2$ 的分子轨道。

这些例子说明，对于双原子分子，单电子的角动量。分量的大小确实取确定值 $|m|\hbar$ ，可按 $|m|$ 值把分子轨道分类，令

$$\lambda = |m| \quad (3-70)$$

表 3-4 分子轨道的分类

λ	0	1	2	3	4
符号	σ	π	δ	ϕ	γ

按 m 的数值将分子轨道分类。 Λ 的数值与分子轨道的符号如表 3-4 所示。当 $m \neq 0$ 时， m 表征的分子轨道与 $-m$ 表征的分子轨道具有相同的能量，类似于 π_x 和 π_y 轨道，所以当 $m \neq 0$ 时，所有分子轨道都是二重简并的。只有 $m=0$ 的 σ 轨道是非简并的，具有同一 λ 值的轨道称为一个壳层。

3.6.2 双原子分子的光谱项

如果双原子分子有很多电子，且每个电子在确定的轨道上，因而有确定的 m 值，则每个电子的角动量的 z 分量

$$M_z = m\hbar$$

也是确定的。双原子分子的所有电子的总轨道角动量的 z 分量为各电子 M_z 的代数和：

$$\sum M_z = \sum (m\hbar) = \pm \Lambda \hbar \quad (3-71)$$

其中

$$\Lambda = |\sum m| \quad (3-72)$$

表 3-5 分子状态的分类

Λ	0	1	2	3	4
符号	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

显然， Λ 的值表示了所有电子的总轨道角动量的大小，所有电子的总状态可按 Λ 值分类，当 Λ 取不同值时，用不同的字母表示，如表 3-5 所示。

分子中所有电子的总状态称为分子状态，以上这种分类方式是把分子状态按总轨道角动量分类。当不考虑电子自旋时， $\pm \Lambda$ 所对应的两种状态，其总轨道角动量 z 分量的大小相等，方向相反，这两种状态的能量相同，故 Π, Δ 等都是二重简并态。

电子除了轨道角动量外还有自旋角动量。在双原子分子中，各电子的自旋角动量之间可有不同的相互作用，从而产生各种可能的总自旋状态。分子状态除了用轨道角动量分类之外，还应按总自旋角动量分类，原子中的电子在形成分子的过程中，其自旋的本性并未改变，其自旋量子数仍为 $1/2$ ，所以分子中电子的自旋耦合规则同于原子中的规则。例如，含有两个电子的分子，因为 $s_1=1/2, s_2=1/2$ ，所以总自旋量子数 $S=0, 1$ 。分子中电子的总自旋状态就用 S 表示，实际上是用 $2S+1$ 来表示分子的自旋多重度。总之，双原子分子的状态用总轨道角动量和总自旋角动量分类，即用光谱项符号

$$^{2S+1}\Lambda$$

来表示双原子分子的状态。其中 Λ 取不同值时用表 3-5 的对应符号表示。

3.6.3 常见电子组态的光谱项

(1) σ^1 组态

只有一个 σ 电子，所以 $\Lambda=\lambda=0, S=s=1/2$ 。光谱项为 $^2\Sigma$ 。

(2) π^1 组态

$L=1, S=1/2$, 光谱项为 $^2\Pi$.

(3) $\sigma^1\pi^1$ 组态

$m_1=0, m_2=\pm 1, L=1, S=0, 1$, 谱项为 $^1\Pi, ^3\Pi$.

(4) σ^2 组态

$m_1=m_2=0, M=0, L=0$, 两电子在同一轨道, 自旋必须相反, 故 $S=0$. 谱项为 $^1\Sigma$.

(5) π^4 组态

$m_1=m_2=-1, m_3=m_4=1$, 故 $M=0, L=0$, 这四个电子自旋必须配对, 故 $S=0$. 谱项为 $^1\Sigma$.

这两个例子说明, 闭壳层组态的 $M=0, S=0$, 对谱项无贡献, 对于复杂分子, 只须考虑开壳层就可以写出正确的谱项.

(6) π^3 组态

与多电子原子光谱项的写法相似, π^3 与 π^1 的谱项相同, 都是 $^2\Pi$.

(7) π^2 组态

π^2 光谱项的推求相对比较复杂, 因为要考虑 Pauli 原理的限制. 可以仿照 p^2 组态原子光谱项的推求(表 2-2), 把 π^2 组态的六种可能的状态列于表 3-6. 对于 π^2 组态, $m_1=\pm 1, m_2=\pm 1$, 故 $M=m_1+m_2=2, 0, -2; m_{s1}=\pm 1/2$, 且 $m_{s2}=\pm 1/2$, 故 $M_s=m_{s1}+m_{s2}=1, 0, -1$, 在不违反 Pauli 原理的情况下, 只能得到三个谱项 $^3\Sigma, ^1\Sigma, ^1\Delta$.

3.6.4 分子状态的对称性

分子的状态用分子的电子总波函数来描述. 与多电子原子相类似, 分子的电子总波函数也须是反对称的, 在轨道的近似下, 总波函数是 Slater 行列式或其线性组合. 这种总波函数对于过键轴的平面(侧如 σ_{xz} 平面)的反映具有某种对称性.

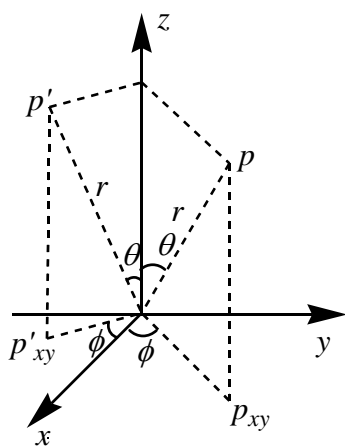


图 3.18 P 点经 σ_{xz} 平面的反映

表 3-6 π^2 组态光谱项的推求

M		$M_s=m_{s1}+m_{s2}$				
		$M_s=1$	$M_s=0$		$M_s=-1$	
$m_1+m_2=M$	2		$1\alpha 1\beta$			
	0	$1\alpha-1\alpha$	$-1\alpha 1\beta$	$1\alpha-1\beta$	$1\beta-1\beta$	
	-2		$-1\alpha-1\beta$			
光谱项		$^3\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Delta$	$^1\Sigma$	$^3\Sigma$

图 3.18 表明, 空间一点 $P(r, \theta, \phi)$ 经 σ_{xz} 平面反映后变为 $P'(r, \theta, -\phi)$. 即经 σ_{xz} 反映后, r, θ 不变, 只是 ϕ 改变了符号.

考虑表 3-6 中 π^2 组态的 $^3\Sigma$ 态的波函数的一个组分(1-10), 即两电子分别占据 $1\pi^+$ 和 $1\pi^-$ 两个简并轨道(其中上标+、-分别表示 $m=\pm 1$), 且自旋都向上. $^3\Sigma$ 态的 $(1\alpha-1\alpha)$ 组分的波函数 $^3\Psi(1,2)$ 为

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (3-73)$$

其中令

$$1\pi^+ = A(r, \theta)e^{i\phi} \quad 1\pi^- = A(r, \theta)e^{-i\phi} \quad (3-74)$$

得

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2)A(r_1, \theta_1)A(r_2, \theta_2)[e^{i\phi_1+i\phi_2} - e^{-i\phi_2+i\phi_1}]$$

经 σ_{xz} 平面的反映, 可用反映操作算符 $\hat{\sigma}_{xz}$ 作用于 $^3\Psi(1,2)$ 表示. 于是

$$\hat{\sigma}_{xz} ^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2)A(r_1, \theta_1)A(r_2, \theta_2)[e^{-i\phi_1+i\phi_2} - e^{-i\phi_2+i\phi_1}] = -^3\Psi(1,2) \quad (3-75)$$

即 $^3\Psi(1,2)$ 对平面反映是反对称的. 同样可以检验 $^3\Sigma$ 其它两个波函数组分对平面 σ_{xz} 反映也是反对称的, 所

以把这种状态记为 $^3\Sigma^-$.

$^1\Sigma$ 态的波函数 $^1\Psi(1,2)$ 为两个 Slater 行列式的线性组合

$$^1\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\beta(1) & 1\pi^-(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\beta(1) & 1\pi^+(2)\beta(2) \\ 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) [e^{i(\phi_1 - \phi_2)} + e^{i(\phi_2 - \phi_1)}] \quad (3-76)$$

显然 $\hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi(1,2) = ^1\Psi(1,2)$ (3-77)

即 $^1\Sigma$ 态是对称的, 记为 $^1\Sigma^+$.

$^1\Delta$ 态是简并的, 接表 3-6 可以写出其两个波函数 $^1\Psi_1(1,2)$ 和 $^1\Psi_2(1,2)$:

$$^1\Psi_1(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^+(1)\alpha(1) & 1\pi^+(2)\alpha(2) \\ 1\pi^+(1)\beta(1) & 1\pi^+(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) e^{i(\phi_1 + \phi_2)} \quad (3-78)$$

$$^1\Psi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi^-(1)\alpha(1) & 1\pi^-(2)\alpha(2) \\ 1\pi^-(1)\beta(1) & 1\pi^-(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] A(r_1, \theta_1) A(r_2, \theta_2) e^{-i(\phi_1 + \phi_2)} \quad (3-79)$$

显然 $\hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi_1(1,2) = ^1\Psi_2(1,2)$ $\hat{\sigma}_{xz} ^1\Psi_2(1,2) = ^1\Psi_1(1,2)$ (3-80)

即 $^1\Delta$ 的两个简并态, 经过键轴的平面反映后互换, 其它简并态 Π, Φ 等也是这样, 所以除了 Σ 态以外, 其它状态 Π, Δ, Φ 等, 都不具有平面反映的对称性.

对于同核双原子分子, 因其分子轨道对中心反演, 或者是对称的(g), 或者是反对称的(u), 所以由这些轨道所构成的分子的电子总波函数, 对于中心反演也具有某种对称性, 例如, 电子组态 $1\pi_g^1 1\pi_u^1$, 且两个电子的自旋都是 α , 则其总波函数为

$$^3\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\pi_g(1)\alpha(1) & 1\pi_g(2)\alpha(2) \\ 1\pi_u(1)\alpha(1) & 1\pi_u(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [1\pi_g(1)1\pi_u(2) - 1\pi_u(1)1\pi_g(2)] \quad (3-81)$$

令中心反演操作算符为 \hat{i} , 则 $\hat{i}1\pi_g = 1\pi_g$ $\hat{i}1\pi_u = -1\pi_u$ (3-82)

显然 $\hat{i}^3\Psi(1,2) = -^3\Psi(1,2)$ (3-83)

即 $^3\Psi(1,2)$ 对中心反演是反对称的. 其相应的谱项 $^3\Sigma$ 和 $^3\Delta$ 则标以下标 u : $^3\Sigma_u, ^3\Delta_u$.

(3-81)式表明, 电子的总波函数中的各项都是各单电子波面数的乘积, 所以可由各占据轨道乘积的对称性来判断总波函数的对称性, 如果分子中含有奇数个 u 对称性的占据轨道, 则分子的总波函数具有 u 对称性, 如果含有偶数个 u 对称性的占据轨道, 则总波函数具有 g 对称性, 或者记为

$$g \cdot g = g, \quad u \cdot u = g, \quad g \cdot u = u \quad (3-84)$$

3.6.5 双原子分子的光谱项举例

常见双原子分子的基电子组态和光谱项列于表 3-7 中.

如果某一电子组态所对应的谱项不只一个, 一般最高多重度的谱项的能量最低; 若最高多重度的谱项又不只一个, 则通常 Λ 最大者能量最低. 为要把基态谱项与激发态谱项区分开来, 常在谱项前加 X 表示基态谱项. 在谱项前加 A, B, C, \dots 依次表示多重度与基态谱项相同的能量递增的诸激发态谱项, 有时也按谱项发现的先后次序来排列. 在谱项前加 a, b, c, \dots 依次表示多重度与基态谱项不相同的诸激发态谱项.

表 3-7 双原子分子的光谱项

分 子	光谱项	基 电 子 组 态
H_2^+	$^3\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^1$
H_2	$^1\Sigma_g^+$	$1\sigma_g^2$
He_2^+	$^3\Sigma_u^+$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	$KK2\sigma_g^2$
B_2	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$	$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$

C ₂	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$
N ₂ ⁺	$2\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$
N ₂	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$
O ₂ ⁺	$2\Pi_g$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$
O ₂	$1\Sigma_g^+, 3\Sigma_g^-, 1\Delta_g$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$
F ₂	$1\Sigma_g^+$	KK2 $\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$
LiH	$1\Sigma^+$	K2 $\sigma^1 2$
BeH	$2\Sigma^+$	K2 $\sigma^2 3\sigma$
CH	2Π	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1$
NH	$1\Sigma^+, 3\Sigma^-, 1\Delta$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2$
OH	2Π	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$
HF	$1\Sigma^+$	K2 $\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$
BeO, BN	$1\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$
CN, BeF	$3\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$
CO	$1\Sigma^+$	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$
NO	2Π	KK3 $\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1$

3.7 价键理论及其对 H₂ 分子的处理

本节我们讨论化学键的另一种理论：价键理论(valence-bond theory, 略作 VB). 1927 年 Heitler-London 发表了对 H₂ 的价键处理方法，这种方法构成现代价键理论的基础。价键理论的基本特点是假定原子的电子结构大部分保持在分子中，而共价键的能量与原子间的电子交换有关。

3.7.1 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 H₂ 的处理

$$\text{H}_2 \text{ 分子的 Hamilton 算符为 } \hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (3-85)$$

式中 1 和 2 表示两个电子， a 和 b 表示两个原子核(见图 3.19)

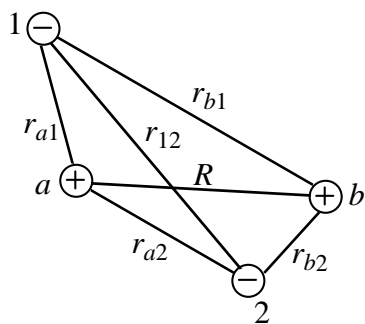


图 3.19 氢分子

$$\text{令 } \hat{h}_a(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \quad (3-86)$$

$$\hat{h}_b(2) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \quad (3-87)$$

$$V(1, 2) = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (3-88)$$

$$\text{得 } \hat{H} = \hat{h}_a(1) + \hat{h}_b(2) + V(1, 2) \quad (3-89)$$

$\hat{h}_a(1)$ 是原子 a 的电子 1 的 Hamilton 算符， $\hat{h}_b(2)$ 是原子 b 的电子 2 的 Hamilton 算符， $V(1, 2)$ 是两个原子间的相互作用能算符。H₂ 的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi(1, 2) = E\Psi(1, 2) \quad (3-90)$$

设两个氢原子的电子都处于基态，则两个电子的波函数分别为 $1s_a(1)$ 和 $1s_b(2)$ ，因为电子是不可区分的，所以基态的两个电子波函数也可以分别是 $1s_a(2)$ 和 $1s_b(1)$ 。H₂ 的两个电子的波函数可写成如下形式：

$$\Psi(1, 2) = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1) \quad (3-91)$$

即采用一对电子的波函数的线性组合来表示两个电子的总波函数。把上式代入到(3-90)式，利用线性变分法可解出 c_1 ， c_2 和 E ：

$$E_S = 2\epsilon + \frac{Q+A}{1+S^2} \quad (3-92) \quad \Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)] \quad (3-93)$$

$$E_A = 2\epsilon + \frac{Q-A}{1-S^2} \quad (3-94) \quad \Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} [1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)] \quad (3-95)$$

式中 ϵ 为氢原子的轨道能量 ϵ_{1s} , S 为重迭积分 $S = \int 1s_a 1s_b dv$ (3-96)

Q 为两原子间的静电作用能, 称为 Coulomb 积分

$$Q = \int 1s_a(1)1s_b(2)V(1,2)1s_a(1)1s_b(2)dv_1dv_2 \quad (3-97)$$

A 也称为交换积分, 但不同于分子轨道法中的交换积分, A 的定义为

$$A = \int 1s_a(1)1s_b(2)V(1,2)1s_a(2)1s_b(1)dv_1dv_2 \quad (3-98)$$

下标 S 和 A 分别表示交换两电子的坐标 $\Psi(1,2)$ 是对称的和反对称的.

显然, E_S 和 E_A 都是 H_2 键长 R 的函数, 图 3.20 画出了能量曲线 $E_S(R)$ 和 $E_A(R)$. 两个氢原子相距无穷远时为能量零点, 即令 $2\epsilon=0$. $E_S(R)$ 曲线在 $R_0=0.87\text{\AA}$ 处有一个最低点, $E_S(0.87\text{\AA})=3.16\text{eV}$, 这就是按 Heitler-London 法所得到的 H_2 的结合能, 即 H_2 的键能. 实验上测得 H_2 的键长为 $R_0=0.742\text{\AA}$, 键能为 4.75eV . 当 H_2 处于 $\Psi_S(1,2)$ 态时, H_2 的能量 E_S 有一极小点, H_2 可以稳定存在. 在分子的平衡构型 (R_0) 下, E_S 低于 E_A , $\Psi_S(1,2)$ 为基态, $\Psi_A(1,2)$ 为第一激发态. $E_A(R)$ 的曲线表明, $\Psi_A(1,2)$ 是一个不稳定状态, 在 $\Psi_A(1,2)$ 态下, 两个氢原子倾向于离解.

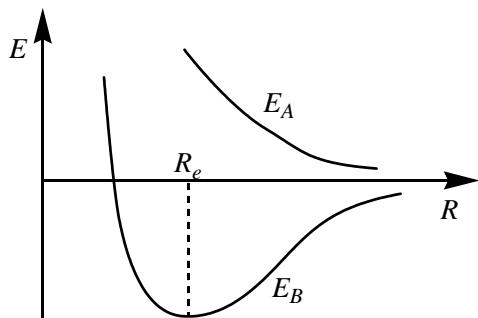


图 3.20 用价键法得到的 H_2 的能量曲线

电子的完全波函数包括电子的自旋波函数, 且总的波函数对交换电子的坐标应该是反对称的. H_2 的两个电子的自旋状态有下面四种可能: $\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \beta(1)\alpha(2)$

其中前两个函数是自旋算符 (\hat{S}, \hat{M}_S) 的本征函数 (可参考一般量子化学教科书), 且对交换两个电子的坐标是对称的; 后两个函数不是自旋算符的本征函数, 可将它们线性组合起来以构成自旋算符的本征函数:

$$[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)], [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

这样, 两个电子的自旋状态可用下面四个自旋本征函数来描述:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad (S=1, M_S=1) \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (S=1, M_S=0) \quad \beta(1)\beta(2) \quad (S=1, M_S=-1) \quad (3-99)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (S=0, M_S=0) \quad (3-100)$$

其中 S 和 M_S 分别是两个电子的总自旋量子数和总自旋磁量子数. 图 3.21 是两个电子自旋的矢量图, 由这些矢量和容易理解上式中 S 和 M_S 的数值.

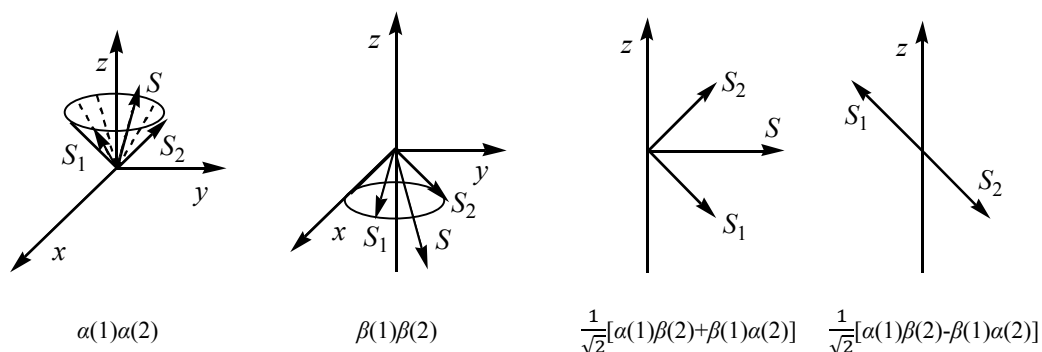


图 3.21 两个电子自旋的矢量和

显然, (3-99)式表示的自旋状态是三重态, 且对交换电子的坐标是对称的; (3-100)式表示的自旋状态是单态, 且对交换电子的坐标是反对称的. 为使 H_2 的总的波函数包括自旋而且是反对称的, 应该作如下的组合:

$${}^1\Psi(1,2)=\Psi_S(1,2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \quad (3-101)$$

$${}^3\Psi(1,2)=\Psi_A(1,2)\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (3-102)$$

其中 ${}^1\Psi(1,2)$ 是基态, ${}^3\Psi(1,2)$ 是激发态.

3.7.2 价键理论的要害

Heitler 和 London 的这种对 H_2 的处理, 可以定性地说明两个氢原子形成氢分子的原因, 这种对 H_2 共价键的处理方法经 Slater 和泡令(Pauling)发展并推广到对更复杂分子的共价键处理, 以致形成了化学键的价键理论, 从上面对 H_2 的处理不难发现价键理论的要害: 若原子 A 有一个未配对的价电子, 其原子轨道为 ϕ_a ; 另一原子 B 也有一个未配对的价电子, 其原子轨道为 ϕ_b , 当两个原子靠近时, 两个电子就自旋配对而形成共价键, 成键的波函数为

$${}^1\Psi(1,2)=\frac{1}{2\sqrt{1+S^2}}[\phi_a(1)\phi_b(2)+\phi_a(2)\phi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \quad (3-103)$$

即成键的波函数是一个单重态.

根据价键理论, 原子具有未配对的电子是形成共价键的先决条件. 具有一个未配对电子的原子 A 和 B 可形成一个单键分子 $A-B$; 含有两个未配对电子的原子 C 和 D , 可形成双键或两个单键分子 $C-D$, $A-C-B$, 含有更多未配对电子的原子的成键情况可以此类推.

价键理论也可以解释共价键的饱和性和方向性. 因为原子未配对的电子数是一定的, 所以原子形成共价键的数目也是一定的, 即共价键具有饱和性; 把(3-98)式展开就会发现, 重迭积分 S 越大, A 越负, H_2 的能量 E_S 越低. 为了有效地形成共价键, 两个原子轨道须在角度分布最大的方向相互重迭, 由此可解释共价键的方向性. 按照价键理论, 原子中未配对的电子数即为原子价, 这样就很容易得到简单分子的成键情况. 例如: $H-Cl$, $O=O$, $N\equiv N$ 等.

习题

1. 试写出 H_2 的 Schrödinger 方程.
2. 按分子轨道法写出 Li_2 的基电子组态和电子的总波函数.
3. 用分子轨道能级图解释: N_2 的键能比 N_2^+ 大, 而 O_2 的键能比 O_2^+ 小.
4. 如果分子轨道 AB 的成键轨道中的一个电子由 90% 的时间在 A 的原子轨道 ϕ_a 上, 10% 的时间在 B 的原子轨道 ϕ_b 上, 若忽略重迭积分, 试求出该分子轨道.
5. 用分子轨道理论解释 N_2 , O_2 和 F_2 分子键长的相对顺序.
6. B_2 分子的基电子组态为 $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$, 假定 $1\pi_u$ 简并轨道上各有一个电子, 且自旋相反. 试写出这个单重态的光谱项.
7. O_2 分子的一种激发态电子组态为

$$KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^3,$$

试写出该电子组态的所有光谱项.

8. 按价键法的基态波函数验证: H_2 分子的核间区的电荷密度大于未成键的两个氢原子的电荷密度之和.
9. N 原子的各级电离能 IP 分别是

i	$IP(\text{eV})$	i	$IP(\text{eV})$
1	14.549	5	97.887

2	29.612	6	552.063
3	47.438	7	667.000
4	77.470		

N_2 分子离解能的实验值是 9.902eV , 试计算 N_2 分子的总能量。

10. 试证明: 只要带电粒子的总电荷等于零, 则体系的偶极矩与坐标原点的选择无关。

11. 设 LiH 分子的最高占据轨道为 $2\sigma=c_1(1s)_H+c_2(2s)_{Li}$

实验上测定 Li-H 键长为 $R_e=1.5853\text{\AA}$, 偶极矩为

$$\mu=1.9607\times 10^{-29}\text{C}\cdot\text{m},$$

电子电荷为 $e=1.6\times 10^{-19}\text{C}$, 试确定 c_1, c_2 。