

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

第五章 多原子分子	125
5.1 从头计算法(ab initio)	125
5.1.1 哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程(HFR方程)	125
5.1.2 从头计算法	126
5.1.3 基函数的选择	127
5.2 分子轨道的近似计算方法	128
5.2.1 CNDO 法	128
5.2.2 EHMO 法	128
5.3 Huckel 分子轨道法	129
5.3.1 Huckel 近似	129
5.3.2 丁二烯 HMO 久期方程的解	130
5.3.3 离域能	131
5.4 HMO 方法的应用	132
5.4.1 链共轭多烯和单环平面共轭多烯	132
5.4.2 无机共轭分子	133
5.4.3 离域 π 键形成的条件	133
5.4.4 电荷密度	134
5.4.5 键级	134
5.4.6 自由价	135
5.4.7 分子图	135
5.5 杂化轨道理论	136
5.5.1 杂化轨道	136
5.5.2 杂化轨道中的系数	137
5.5.3 sp, sp^2 和 sp^3 等性杂化轨道	138
5.5.4 不等性杂化轨道	139
5.5.5 $d-s-p$ 杂化	140
5.6 离域分子轨道和定域分子轨道	140
5.6.1 两种分子轨道的特点	140
5.6.2 两种分子轨道间的变换	141
5.7 缺电子分子和多中心键	143
5.7.1 硼烷的电子结构	143
5.7.2 其它缺电子分子	144
5.8 分子的几何构型	145
5.8.1 三原子分子的几何构型—沃尔斯(Walsh)规则	145
5.8.2 多原子分子的几何构型——价电子对互斥理论	146
习题	147

第五章 多原子分子

适用于研究多原子分子电子结构的理论分为分子轨道理论和价键理论。本章先讨论分子轨道理论的各种计算方法，然后简单介绍价键理论。

5.1 从头计算法(ab initio)

用分子轨道理论处理分子电子结构问题的精确方法当推为从头计算法(ab initio)。从头计算法一般采用下面四个基本近似：(1)Born-Oppenheimer 近似，(2)非相对论近似，(3)单电子近似，(4) LCAO-MO 近似。在这些近似的基础上，用自治场方法精确求解哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程，即为从头计算法。

5.1.1 哈特里-福克-罗汤(Hartree-Fock-Roothaan)方程(HFR 方程)

从头计算法采用 LCAO-MO 近似，即把分子轨道表示为原子轨道的线性组合：

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5-1)$$

其中 $\{\phi_{\mu}\}$ 常选为实的基函数组，一般 ϕ_{μ} 是归一化的，但不正交，对于多电子原子体系中的单电子波函数，我们在 2.3 节曾推导出，它们各满足一个单电子方程——Hartree-Fock 方程(2-69)。按照完全相同的方法，同样能推导出分子体系的单电子波函数 ψ_i 也满足 Hartree-Fock 方程

$$\hat{F}_i(1)\psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \quad (5-2)$$

其中 Fock 算符

$$\hat{F}_i(1) = \hat{H}_1 + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (5-3)$$

只是在分子体系中有多个原子核，且单电子波函数是分子轨道 ψ ，所以 \hat{H}_1 ， $\hat{J}_j(1)$ 和 $\hat{K}_j(1)$ 的定义应该是：

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_m}{r_{m1}} \quad (5-4)$$

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) dv_2 \right] \psi_i(1) \quad (5-5)$$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) dv_2 \right] \psi_j(1) \quad (5-6)$$

式中 m 为原子核的标号。

为了确定分子的电子结构，需要计算分子轨道 ψ_i 和轨道能量 ϵ_i ，在 LCAO-MO 近似下，分子轨道 ψ_i 是由原子轨道的组合系数 $c_{\mu i}$ 决定的，需要解含有 $c_{\mu i}$ 的 HFR 方程。HFR 方程的精确推导，需要把 $\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$ 代入到分子总能量 E 的表达式，将 E 对 $c_{\mu i}$ 变分，利用分子轨道的正交归一化条件，由 E 取极小值即可得到 HFR 方程。这种推导方法比较繁锁，可以采用简单的但不太严格的方法得到 HFR 方程，

把(5-1)式代入(5-2)式，得

$$\hat{F}_i(1) \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (5-7)$$

用 ϕ_{ν}^* 左乘上式两边，并对电子坐标变量积分，得

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} [\int \phi_{\nu}^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_{\mu}(1) dv_1 - \epsilon_i \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) dv_1] = 0 \quad (5-8)$$

$$\text{令} \quad F_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_{\mu}(1) dv_1 \quad (5-9)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) dv_1 \quad (5-10)$$

利用这两个定义式可简化(5-8)式, 即

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} F_{\nu\mu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu=1,2,\dots,N; \nu=1,2,\dots,N) \quad (5-11)$$

这就是 Hartre-Fock-Roothaan 方程(HFR 方程), 或简称为 Roothaan 方程. 其中 N 为(5-1)式中基函数 ϕ_{μ} 的个数. HFR 方程是由 N 个方程所构成的方程组, 这种推导 HFR 方程的方法之所以不严格, 是因为我们没有证明由该方程所确定的 $c_{\mu i}$ 能保证总能量取极小值.

利用 $\hat{F}_i(1)$, $\hat{J}_j(1)$ 和 $\hat{K}_j(1)$ 的定义式, 可用原子轨道或基函数来表示 $F_{\nu\mu}$.

$$\begin{aligned} \text{令} \quad F_{\nu\mu} &= \int \phi_{\nu}^*(1) [\hat{H}_1 + \sum_j \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \phi_{\mu}(1) dv_1 \\ &= \int \phi_{\nu}^*(1) \hat{H}_1 \phi_{\mu}(1) dv_1 + \sum_j \int \phi_{\nu}^*(1) [\sum_{\lambda} c_{\lambda j}^* \phi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\sigma} c_{\sigma j} \phi_{\sigma}(2) dv_2] \phi_{\mu}(1) dv_1 \\ &\quad - \sum_j \int \phi_{\nu}^*(1) [\sum_{\lambda} c_{\lambda j}^* \phi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\mu}(2) dv_2] \sum_{\sigma} c_{\sigma j} \phi_{\sigma}(1) dv_1 \end{aligned}$$

$$\text{令} \quad h_{\nu\mu} = \int \phi_{\nu}^*(1) \hat{H}_1 \phi_{\mu}(1) dv_1 \quad (5-12)$$

$$(v\mu|\lambda\sigma) = \int \phi_{\nu}^*(1) \phi_{\mu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2 \quad (5-13)$$

$$\text{则} \quad F_{\nu\mu} = h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [\sum_j c_{\lambda j}^* c_{\sigma j}] [(v\mu|\lambda\sigma) - (v\sigma|\lambda\mu)] \quad (5-14)$$

$$\text{令} \quad P_{\sigma\lambda} = \sum_j^{\text{占据}} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \quad (5-15)$$

所有这些下标 $\nu, \mu, \sigma, \lambda$ 的取值都是从 1 到 N , 所以 $F_{\nu\mu}, h_{\nu\mu}, P_{\sigma\lambda}$ 都可构成矩阵. 由矩阵元 $F_{\nu\mu}$ 所构成的矩阵为 Fock 矩阵, $h_{\nu\mu}$ 构成的为 Hamilton 矩阵, $P_{\sigma\lambda}$ 构成的为密度矩阵.

由(5-14)式可知, $F_{\nu\mu}$ 中含有待定的系数 $c_{\sigma j}, c_{\lambda j}^*$, 故 Roothaan 方程也须用自洽场方法求解. λ

5.1.2 从头计算法

在 Born-Oppenheimer 近似、非相对论近似和单电子近似的基础上, 把分子轨道表示成原子轨道或基函数的线性组合, 则分子体系的 Schrödinger 方程演变为 Roothaan 方程, 如果不再引入新的简化或近似, 精确求解 Roothaan 方程, 这种计算方法则称为从头计算法. 从头计算法在理论和方法上都比较严格, 是目前最精确的量子化学计算方法.

对于分子的计算, 由于从头计算法采用了单电子近似(轨道近似), 所以从头计算法是一种分子轨道法, 用从头计算法可以解出分子轨道能量 ϵ_i , 分子轨道 ψ_i , 由 ψ_i 可以得到分子的总波函数 Ψ , 由 Ψ 可以计算分子的各种力学量的平均值, 即得到分子的各种性质, 例如, 从分子的占据轨道可以直接利用下式计算分子各点的电子密度 $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}) \quad (5-15)$$

式中 n_i 为轨道 ψ_i 的电子占据数. 电子密度对于了解分子的成键情况和化学性质都是重要的, 再例如, 假定在电子电离和激发跃迁的过程中, 其它电子状态保持不变(这称为冻结近似), 则电子的电离能 I_i 和跃迁能 $\Delta\epsilon$ 分别为

$$I_i = -\epsilon_i \quad (5-16)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_j - \epsilon_i \quad (5-17)$$

即电离能近似为轨道能量的负值, 跃迁能近似为轨道能量之差. 这就是 Koopmans 定理.

在分子各种力学量平均值的计算中, 分子总能量的计算具有基本的意义. 由总能量最小值可以确定分

子的键长和键角，即确定分子的几何构型；对于化学反应的研究，可以计算由反应物向产物转变过程中各原子坐标不同位置的总能量，并得到总能量曲面（习惯上称为势能面），由这张曲面可以了解反应路径，活化能、过渡态等信息。

5.1.3 基函数的选择

基函数组（简称基组）是分子轨道展开的基础，基组选择的好坏对于 SCF 计算结果至关重要，为了得到精确的计算结果，一般要选择较大的基组。若基函数的数目为 N ，则计算量与 N^4 成正比。在实际计算中，常根据需要来确定基组，不能一味追求精确度而招致过大的计算量。现在，最常用的是 Slater 函数基组和 Gauss 函数基组。

1) Slater 函数基组

Slater 函数基组即 Slater 型轨道(STO)[见(2-79)式]。

$$\phi_{nlm} = N_s r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5-18)$$

式中 N_s 为归一化常数

$$N_s = (2\zeta)^{(2n+1)/2} / \sqrt{2n!} \quad (5-19)$$

ζ 为轨道指数，可用 Slater 函数作原子的 SCF 计算，根据使总能量最低的原则确定各原子轨道的 ζ 。 n, l, m 对应于原子轨道的三个量子数。 Slater 基组可分为下列几种：

(1)极小基组：分子中原子的每个价轨道和每个内层轨道各用一个 STO 代表的基组，例如碳原子的极小基组是 $\phi_{1s}(5.6727)$ 、 $\phi_{2s}(1.6083)$ 、 $\phi_{2p_x}(1.2107)$ 、 $\phi_{2p_y}(1.2107)$ 、 $\phi_{2p_z}(1.2107)$ 。其中括号内数字为 ζ 值。极小基组的计算结果可给出分子的正确几何构型，定性地研究分子的性质，用极小基组一般不能得出有定量意义的结果。

(2)双 ζ 基组：每个原子轨道用两个不同 ζ 的 STO 代表的基组，它比极小基组大了一倍，可大为改善极小基组的 SCF 计算结果。

(3)扩展基组：任何大于双 ζ 基组的基组，扩展基组中一最重要的是加“极化函数”的基组。极化函数是指角量子数比价轨道角量子数大 1 或 2 的 STO。例如，第二周期原子的极化函数是 5 个 $3d$ STO。极化函数的作用是能描述在形成分子过程中原子轨道的变型，可给出相当精确的 SCF 计算结果。

对于非线性多原子分子的计算，若采用 STO 基组，则(5-14)式中的双电子积分 $(\nu\mu|\lambda\sigma)$ 和 $(\nu\sigma|\lambda\mu)$ 中含有大量的三中心和四中心积分，对这些多中心积分的计算比较困难，一般 STO 基组只用来计算双原子分子或线型分子。

2) Gauss 函数基组

对于多原子分子的计算，为了避免计算多中心积分的困难，常用 Gauss 函数基组(GTO)。在直角坐标系中，以 A 为中心的广义 Gauss 函数定义为

$$G_A = N x_A^l y_A^m z_A^n e^{-a r_A^2} \quad (5-20)$$

式中 N 为归一化常数， a 为参数，而且

$$N = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(4a)^{l+m+n}}{(2l+1)!!(2m+1)!!(2n-1)!!} \right]^{1/2} \quad (5-21)$$

$$r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2 \quad (5-22)$$

Gauss 函数有一个重要性质：两个不同中心的 Gauss 函数的乘积，可用另一个中心的 Gauss 函数的线性组合来表示。因此，以 Gauss 函数作为基组，可把计算多中心积分简化为计算单中心积分，从而解决了计算多中心积分的函数。但 Gauss 函数不如 Slater 函数符合实际的原子轨道，为克服 Gauss 函数的这一缺点，常用多个 GTO 的线性组合来拟合 STO。这种用 GTO 线性组合而形成的基组称为简缩 Gauss 基组(contract Gaussian type orbitals, CGTO)。

一组常用的方法是用 k 个 GTO 的线性组合逼近一个 STO，这种基组称为 STO-kG 基组，例如 STO-3G，STO-4G 等。对于一般的应用，STO-4G 的精确度就可以了。

比 STO-kG 更好一些的基组是所谓“分裂价基”，其中每个内层轨道用一个 STO-kG 逼近，而每个价轨道

用两个 STO-kG 逼近. 这是考虑到形成分子时, 原子的内层轨道变化较小, 而价轨道变化较大, 常用的这类基组是 4-31G 基组, 它是用一个 STO-4G 逼近内层轨道, 用一个 STO-3G 和一个 STO-1G 逼近价轨道.

更精确的基组是双 ζ 型的简缩 Gauss 基组, 即每个轨道用两个 STO-kG 逼近, 其中内层轨道取较大的 k 值, 以逼近歧点的性质, 外层轨道取较小的 k 值, 这种双 ζ 型简缩 Gauss 基组, 可在总的 GTO 数目增加不多的情况下, 使计算结果有较大的改进.

5.2 分子轨道的近似计算方法

从头计算法是一种精确的计算方法, 其缺点是计算量大, 以致在计算机条件不完备的情况下, 其应用范围受到了限制, 人们不得不寻找一些分子轨道的近似计算方法, 或称为半经验的分子轨道方法, 借助经验参数来简化从头计算, 分子轨道的近似计算方法有很多种, 对这些方法的详细讨论远远超出了本书的范围, 在这里只介绍其中常用的两种: CNDO 法和 EHMO 法.

5.2.1 CNDO 法

在 LCAO 自治场分子轨道的计算中, 计算量最大的是对大量的双电子排斥积分(5-13)式的计算, 其实许多这类双电子积分的数值接近于零, 特别是那些包含 $\mu \neq \nu$ 的微分重迭 $\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)dv_1$, 忽略这些数值非常小的微分重迭, 保留电子间排斥的主要特征的基本理论是 Pople, Santry 和 Segal 引进的 CNDO 法 (complete neglect of differential overlap method, 即全略微分重迭法).

CNDO 法只处理价电子. 把内层电子和原子核合在一起作为原子实. 于是, 原子轨道基集合是一个价基集合, 例如, 对于碳原子为 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$.

和从头计算法一样, CNDO 法也须解 Roothaan 方程(5-11), 只是在解方程的过程中采用了大量的近似. 在分子轨道的归一化中, 忽略相应的重迭积分

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)dv_1 = \delta_{\mu\nu} \quad (5-23)$$

对双电子排斥积分采用较强的近似, 令(5-13)式

$$(\mu_a\nu_c|\lambda_b\sigma_d) = \gamma_{ab}\delta_{ac}\delta_{bd}\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (5-24)$$

式中下标 a, c, c, d 表示该原子轨道所属于的原子, 在这个近似下, 忽略了全部的三中心和四中心双电子积分, 只保留了双中心积分和单中心积分

$$(\mu_a\mu_a|\lambda_b\lambda_b) = \gamma_{ab} \quad (5-25)$$

$$(\mu_a\mu_a|\lambda_a\lambda_a) = \gamma_{aa} \quad (5-26)$$

而且 γ_{ab} 和 γ_{aa} 只与原子的本质有关, 并不依赖于轨道 μ 和 λ 的实际类型, 其中 γ_{ab} 和 γ_{aa} 或用小的基组计算或用经验参数代替.

在 CNDO 法中, 对矩阵元

$$h_{\nu\mu} = \int \phi_\nu^*(1)\hat{H}_1\phi_\mu(1)dv_1$$

也采用了近似, 在价电子近似下, \hat{H}_1 包括了核与内层电子的贡献.

$$h_{\nu\mu} = \beta_{ab}^0 S_{\nu\mu} \quad (5-27)$$

式中 $S_{\nu\mu}$ 为重迭积分; β_{ab}^0 为成键参量, 用经验参数代替.

CNDO 法可用于计算分子的几何构型, 电荷分布、能级等, 是一种常用的半经验计算方法.

5.2.2 EHMO 法

EHMO (extended Huckel molecular orbital)法, 或称推广的 Huckel 法, 是另一种应用较为广泛的半经验

分子轨道法. EHMO 法与 CNDO 法一样, 只处理价电子, 即也采用价电子近似, 与 CNDO 法不同的是, EHMO 法不明确定义单电子的 Hamilton 算符 $\hat{F}_i(1)$, 所以(5-9)式的 $F_{\nu\mu}$ 就没有明确的表达式, 而由经验参数确定.

虽然在形式上 EHMO 法也是解 Roothaan 方程(5-11), 但由于 $F_{\nu\mu}$ 没有明确的表达式, 所以并不处理双电子积分(5-13)式, 在这个意义上, EHMO 法是一种单电子理论, 而 CNDO 法则为双电子理论.

在 EHMO 法中, 矩阵元 $F_{\nu\nu}$ 用原子轨道 ϕ_ν 上电子电离势的负值来近似, 即

$$F_{\nu\nu} = \int \phi_\nu^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_\nu(1) dv_1 \approx -I_\nu \quad (5-28)$$

例如, 对于氢原子轨道 ϕ_{1s} , 则 F_{1s1s} 可取为 -13.6eV ; 对于碳原子轨道 ϕ_{2p} , 则 F_{2p2p} 可取为 -11.4eV . 而

$$F_{\nu\mu} = 0.5k(F_{\nu\nu} + F_{\mu\mu})S_{\nu\mu} \quad (5-29)$$

其中 k 为经验参数, 取值范围是 1—3; 重叠积分 $S_{\nu\mu}$ 可由选定能原子轨道和核间距直接计算出来.

用这种经验的方法所确定的, 显然并不含有待计算的原子轨道组合系数 $c_{\mu i}$, 所以用 EHMO 法解 Roothaan 方程(5-11)可以不用 SCF 方法计算. 一般直接求解方程(5-11)所对应的久期方程

$$\det|F_{\nu\mu} - \epsilon_i S_{\nu\mu}| = 0 \quad (5-30)$$

式中左边的符号表示行列式. 由上式可解出 ϵ_i , 将 ϵ_i 代回到方程(5-11)可确定 $c_{\mu i}$.

由于 EHMO 法的 $\hat{F}_i(1)$ 没有明确定义, 且 $F_{\nu\mu}$ 直接取自电子的电离势, 所以体系价电子的总能量 E_{val} 可表示为各个价电子能量之和:

$$E_{\text{val}} = \sum_i \epsilon_i \quad (5-31)$$

在一般的分子轨道法中, 须明确考虑双电子积分, 在这种情况下, 总能量不等于各个电子能量之和: 因电子间排斥能被计算两次, 所以总能量为各单电子能量之和再减掉电子间总排斥能.

EHMO 法看起来很粗糙, 但由于其矩阵元的数值直接取自实验数据, 因而增加了计算结果的可靠性. EHMO 法的优点是计算量小, 可用来计算较为复杂的体系, 特别是含有重原子的体系. EHMO 法可用来计算分子轨道的能级顺序, 分子的电荷分布, 分子的几何构型等参数, 对于低极性分子, EHMO 法的计算结果尚比较可靠.

5.3 Huckel 分子轨道法

Huckel 分子轨道法简称为 HMO 法. 这一方法是用来定性处理含有大 π 键的简单共轭分子, 把共轭分子的诸原子核、内层电子以及 σ 键上的电子看成是分子实, 而只处理 π 电子, 下面以丁二烯分子为例来讨论 HMO 方法.

5.3.1 Huckel 近似

有机共轭分子, 如丁二烯, 是平面分子. 其中每个碳原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 轨道采用 sp^2 杂化, 形成 C-H 和 C-C σ 键, 余下的四个 C 原子的 $2p_z$ 轨道互相平行, 且每个 $2p_z$ 轨道上有一个电子, 这些 $2p_z$ 轨道可以互相重叠而形成 π 型分子轨道. 图 5.1 是丁二烯分子 σ 键和 $2p_z$ 轨道的示意图, 容易看出, 丁二烯的 σ 型原子轨道 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 对于分子平面(xy 平面)的反映是对称的, 而 π 型原子轨道 $2p_z$ 对该平面的反映则是反对称的, 这两种类型的轨道由于对称性不匹配, 所以不能有效地形成分子轨道, 这样就可以把这两类

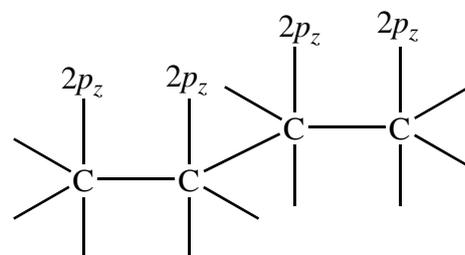


图 5.1 丁二烯分子的 σ 键和 $2p_z$ 轨道

原子轨道分开处理: 碳的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$ 和氢的 $1s$ 轨道相互组合成 σ 型分子轨道, 可由前两节讨论的各种分子轨道方法计算其组合系数和轨道能量, 这里不再讨论, 碳的 $2p_z$ 轨道也可相互组合而形成 π 型分子轨道(也可以用较精确的分子轨道法计算 π 型分子轨道及其轨道能量), 下面我们介绍用 HMO 法对丁二烯 π 型分子

轨道的处理.

丁二烯中四个碳原子的每一个 $2p_z$ 电子 (称为 π 电子) 在诸原子核和其它电子的势场中运动, 其单电子的 Hamilton 算符记为 \hat{h} , π 电子的分子轨道记为 ψ_i , 则 π 电子的单电子 Schrödinger 方程为

$$\hat{h}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (5-32)$$

在 HMO 方法中, \hat{h} 没有明确定义. ϵ_i 和 ψ_i 可由线性变分法确定, 即 ψ_i 用四个 $2p_z$ 原子轨道的线性组合表示

$$\psi_i = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (5-33)$$

其 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ 分别为四个 $2p_z$ 轨道, 按变分法, 应先写出 ϵ_i 的表达式:

$$\epsilon_i = \frac{\int \psi_i \hat{h} \psi_i dv}{\int \psi_i^2 dv} = \frac{\sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 c_m c_n \int \phi_m \hat{h} \phi_n dv}{\sum_{m=1}^4 \sum_{n=1}^4 c_m c_n \int \phi_m \phi_n dv} \quad (5-34)$$

在 Huckel 方法中采用 Huckel 近似:

$$(1) \text{ 令 } H_{mm} = \int \phi_m \hat{h} \phi_m dv = \alpha \quad (5-35)$$

式中 α 为碳原子 $2p_z$ 电子的平均能量, 与碳原子的位置无关, 可由实验确定. α 称为 Coulomb 积分.

$$(2) \text{ 令 } H_{mn} = \int \phi_m \hat{h} \phi_n dv = \begin{cases} 0 & m, n \text{ 不相邻} \\ \beta & m, n \text{ 相邻} \end{cases} \quad (5-36)$$

式中 β 为交换积分, 所有相邻原子的 $2p_z$ 间的交换积分都为 β , β 也可由实验确定. β 的值决定了相邻原子 π 键的强度.

$$(3) \text{ 令 } S = \int \phi_m \phi_n dv = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ 1 & m = n \end{cases} \quad (5-37)$$

即略去所有原子间的重叠, 且每个 $2p_z$ 轨道都是归一化的.

5.3.2 丁二烯 HMO 久期方程的解

在 Huckel 近似下, 可得到 ϵ_i 的表达式

$$\epsilon_i = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_4)\beta}{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2)} \quad (5-38)$$

为了求出 ϵ_i 的极小值, 须计算

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_1} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_2} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_3} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_4} \quad (5-39)$$

把(5-38)式的 ϵ_i 表达式代入上式, 得 c_1, c_2, c_3, c_4 所应满足的方程:

$$(\alpha - \epsilon_i)c_1 + \beta c_2 = 0 \quad \beta c_1 + (\alpha - \epsilon_i)c_2 + \beta c_3 = 0 \quad \beta c_2 + (\alpha - \epsilon_i)c_3 + \beta c_4 = 0 \quad \beta c_3 + (\alpha - \epsilon_i)c_4 = 0 \quad (5-40)$$

由该方程组所解出的 c_1, c_2, c_3, c_4 即为 ϵ_i 取极小值的组合系数. 这是一个线性齐次方程组, 该方程组有非零解的条件是其系数行列式等于零

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon_i \end{vmatrix} = 0 \quad (5-41)$$

这就是丁二烯的 HMO 久期方程. 为方便计, 令 $x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}$ (5-42)

则久期方程为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-43)$$

可把久期方程的这种形式推广到一般的链共轭多烯，含有 n 个碳原子的链共轭多烯，其久期方程为 n 阶行列式等于零，其中行列式中主对角线上的元素为 x ，与主对角线上的元素相邻的元素为 1，其余元素为零，记住这个规则对用 HMO 法解链共轭多烯问题是方便的。

方程(5-43)可化为双二次方程：
$$x^4+3x^2+1=0$$

解之得 $x_1=1.618, x_2=0.618, x_3=-0.618, x_4=-1.618$

由(5-42)式得 $\epsilon_1=\alpha+1.618\beta \quad \epsilon_2=\alpha+0.618\beta \quad \epsilon_3=\alpha-0.618\beta \quad \epsilon_4=\alpha-1.618\beta$ (5-44)

把 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ 分别代回到方程组(5-40)，并利用归一化条件

$$\int |\psi_i|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \quad (5-45)$$

对应于每个能量 ϵ_i ，可得到一组系数 c_1, c_2, c_3, c_4 ，由这组系数可得到 ψ_i ，对应于 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ 的四个 π 型分子轨道分别为

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 & \psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 & \psi_4 &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \end{aligned} \quad (5-46)$$

交换积分 β 值总是负的，四个 π 轨道的能级图如图 5.2 所示，图中箭头表示电子的自旋方向。

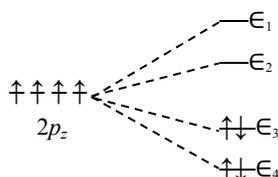


图 5.2 丁二烯 π 轨道的能级图和电子排布

图 5.3 是丁二烯的四个 $2p_z$ 轨道图形及其所形成的四个 π 分子轨道图形。图中的虚线表示节面。

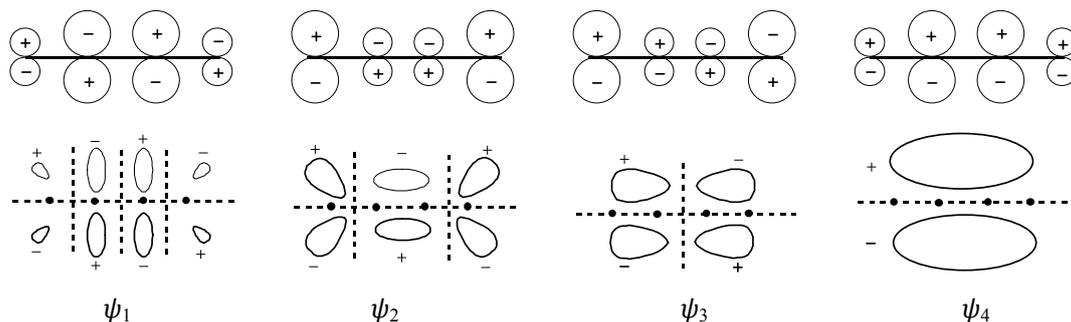


图 5.3 丁二烯的 $2p_z$ 轨道和 π 分子轨道

从分子轨道的观点看来，化学反应必然涉及到电子运动状态的变化。在分子中，每个电子的状态都是用分子轨道来描述的，电子状态的变化意味着电子从一个轨道转移到另一个轨道，对于分子的各个占据轨道的电子，其中最高占据轨道(HOMO)上的电子能量最高，最活跃，因而最容易转移到其它分子的最低空轨道(LUMO)上。这就是说，化学反应所涉及到的分子轨道往往是最高占据轨道和最低空轨道，这两种轨道统称为前线轨道(FMO)。

5.3.3 离域能

图 5.3 表明，丁二烯的四个 π 电子不是只定域在两个特定的碳原子之间，而是非定域地运动在整个分子的碳骨架上，这样的化学键为离域 π 键或大 π 键。由(5-44)式和图 5.2 可以算出这四个 π 电子的总能量 $E_{D\pi}$ ：

$$E_{D\pi} = 4\alpha + 4.472\beta \quad (5-47)$$

如果假定丁二烯中的两对 π 电子分别定域在 1 和 2 碳原子之间以及 3 和 4 碳原子之间，即假定形成两个小 π 键： $C=C-C=C$ 。这时 2 和 3 碳原子间不形成 π 键，所以 $\beta_{23}=\beta_{32}=0$ ，久期方程(5-43)变为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-48)$$

解之得 $x = \pm 1$, 由 $x = \frac{\alpha - \epsilon_i}{\beta}$ 得 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \alpha + \beta$ $\epsilon_3 = \epsilon_4 = \alpha - \beta$ (5-49)

其能级如图 5.4 所示, 这时四个定域 π 电子的总能量为 $E_{L\pi}$:

$$E_{L\pi} = 4\alpha + 4\alpha\beta \quad (5-50)$$

图 5.4 丁二烯定域 π 轨道的能级

共轭分子的离域能 (或称为共轭能, 记为 DE_{π}) 定义为

$$DE_{\pi} = E_{L\pi} - E_{D\pi} \quad (5-51)$$

对于丁二烯分子, 其离域能为 $DE_{\pi} = -0.472\beta$ (5-52)

其中 $\beta < 0$, 所以 $DE_{\pi} > 0$, 即丁二烯形成大 π 键比形成两个小 π 键具有更低的能量, 形成大 π 键就更稳定.

由于丁二烯中存在这种共轭效应, 所以欲使丁二烯离解就比较困难, 从而可以解释丁二烯具有较高的热稳定性. 另一方面, 丁二烯的 HOMO 比乙烯的高, 放容易失去电子; 丁二烯的 LUMO 比乙烯的低, 故容易接受外来电子, 由此可以解释丁二烯的加成活性和 π 络合活性均比乙烯高.

虽然可以用 HMO 方法的计算结果定性解释一些共轭分子的化学性质, 但 HMO 方法毕竟是很粗糙的近似方法, 不能指望用 HMO 的计算结果解释各种化学现象. 当 HMO 方法不能胜任的时候, 应该应用其它更精确的计算方法.

5.4 HMO 方法的应用

5.4.1 链共轭多烯和单环平面共轭多烯

这类分子的 π 电子成键问题, 也可用 HMO 方法作定性讨论. 设 π 型分子轨道 ψ_j 由 π 型原子轨道 ϕ_r

线性组合而成:
$$\psi_j = \sum_r c_{jr} \phi_r \quad (5-53)$$

对于含有 n 个碳原子的链共轭多烯 $\text{CH}_2 = [\text{CH} = \text{CH}]_{n/2-1} \text{CH}_2$

可以仿照丁二烯的 HMO 处理方法, 解由 n 阶行列式构成的久期

方程, 可得到轨道能量为
$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (5-54)$$

组合系数为
$$c_{jr} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \sin \frac{jr\pi}{n+1}, \quad j, r = 1, 2, \dots, n \quad (5-55)$$

含有 n 个碳原子的单环平面共轭多烯 C_nH_n , 例如苯分子 C_6H_6 , 可用上节介绍的方法直接写出其久期方程

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5-56)$$

其中 $x=(\alpha-\epsilon)/\beta$. 对于一般的单环平面共轭多烯 C_nH_n , 可写出类似上式的久期方程, 并可解出轨道能量 ϵ_j 和组合系数 c_{jr} :

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{(j-1)2\pi}{n}, \quad j=1, 2, \dots, n \quad (5-57)$$

$$c_{jr} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i2\pi(j-1)(r-1)/n}, \quad j, r=1, 2, \dots, n \quad (5-58)$$

这类分子会出现简并轨道, 且两个简并轨道是互为复数共轭, 可把这两个轨道相加、相减而得到两个实的简并轨道.

5.4.2 无机共轭分子

有些无机分子也具有离域 π 键, 也可采用 HMO 方法处理. 例如 NO_2 分子, 其中 N 原子轨道可形成 sp^2 杂化轨道, 两个杂化轨道分别与两个 O 原子的 $2p_z$ 轨道形成两个 σ 键, 另一个杂化轨道为 N 的孤对电子占据. N 和 O 原子的 $2p_z$ 轨道各有一个电子且 $2p_z$ 轨道相互平行, 可形成离域 π 键. NO_2 分子的结构示意图为图 5.5. 用 α_N 和 α_O 分别表示 N 和 O 原子 $2p_z$ 轨道的 Coulomb 积分, 则其 HMO 久期方程为

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_O - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5-59)$$

由此方程容易解出三个离域 π 轨道的能量

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) + \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad \epsilon_2 = \alpha_O \quad \epsilon_3 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) - \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad (5-60)$$

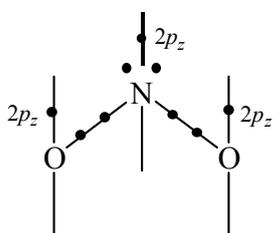


图 5.5 NO_2 分子成键示意图

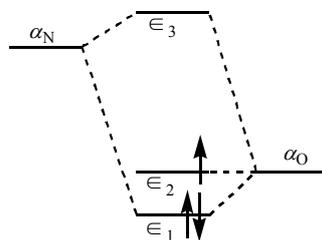


图 5.6 NO_2 的 π 轨道能级图

NO_2 分子的 π 轨道能级图为图 5.6. NO_2 含有三个 π 电子 ($2p_z$ 电子), 其中两个电子占据成键 π 轨道 ϵ_1 , 一个 π 电子占据非键 π 轨道 ϵ_2 , 形成了有三个中心 (三个原子) 和三个电子的离域 π 键, 记为 Π_3^3 .

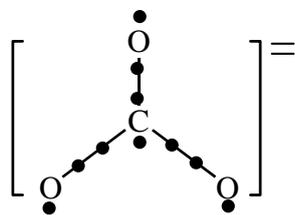


图 5.7 CO_3^{2-} 的结构图

还有一些含有大 π 键的无机共轭分子. 如 O_3 是三角形构型, 可形成三中心四电子的大 π 键 Π_3^4 ; CO_2 和 NO_2^+ 都是线型分子, 如取键轴方向为 z 轴, 则每个分子的 $2p_z$ 电子可形成一个三中心四电子的大 π 键 Π_3^4 , $2p_z$ 电子也可形成一个 Π_3^4 , 即每个分子有两个 Π_3^4 . 类似的分子还有: N_2O , N_3^- , $BeCl_2$, $HgCl_2$ 等. 碳酸根离子 CO_3^{2-} 的结构为图 5.7 所示, 能形成大 π 键 Π_4^6 , 类似的分子还有 NO_3^- , SO_3 和 BF_3 等.

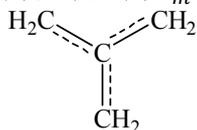
5.4.3 离域 π 键形成的条件

从以上这些例子可以看出, 离域 π 键不仅仅限于单双键交错的共轭分子, 凡是满足下列条件都可形成离域 π 键:

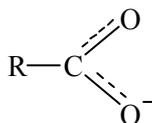
(1)参与形成 π 键的原子在同一平面上, 每个原子可提供 p 轨道且这些 p 轨道互相平行, 以保证这些 p 轨道最大限度的重迭.

(2)总的 π 电子数小于参与形成 π 键的 p 轨道数目的二倍. n 个 p 轨道可组合成 n 个 π 型分子轨道, 其中成键、反键轨道各占一半. 如果 π 电子数 m 小于 $2n$, 可保证成键电子数多于反键电子数, 因而有净的成键效应.

由 n 个共轭原子、 m 个 π 电子所形成的离域 π 键记为 Π_m^n . 当 $m=n$ 时, 称为正常离域 π 键, 如分子:



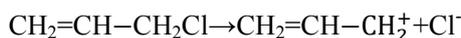
为 Π_3^4 即形成四中心四电子离域 π 键, 当 $m>n$ 时, 称为多电子离域 π 键. 体系中含有 O, N, Cl, S 等带有孤对电子的原子时, 常形成这类离域 π 键. 如羧酸根



所形成的离域 π 键为 Π_3^4 , 当 $m<n$ 时, 称为缺电子离域 π 键. 如丙烯基阳离子



的离域 π 键为 Π_3^2 . 氯丙烯中的 Cl 比较活泼, 因其容易放出 Cl^- 而生成稳定的丙烯基阳离子:



从而可以解释氯丙烯常发生离子型反应的原因.

5.4.4 电荷密度

电荷密度一般指电子密度 $\rho(\mathbf{r})$, 但这里所讨论的电荷密度却是指各个原子上的电子集居数 (或布居数,

英文为 population). 若 π 型分子轨道
$$\psi_j = \sum_{r=1}^n c_{jr} \phi_r \quad (5-61)$$

其中 ϕ_r 为原子 r 的形成 π 键的 p 轨道, 前面我们曾指出, c_{jr}^2 近似为电子在原子轨道 ϕ_r 的几率. 若 ψ_j 占有 n_j 个电子, 则 ψ_j 上的电子在原子 r 的集居数为
$$q_{jr} = n_j c_{jr}^2 \quad (5-62)$$

π 电子在原子 r 的总的集居数 q_r (即本节所指的电荷密度), 应该是对所有占据轨道 ψ_j 上的属于原子 r 的集居数求和:

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 \quad (5-63)$$

例如, 丁二烯分子, 占据 π 轨道为(5-46)式中的 ψ_1 和 ψ_2 , 由其中的组合系数和上式, 可算出碳原子 1 的电荷密度为

$$q_1 = 2 \times 0.3717^2 + 2 \times 0.6015^2 = 1.0$$

同理可得

$$q_2 = q_3 = q_4 = 1.0 \quad (5-64)$$

即丁二烯的 π 电子在四个碳原子上的电荷密度相等.

5.4.5 键级

离域 π 电子在分子体系内诸共轭原子间运动, 对每对相邻共轭原子的成键作用都有贡献, 在实际应用中, 常用离域 π 电子的键级来表征这些 π 电子对成键作用的贡献大小. 相邻共轭原子 r 和 s 间离域 π 键的键级定义为

$$p_{rs} = \sum_j n_j c_{jr} c_{js} \quad (5-65)$$

式中 n_j 为 ψ_j 上的电子数. 上式的求和仅遍及占据轨道, 不相邻共轭原子 π 键的键级定义为零.

由(5-46)式的组合系数, 容易写出丁二烯分子离域 π 键的键级:

$$p_{12}=2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 = 0.894$$

$$p_{23}=0.447$$

$$p_{34}=0.894$$

具有离域 π 键的分子中还存在着定域键，如丁二烯分子各碳原子之间还有 σ 键，这些定域键的键级仍可采用其定义式(3-64)：

$$p_L = (\sum n - \sum n^*) / 2 \quad (5-66)$$

由这个定义式可知，含有两个电子的定域键其键级是 1。若令相邻共轭原子 r 和 s 间的定域键和离域键的总键级为 P_{rs} ，则

$$P_{rs} = 1 + p_{rs} \quad (5-67)$$

丁二烯分子碳原子间的总键级为 $P_{12}=P_{34}=1.894$ $P_{23}=1.447$

一般说来，键级越大，键能越大，而键长却越短。如丁二烯分子的 C-C 键长 R 约为： $R_{12}=R_{34}=1.35 \text{ \AA}$ ， $R_{23}=1.46 \text{ \AA}$ 。用键级可以定性估计键的强度和键长的相对大小。

5.4.6 自由价

分子中的原子 r 与周围其它原子间的键级总和

$$N_r = \sum_s P_{rs} \quad (5-68)$$

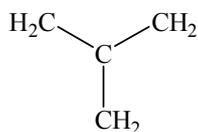
定义为该分子中原子 r 的成键度。成键度 N_r 表示了原子 r 的成键程度。同一种原子在不同的分子中，其成键度可能不同，既使在同一个分子中的同一种原子，因原子位置的不同、环境不同，成键度也可能不同，

用 N_{max} 表示碳原子在不同分子和不同环境中的最大成键度则定义

$$F_r = N_{max} - N_r \quad (5-69)$$

为碳原子 r 在某一分子环境中的自由价，自由价表示碳原子 r 在特定分子环境中的剩余成键能力。

利用(5-68)式可以计算分子



中的中心碳原子的成键度为

$$N_{\text{中心}} = 4.732 = N_{max}$$

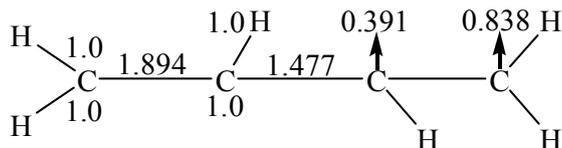
碳原子在其它分子环境中的成键度都小于 4.732。所以碳原子的最大成键度就取为 4.732。碳原子在不同分子环境中的自由价为

$$F_r = 4.732 - \sum_s P_{rs} \quad (5-70)$$

例如丁二烯分子的自由价为 $F_1=F_4=0.838$ $F_2=F_3=0.391$

5.4.7 分子图

对任一个共轭分子，可利用 HMO 方法计算出其 π 型分子轨道，由其中的原子轨道组合系数，容易算出各个碳原子的电荷密度、自由价及原子间的总键级。把这些数据标在分子的结构图上就形成了分子图，丁二烯的分子图如下



其中箭头表示自由价，碳原子下面的数值为电荷密度，其余数据为键级。

分子图定性地表示了分子结构的特征，能反映分子的性质。例如由分子图可以大概判断化学反应发生的位置：

(1) 亲电子基团容易进攻电荷密度最大的原子。

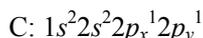
- (2)亲核基团容易进攻电荷密度最小的原子.
 (3)自由基容易进攻自由价最大的原子.

5.5 杂化轨道理论

杂化轨道的概念是 1931 年由 Pauling 首先提出的, 后经许多化学家的不断完善, 以致发展成现代化学键理论的重要内容.

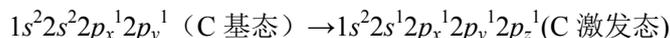
5.5.1 杂化轨道

CH₄ 分子具有正四面体的构型, 四个 C-H 键的键角都是 109°28'. C 原子的基电子组态为



按价键理论, C 应有四个未配对的电子, 每个电子与 H 的 1s 电子配对形成 σ 键.

C 原子的 2s 轨道和 2p 轨道的能量差约 8.8eV(见表 3.1). C 原子的 2s 电子容易激发到 2p_z 空轨道而形成具有四个未配对电子的激发态:



在 C 原子的这种激发态下, 可形成四个 C-H 键, 每个 C-H 键的键能为 4.28eV. 从能量的角度来看, 形成四个 C-H 键更为有利, 但这四个 C-H 键不能是等价的, 因为一个是 C_{2s}-H_{1s} 键, 3 个是 C_{2p}-H_{1s} 键. 实际上 CH₄ 中的四个 C-H 键是等价的, 这可用杂化轨道理论来解释.

所谓杂化, 是指同一原子的原子轨道的线性组合, 即假定在形成分子的过程中, 原子中某些能级相近的原子轨道可以互相混合, 从而产生新的原子轨道——杂化轨道:

$$\phi_k = \sum_i^n c_{ki} \phi_i, k=1, 2, \dots, n \quad (5-71)$$

其中 ϕ_i 为 n 个原子轨道, ϕ_k 为 n 个杂化轨道.

按照态选加原理, $\{\phi_i\}$ 是原子中单电子的可能存在的状态. 那末 $\{\phi_i\}$ 的线性组合也是这些单电子可能存在的状态, 即电子可能在杂化轨道上与其它原子的电子形成化学键.

杂化轨道理论主要用于解释分子的几何构型问题, 而影响分子几何构型的是原子轨道的角度部分, 所以可用原子轨道的角动部分来代替原子轨道, 对于 $s-p$ 杂化, 其参加杂化的四个原子轨道的角度部分是

$$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad p_x = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\theta \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{x'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} x \quad p_y = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{y'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} y$$

$$p_z = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} \frac{z'}{r} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{3} z \quad (5-72)$$

显然 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ (5-73)

一个原子轨道 ϕ 的成键能力, 取决于 ϕ 与其它原子轨道的重迭积分 S . 在核间距一定的情况下, S 则与 ϕ 在某一特定角度分布方向的极大值有关. 由(5-72)式可知, 若定义 s 轨道的成键能力 f_s 为 $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$, 则 p 轨道

的成键能力 f_p 为 $\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$.

5.5.2 杂化轨道中的系数

考虑杂化轨道
$$\phi = c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(c_1 + c_2\sqrt{3}x + c_3\sqrt{3}y + c_4\sqrt{3}z) \quad (5-74)$$

设在单位矢量 $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$ 的方向上杂化轨道 ϕ 取极大值。则由上式知

$$\phi_{\max} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(c_1 + c_2\sqrt{3}x_1 + c_3\sqrt{3}y_1 + c_4\sqrt{3}z_1) \quad (5-75)$$

在此方向上可适当调节系数 c_1, c_2, c_3, c_4 , 以使 ϕ_{\max} 最大。

对于等性杂化, 每个杂化轨道含有 s 轨道的成分相同, 在这种情况下, c_1 是已知的, 而且, s, p_x, p_y, p_z 是正交归一化的, 若令杂化轨道也是归一化的, 则由(5-74)式的第一个等式得

$$1 = \int \phi^2 dv = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 \quad (5-76)$$

令
$$\beta = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 \quad (5-77)$$

显然
$$\beta = 1 - c_1^2 \quad (5-78)$$

在等性杂化 c_1 确定的情况下, (5-77)式即为 ϕ_{\max} 取极大值时 c_2, c_3, c_4 所应满足的条件, 令

$$F = \beta - c_2^2 - c_3^2 - c_4^2 = 0 \quad (5-79)$$

这是一个条件极值的问题, 可用 Lagrange 不定乘子法求此极值, 即

$$\frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_2} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_2} = 0 \quad \frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_3} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_3} = 0 \quad \frac{\partial \phi_{\max}}{\partial c_4} + \lambda \frac{\partial F}{\partial c_4} = 0 \quad (5-80)$$

把(5-75)式和(5-79)式代入上式, 得

$$c_2 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}x_1 \quad c_3 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}y_1 \quad c_4 = \frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda}z_1 \quad (5-81)$$

由上式得
$$\beta = c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = \frac{3}{16\pi\lambda^2}(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) = \frac{3}{16\pi\lambda^2} \quad (5-82)$$

上式用到了 $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$ 是单位矢量的假设, 显然
$$\frac{\sqrt{3}}{4\sqrt{\pi}\lambda} = \sqrt{\beta} \quad (5-83)$$

把上式代入(5-81)式, 得到了等性杂化轨道的系数

$$c_2 = \sqrt{\beta}x_1 \quad c_3 = \sqrt{\beta}y_1 \quad c_4 = \sqrt{\beta}z_1 \quad (5-84)$$

把这些系数代回到(5-74)式中的第一个等式, 就得到了极大值

方向在 $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$ 的杂化轨道 ϕ_1 :
$$\phi_1 = c_1s + \sqrt{\beta}x_1p_x + \sqrt{\beta}y_1p_y + \sqrt{\beta}z_1p_z \quad (5-85)$$

设另一个等性杂化轨道 2 的极大值方向在 $\mathbf{b}(x_2, y_2, z_2)$, 同理可得

$$\phi_2 = c_1s + \sqrt{\beta}x_2p_x + \sqrt{\beta}y_2p_y + \sqrt{\beta}z_2p_z \quad (5-86)$$

杂化轨道之间必须尽可能满足最小排斥原理, 即重迭积分最小. 这就要求杂化轨道也和原子轨道一样, 满足正交的条件:

$$0 = \int \phi_1 \phi_2 dv = c_1^2 + \beta(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2) \quad (5-87)$$

因为 $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$ 和 $\mathbf{b}(x_2, y_2, z_2)$ 都是单位矢量, 即

$$\mathbf{a} = x_1\mathbf{i} + y_1\mathbf{j} + z_1\mathbf{k}$$

$$\mathbf{b} = x_2\mathbf{i} + y_2\mathbf{j} + z_2\mathbf{k}$$

$$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 1$$

令 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 之间的夹角为 α , 则
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\alpha = \cos\alpha = x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \quad (5-88)$$

把上式代入(5-87)式, 得
$$c_1^2 + \beta\cos\alpha = 0$$

两个等性杂化轨道极大值方向间的夹角为
$$\cos\alpha = -\frac{c_1^2}{\beta} \quad (5-89)$$

5.5.3 sp, sp^2 和 sp^3 等性杂化轨道

1) sp 等性杂化

这是由 s 轨道和 p_x 轨道等性杂化形成的两个杂化轨道，在每个杂化轨道中， s 轨道的成分各占 $1/2$ ，即

$$c_1^2=1/2, \quad \beta=1-c_1^2=1/2$$

两个杂化轨道间的夹角为

$$\cos\alpha=-\frac{c_1^2}{\beta}=-1$$

$$\alpha=180^\circ$$

令一个杂化轨道的极大值方向为 $\mathbf{a}(1, 0, 0)$ ，则另一个杂化轨道的极大值方向为 $\mathbf{b}(-1, 0, 0)$ 。由(5-85)式可写出两个杂化轨道

$$\phi_1=c_1s+\sqrt{\beta}x_1p_x+\sqrt{\beta}y_1p_y+\sqrt{\beta}z_1p_z=\frac{1}{\sqrt{2}}(s+p_x) \quad (5-90)$$

$$\phi_2=c_1s+\sqrt{\beta}x_2p_x+\sqrt{\beta}y_2p_y+\sqrt{\beta}z_2p_z=\frac{1}{\sqrt{2}}(s-p_x) \quad (5-91)$$

图 5.8 是 sp 杂化轨道的角度分布，其中(a)为 ϕ_1 ，(b)为 ϕ_2 ，

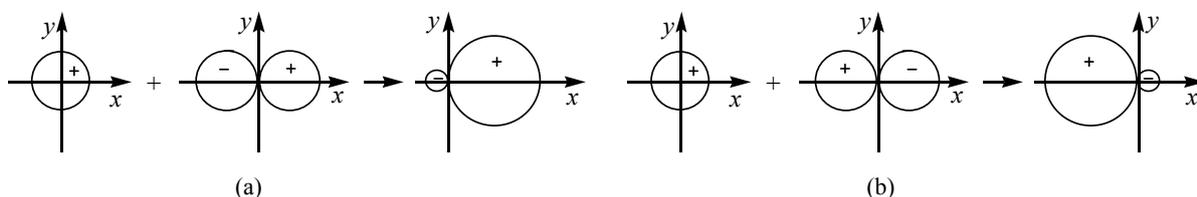
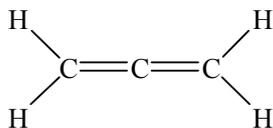


图 5.8 sp 杂化轨道的角度分布

C_2H_2 中的碳原子采用 sp 杂化轨道形成两个 σ 键，其余两个 $2p$ 轨道形成 π 双键： $H-C\equiv C-H, R-C\equiv N$ 和



的中心碳原子也是形成 sp 杂化轨道，而且后者的中心碳原子的其余两个 p 轨道不在同一平面上，所以不能形成大 π 键，这导致四个氢原子不在同一平面上的分子构型，金属 Be, Zn, Cd, Hg 等的最外层电子组态为 ns^2 ，都可采用 sp 杂化轨道而形成线性分子，如 $BeCl_2, BeH_2, HgCl_2, Zn(CH_3)_2$ 等。

2) sp^2 等性杂化

在这种杂化轨道中，有三个原子轨道 s, p_x, p_y 参加杂化，共形成三个杂化轨道 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 ，在三个等性杂化轨道中， s 轨道所占的成分都是 $1/3$ ，即

$$c_1^2=\frac{1}{3}, \quad \beta=\frac{2}{3}, \quad \cos\alpha=-\frac{1}{2}, \quad \alpha=120^\circ$$

三个杂化轨道的极大值方向可选在 xy 平面的任意方向，习惯上选取 ϕ_1 的极大值方向 \mathbf{a} 为 x 轴的正向，由三个杂化轨道间的夹角为 120° 容易算出 ϕ_2 和 ϕ_3 的极大值方向 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} ，即

$$\phi_1: \mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)=\mathbf{a}(1, 0, 0) \quad \phi_2: \mathbf{b}(x_2, y_2, z_2)=\mathbf{b}\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \phi_3: \mathbf{c}(x_3, y_3, z_3)=\mathbf{c}\left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad (5-92)$$

sp^2 等性杂化轨道的极大值方向如图 5.9 所示。

分别把(5-92)式中的坐标数据代入到(5-85)式可得到三个杂化轨道

$$\phi_1=\sqrt{\frac{1}{3}}s+\sqrt{\frac{2}{3}}p_x \quad (5-93)$$

$$\phi_2=\sqrt{\frac{1}{3}}s-\sqrt{\frac{1}{6}}p_x+\sqrt{\frac{1}{2}}p_y \quad (5-94)$$

$$\phi_3=\sqrt{\frac{1}{3}}s-\sqrt{\frac{1}{6}}p_x-\sqrt{\frac{1}{2}}p_y \quad (5-95)$$

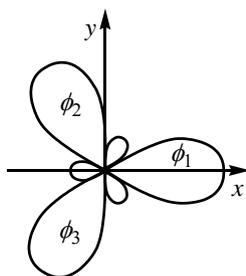
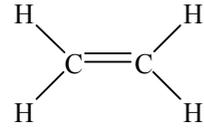
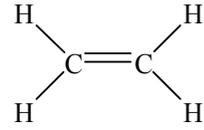


图 5.9 sp^2 杂化轨道



C_2H_4 中的碳原子采用 sp^2 杂化轨道形成三个 σ 键，剩下的 p 轨道形成 π 键：H  H. 第三主族原子也可采用 sp^2 杂化轨道形成分子，如 BF_3 , BCl_3 , BI_3 , $B(CH_3)_3$, GaI_3 等.

3) sp^3 等性杂化

这种杂化是由四个原子轨道 s , p_x , p_y , p_z 参与杂化，形成四个杂化轨道 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 和 ϕ_4 每个等性杂化轨道的 s 轨道成分均为 $\frac{1}{4}$ ，即 $c_1^2 = \frac{1}{4}$, $\beta = \frac{3}{4}$, $\cos\alpha = -\frac{1}{3}$, $\alpha = 109^\circ 28'$

可把(5-85)式所表示的杂化轨道 ϕ_1 改记为 ϕ_i ，则

$$\phi_i = c_1 s + \sqrt{\beta} x_i p_x + \sqrt{\beta} y_i p_y + \sqrt{\beta} z_i p_z = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} (x_i p_x + y_i p_y + z_i p_z) \quad (5-96)$$

式中的 $i=1, 2, 3, 4$ 对应于四个杂化轨道，因为四个轨道极大值方向的夹角为 $109^\circ 28'$ ，恰是正四面体的体心指向其四个顶点的方向间的夹角，所以四个杂化轨道极大值方向的单位矢量可选为

$$\phi_1: \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_2: \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_3: \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad \phi_4: \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, -\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (5-97)$$

sp^3 杂化轨道如图 5.10 所示。把(5-97)式的四组坐标分别代入到(5-96)式，可得四个杂化轨道：

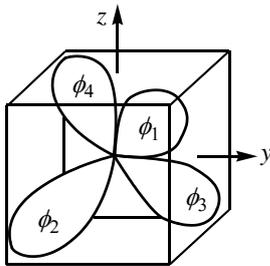


图 5.10 sp^3 杂化轨道图型

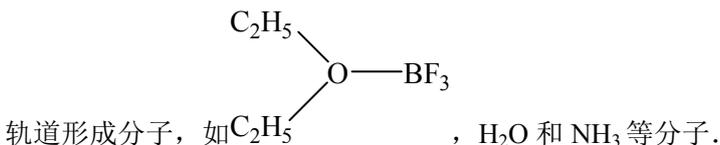
$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad (5-98)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \quad (5-99)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \quad (5-100)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \quad (5-101)$$

C 原子可采用 sp^3 杂化轨道形成四个 σ 键，如 CH_4 和 C_2H_6 分子，B, O, N 等原子也可以采用 sp^3 杂化



5.5.4 不等性杂化轨道

在前面这些杂化原子轨道所形成的分子中，有些由 sp^2 杂化轨道所形成的 σ 键的键角偏离 120° 。 sp^3 杂化轨道所形成的键角偏离 $109^\circ 28'$ ，这些杂化轨道实际上是不等性杂化轨道。所谓不等性杂化，是指参加杂化的角量子数 l 相同的原子轨道，对各杂化轨道的贡献不等。

例如 NH_3 分子，N 原子的 sp^3 杂化轨道中的三个轨道分别与三个 H 原子形成 σ 键，N 原子的一对孤对电子占据另一个杂化轨道。在这四个杂化轨道中，由孤对电子占据的杂化轨道不参与成键，其上的孤对电子只受 N 核的作用，应比较密集地分布在 N 核周围。因此，孤对电子所占据的杂化轨道应含有较多 s 轨道成分，相应的 p 轨道成分较少；而与 H 原子成键的三个杂他轨道刚含有较多的 p 轨道成分和较少的 s 轨道成分，即其性质应更接近于 p 轨道，因而其键角倾向于互相垂直。实际上， NH_3 中 N—H 键的夹角为 107° ，小于 sp^3 等性杂化的键角 $109^\circ 28'$ 。

H_2O 中的 O 原子也是 sp^3 杂化，有两对孤对电子占据两个杂化轨道，其不等性的程度大于 NH_3 分子，

两个成键的杂化轨道中 p 轨道的成分更多，因而其键角比 NH_3 的更小，为 104.5° 。

5.5.5 $d-s-p$ 杂化

有些原子的 d 轨道能量与 s 轨道和 p 轨道的能量相近，可形成 $d-s-p$ 杂化轨道，例如过渡金属原子的 $3d$ 轨道与 $4s$ 和 $4p$ 轨道杂化，形成的杂化轨道与各种配位体结合成络合物。 $d-s-p$ 杂化轨道的系数的推求比较繁锁，在这里只给出 dsp^2 ， dsp^3 和 d^2sp^3 杂化轨道及其构型，表 5-1（见 290 页）列出了这些杂化轨道。

5.6 离域分子轨道和定域分子轨道

5.6.1 两种分子轨道的特点

在分子轨道理论中，采用 LCAO-MO 近似，即把分子轨道表示为各个原子轨道的线性组合。

$$\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b + c_c\phi_c + \dots \quad (5-102)$$

其中组合系数的平方 c_a^2 ， c_b^2 ， c_c^2 ，... 近似为分子轨道 ψ 上的电子分别在原子轨道 ϕ_a ， ϕ_b ， ϕ_c ，... 上的几率。这就意味着每个分子轨道上的电子都是在分子的整体范围内运动，或者说分子轨道是离域的，即非定域在任何两个特定的原子之间而形成定域键。

离域分子轨道模型是成功的，用这种模型所计算出来的电离能、激发能、总能量、电荷密度、偶极矩等分子的各种性质与实验值符合得较好。另一方面，按照化学家的传统观念，分子轨道应该是定域的，例如，两个原子之间可形成 σ 或 π 型的电子对键，某些原子具有孤对电子，按照这种观念，成键电子或孤对电子只能定域在两个特定的原子之间或一个原子周围，大量事实表明，分子中的许多性质是与这种定域电子的模型相联系的。例如，所有饱和烃中的 C—H 或 C—C 键的键能都近似相等，而分子的总键能则近似等于各键键能之和。C—H 键的键矩在各种分子中近似相同，分子的偶极矩近似为其键矩的矢量和。这说明 C—H 或 C—C 等基团的成键电子在不同的分子中基本上仍定域在原来的原子间。这些事实说明，用分布在分子某一局部区域的轨道（定域轨道）来描述这些性质更为合理。

表 5-1 $d-s-p$ 杂化轨道

杂化类型	参加杂化的原子轨道	杂化轨道	杂化轨道构型和对称性
dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}p_x)$ $\phi_2 = \frac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}p_y)$ $\phi_3 = \frac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_z)$ $\phi_4 = \frac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_z)$	正方形 D_{4h}
dsp^3	d_z, s, p_x, p_y, p_z	$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$ $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$ $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y)$	对三棱锥形 D_{3h}

dsp^3	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z + d_{z^2})$ $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_z - d_{z^2})$	对三棱锥形 D_{3h}
dsp^3	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{2}d_{z^2} + \sqrt{3}p_z)$ $\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{3}p_x)$ $\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} + \sqrt{3}p_y)$ $\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{3}p_x)$ $\phi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}}d_{x^2-y^2} - \sqrt{3}p_y)$ $\phi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{2}d_{z^2} - \sqrt{3}p_z)$	正八面体形 O_h

既然离域分子轨道模型和定域分子轨道模型都能成功地描述分子的状态，这两种模型的差异就只能是表面上的，两种轨道间必存在着某种变换关系，下面以 H_2O 分子为例来讨论这种变换关系。

5.6.2 两种分子轨道间的变换

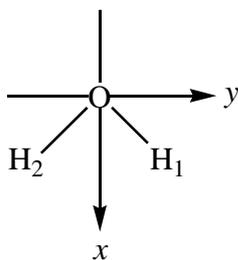


图 5.11 H_2O 分子的构型和坐标系，其中 x 轴垂直纸面指向读者

H_2O 分子的几何构型和坐标轴的选取如图 5.11 所示。 H_2O 一分子属于 C_{2v} 点群，它的分子轨道必须属于 C_{2v} 的四种对称类型 a_1, b_1, a_2, b_2 之一，具有相同对称类型的原子轨道才能组合成分子轨道。O 的原子轨道 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 本身都属于 C_{2v} 的某种对称类型，即它们都是对称性匹配的轨道，H 的原子轨道 $1s_{H1}$ 和 $1s_{H2}$ ，不属于 C_{2v} 的任何一种对称类型，须将这两个轨道线性组合起来以构成 C_{2v} 的对称性匹配轨道：

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{H1} + 1s_{H2}) \quad (5-102)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_{H1} - 1s_{H2}) \quad (5-103)$$

于是我们可以根据 C_{2v} 的变换性质把所有这些对称性匹配的原子轨道分类，表 5-2 列出了各种原子轨道的对称类型，其中 a_1 型轨道对于群的全部操作都是对称的， b_1 在 $\hat{C}_2(z)$ 和 $\hat{\sigma}'(yz)$ 操作下是反对称的，在 $\hat{\sigma}(xz)$ 操作下是对称的， b_2 在 $\hat{C}_2(z)$ 和 $\hat{\sigma}(xz)$ 操作下是反对称的，在 $\hat{\sigma}'(yz)$ 操作下是对称的。在这些原子轨道中，没有属于 a_2 的对称类型。

表 5-2 原子轨道的对称类型

a_1	b_1	b_2
$1s$	$2p_x$	$2p_y$
$2s$		h_2
$2p_z$		
h_1		

可把属于同一对称类型的原子轨道组合成分子轨道。显然， $2p_x$ 轨道只能是非键轨道。其它分子轨道中的组合系数和轨道能量可按 SCF 方法计算，计算结果列于表 5-3 中。

表 5-3 H₂O 的 SCF 计算结果*

对称类型	占据轨道	轨道能量(eV)	LCAO 系数						
			1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s _{H1}	1s _{H2}
b_1	ψ_5	-11.0			1.00				
a_1	ψ_4	-12.7	0.09	-0.51			0.78	0.26	0.26
b_2	ψ_3	-17.0				0.62		0.42	-0.42
a_1	ψ_2	-35.0	-0.22	0.84			0.13	0.15	0.15
a_1	ψ_1	-559.1	0.99	0.01					

*引自“J. N. 默雷尔等. 原子价理论, 科学出版社, 1978”

在这五个占据轨道中，其中 ψ_1 几乎全是 O 的 1s 轨道成分； ψ_2 的主要成分是 O 的 2s 轨道， ψ_5 是 O 的 $2p_x$ 轨道；这三个轨道基本上是定域轨道。 ψ_3 和 ψ_4 轨道是两个成键的非定域轨道。H₂O 的 10 个电子占据在这 5 个轨道上，其总的波函数为 10 阶的 Slater 行列式。为简化起见，把这个 10 阶行列式写成如下形式：

$$\Psi = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3 \psi_4 \bar{\psi}_4 \psi_5 \bar{\psi}_5| \quad (5-104)$$

其中 ψ_1 表示 $\psi_{1\alpha}$ ， $\bar{\psi}_1$ 表示 $\psi_{1\beta}$ 。

如果把行列式的某一行（或列）乘以一个因子加到另一行（或列）上，行列式的值不变，即可不变。例如，把第三列乘以 c 加到第一列，第四列乘以 c 加到第二列，可得到等同的波函数 Ψ

$$\Psi = |(\psi_1 + c\psi_2)(\bar{\psi}_1 + c\bar{\psi}_2)\psi_2 \bar{\psi}_2 \psi_3 \bar{\psi}_3 \psi_4 \bar{\psi}_4 \psi_5 \bar{\psi}_5| \quad (5-100)$$

上式表明，电子的占据轨道为：

$$\psi_1 + c\psi_2, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$$

这组占据轨道虽然不同于原来的占据轨道 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ ，但二者所构成的总的波函数 Ψ 却是相同的。这说明分子轨道的某种线性组合而形成的一组新的分子轨道并不会改变电子总体的状态 Ψ 。在量子化学中，把这种分子轨道的线性组合而得到一组新的分子轨道的变换称为 U 变换，即在 U 变换下，电子的总波函数 Ψ 不变，总电荷密度也不变。设原来的分子轨道为 $\{\psi_i\}$ ，经 U 变换后的分子轨道为 $\{u_i\}$ ，且每个轨道都占据

$$\text{两个电子，则总电荷密度} \quad \rho = N \int |\Psi|^2 dv_1 dv_2 \dots dv_N = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i|^2 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |u_i|^2 \quad (5-106)$$

式中 N 为分子中的总电子数。

如果 $\{\psi_i\}$ 是非定域的分子轨道，上式表明，总电荷密度为各个轨道的电子云迭加而成；如果 $\{u_i\}$ 是经 U 变换后所得到的定域在各个键附近的定域轨道，则上式表明，总电荷密度也可看成是每个键周围电子云拼凑而成的，这就是定域轨道和非定域轨道之间的关系。

下面我们将利用这种变换关系，把 H₂O 的非定域轨道变换成定域轨道。H₂O 的非定域成键轨道是 ψ_4 和 ψ_3 。把 ψ_4 和 ψ_3 线性组合成两个定域成键轨道 u_4 和 u_3 ，即 u_4 和 u_3 分别为定域在两个 O—H 键上的轨道，在 H₂O 分子的 $\hat{C}_2(z)$ 和 $\hat{\sigma}(xz)$ 操作下， u_3 和 u_4 应该互换，因而 u_3 和 u_4 可写成如下形式：

$$u_3 = \lambda \psi_4 + \mu \psi_3 \quad (5-107)$$

$$u_4 = \lambda \psi_4 - \mu \psi_3 \quad (5-108)$$

其中 ψ_4 属 a_1 对称类型，在所有操作下不变； ψ_3 属 b_2 对称类型，在 $\hat{C}_2(z)$ 和 $\hat{\sigma}(xz)$ 操作下改变符号，以上两式可在这两个操作下互换。而且，定域轨道间也应该是正交归一化的，利用 ψ_3 和 ψ_4 的正交归一化条件，得

$$\lambda = \mu = 0.707 \quad (5-109)$$

把 λ 和 μ 的数值代入(5-107)式和(5-108)式，利用表 5-3 的 LCAO 系数，得

$$u_3 = 0.066 \ 1s - 0.358 \ 2s + 0.441 \ 2p_y + 0.566 \ 2p_z + 0.486 \ 1s_{H1} + 0.112 \ 1s_{H2} \quad (5-110)$$

$$u_4 = 0.066 \ 1s - 0.358 \ 2s - 0.441 \ 2p_y + 0.566 \ 2p_z + 0.486 \ 1s_{H1} + 0.112 \ 1s_{H2} \quad (5-111)$$

这两个轨道已经基本上定域化了，可近似地看成是 O 原子的两个 sp^3 杂化轨道分别与两个 H 原子 1s 轨道形

成两个 σ 键.

按照这种作法, 可以把 H_2O 的 ψ_2 和 ψ_5 组合起来, 形成两个孤对电子轨道:

$$u_2 = 0.707(\psi_2 + \psi_5) = -0.157 1s + 0.596 2s + 0.707 2p_x + 0.093 2p_z + 0.107 1s_{\text{H1}} + 0.107 1s_{\text{H2}} \quad (5-112)$$

$$u_5 = 0.707(\psi_2 - \psi_5) = -0.157 1s + 0.596 2s - 0.707 2p_x + 0.093 2p_z + 0.107 1s_{\text{H1}} + 0.107 1s_{\text{H2}} \quad (5-113)$$

这两个定域轨道可近似地看成是 O 原子的两个 sp^3 杂化轨道, 因其被孤对电子占据, 故含有较多的 $2s$ 轨道成分, 而 u_3 和 u_4 则含有较多的 $2p$ 轨道成分.

从以上这些讨论可知, 非定域分子轨道经 U 变换后可变为定域分子轨道, 但电子的总波函数 Ψ 不变, 所以在涉及到与 Ψ 有关的分子总体性质时, 定域轨道模型和非定域轨道模型都能给出满意的结果. 而定域轨道模型具有化学直观性, 常为化学家们所喜爱. 目前比较精确的非定域分子轨道是解 Hartree-Fock-Roothaan 方程所得到的正则轨道[见(2-66)式], 其轨道能量具有明确的物理意义, 轨道能量的负值近似为电离能. 在对这些正则轨道的定域化过程中, 须把不同能量的轨道组合起来以形成定域轨道, 故定域轨道的能量没有明确的物理意义. 定域轨道只能看成是大量电子统计平均的结果, 不能设想一个电子只能定域在某个键周围而不分布在其它区域. 因此, 在涉及单个电子的性质时(例如光谱和能谱等性质主要与单电子的跃迁有关), 定域轨道模型常不能给出满意的结果. 在这种情况下, 一般应采用非定域轨道模型.

5.7 缺电子分子和多中心键

铍、硼、铝等原子所含有的价电子数少于其价轨道的数目, 这类原子常统称为缺电子原子. 氢、碳、硅等原子含有的价电子数等于其价轨道的数目, 这类原子常称为等电子原子, 当缺电子原子与等电子原子结合成分子时, 其中价电子数少于分子价轨道的数目, 这样的分子叫做缺电子分子. 缺电子分子的电子结构有其自身的特点, 有必要在此单独讨论.

5.7.1 硼烷的电子结构

硼烷(B_2H_6)分子是典型的缺电子分子, 关于 B_2H_6 的几何构型, 曾发生过长时期的争论. 后来经电子衍射实验、光谱实验和核磁共振等实验都证实 B_2H_6 是桥式构型, 其键长和键角示于图 5.12. B_2H_6 分子的两个 B 原子和两侧的四个 H 原子在同一平面上, 形成四个 B—H 键; 另外两个 H 原子分别位于该平面的上方和下方, 形成了 B—H—B 桥键. 这种桥键是两电子三中心的离域键, 可用杂化轨道理论来说明这种键的形成.

在 B_2H_6 中, B 原子采用 sp^3 杂化轨道与另一 B 原子的 sp^3 杂化轨道以及 H 原子的 $1s$ 轨道互相重叠组成了桥式三中心分子轨道, 有两个电子填充成键, 即生成双电子三中心桥键. 每个 B 原子的其余两个 sp^3 杂化轨道分别与两端的两个 H 原子的 $1s$ 轨道形成正常 σ 键, 每个 σ 键上有两个电子. 图 5.13 表示了三中心分子轨道的模型和 12 个价电子的填充情况.

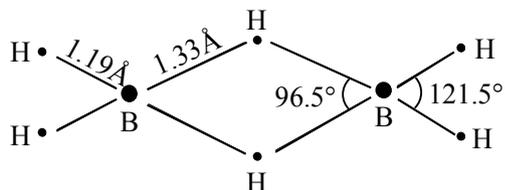


图 5.12 B_2H_6 的构型

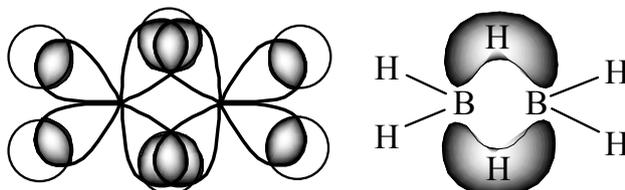


图 5.13 B_2H_6 分子三中心轨道和三中心键模型

这种三中心的分子轨道是一种离域轨道, 其上的两个电子在三个原子间运动, 不是只定域在两个原子之间, 可以仿照对离域 π 键的处理, 用 HMO 方法定性地计算这种三中心分子轨道的能级, 设 ϕ_{B1} 和 ϕ_{B2} 分别表示两个 B 原子的一个 sp^3 杂化轨道, ϕ_{H} 表示位于桥键上的 H 原子的 $1s$ 轨道, 则三中心的分子轨道可表示为

$$\psi = c_1 \phi_{\text{B1}} + c_2 \phi_{\text{B2}} + c_3 \phi_{\text{H}} \quad (5-114)$$

若令 α_B 和 α_H 分别表示 B 原子 sp^3 杂化轨道和 H 原子 $1s$ 轨道的 Coulomb 积分， β 表示 B 原子 sp^3 杂化轨道与 H 原子 $1s$ 轨道的交换积分，忽略两个 B 原子 sp^3 杂化轨道间的变换积分，即可得到与(5-59)式相似的久期方程：

$$\begin{vmatrix} \alpha_B - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_H - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5-115)$$

由此方程可解出

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_H) + \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_B - \alpha_H}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad \epsilon_2 = \alpha_B$$

$$\epsilon_3 = \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_H) - \beta \sqrt{\left(\frac{\alpha_B - \alpha_H}{2\beta}\right)^2 + 2} \quad (5-116)$$

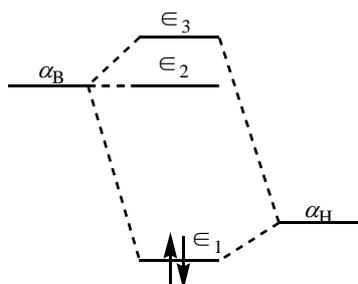


图 5.14 B-H-B 离域轨道的能级图

B—H—B 离域轨道的能级图示于图 5.14. 有两个电子填充在 ϵ_1 能级轨道上，形成双电子三中心桥键。

从这个 HMO 定性的能级图可以看出，虽然 B-H-B 是一种缺电子键，但填充更多的电子并不能增加键的强度，这可以解释缺电子分子普遍存在的原因。除了 B_2H_6 以外，硼氢类缺电子分子还有 B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{20} 等，并都已经由实验确定了其几何构型。

5.7.2 其它缺电子分子

不仅硼氢类化合物可形成缺电子分子，铍和铝原子也能形成缺电子分子，例如 $Be(BH_4)_2$, $Al(BH_4)_3$, $Be_2(CH_3)_4$ 和 $Al_2(CH_3)_6$ 等分子都是缺电子分子。 $Be(BH_4)_2$ 分子中的 Be 原子缺少两个价电子；每个 B 原子缺少一个价电子，总共缺少四个价电子，应形成四个双电子三中心键，其中 Be 和 B 原子都采用 sp^3 杂化轨道成键。图 5.15 是 $Be(BH_4)_2$ 的成键示意图，在 $Al(BH_4)_3$ 分子中，Al 原子采用了 d^2sp^3 杂化轨道，故缺少三个价电子，三个 B 原子缺少三个价电子，共缺少六个价电子。 $Al(BH_4)_3$ 形成六个双电子三中心键，图 5.16 是其成键示意图。

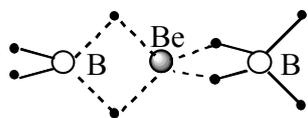


图 5.15 $Be(BH_4)_2$ 成键示意图

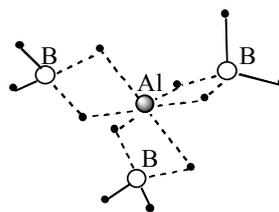


图 5.16 $Al(BH_4)_3$ 的成键示意图

在二甲基铍和三甲基铝的蒸气中可形成二聚分子，其中甲基中 C 的一个 sp^3 杂化轨道可与 Be 或 Al 的 sp^3 杂化轨道形成双电子三中心桥键。这两种分子的成键示意图分别示于图 5.17 和图 5.18 中。

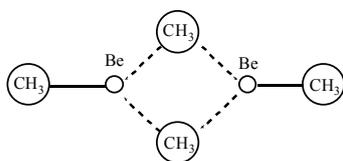


图 5.17 $Be_2(CH_3)_4$ 的成键示意图

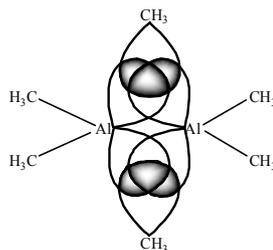


图 5.18 $Al_2(CH_3)_6$ 的成键示意图

5.8 分子的几何构型

分子几何构型的确定既可以采用实验方法也可以采用理论方法。实验方法包括，电子衍射，X 射线衍射、红外光谱等，理论方法主要是计算分子的总能量。在不同的键长键角下计算分子的总能量，总能量最低时所对应的键长键角。即为分子的稳定几何构型—这些确定分子几何构型的方法都是精确而有效的。并且已经积累了大量的分子几何构型的数据，需要者可从一般的《化学和物理手册》中查到。本节的目的在于给出一些简单判据，以定性判断一些简单分子的构型。

5.8.1 三原子分子的几何构型—沃尔斯(Walsh)规则

实验和理论计算都表明， CO_2 在基态时是直线形的，而在某些激发态时则是三角形的。这一事实提示我们：分子的几何构型与分子的电子组态有某种联系。为此，我们来考察一下 CO_2 分子的能级和分子轨道图形。图 5.19 是直线形和三角形的 CO_2 分子价轨道的图形。图中的 $2sp_\sigma$ 是 $2s$ 和 $2p$ 的 sp 杂化轨道， $2p_\sigma$ 是可形成 σ 键的 $2p$ 轨道， $2p_\pi$ 是可形成 π 键的 $2p$ 轨道。

$5\sigma_g$			$7a_1$
$2\pi_u$			$6a_1$
			$2b_1$
$1\pi_g$			$4b_2$
			$1a_2$
$1\pi_u$			$5a_1$
			$1b_1$
$3\sigma_u$			$3b_2$
$4\sigma_g$			$4a_1$
$2\sigma_u$			$2b_2$
$3\sigma_g$			$3a_1$

图 5.19 直线形(a)和三角形(b) CO_2 价轨道图形

图 5.19 表明，在三角形构型下， $6a_1$ 轨道是三原子的成键轨道，而其对应的直线形 2π 轨道是反键轨道，

所以 $6a_1$ 轨道能量比 $2\pi_u$ 轨道能量低。在三角形构型下，两个 O 原子的反键轨道 $1a_2$ 和 $4b_2$ 。其能量应比对应的直线形轨道 $1\pi_g$ 为高，这是因为三角形构型的两个 O 原子靠得近了。总之， CO_2 分子在几何构型变化时，其轨道能量要发生变化，图 5.20 是键角 $\angle\text{OCO}$ 分别为 90° ， 120° ， 180° 时的轨道能量相关图。

当 CO_2 在基态时，直线的最高占据轨道是 $1\pi_g^4$ 。在三角形构型下，低于 $1\pi_u$ 的轨道能量或升高或降低，而 $1\pi_g$ 的轨道能量则升高较大，所以在 CO_2 基态时，直线构型的总能量较低 CO_2 应为直线形。

对于 CO_2 的第一激发态： $1\pi_g^3 2\pi_u^1$ ，直线形的 $2\pi_u$ 能量比三角形的 $6a_1$ 能量高得多，以致其三角形构型更稳定，实际上激发态 CO_2 的键角 $\angle\text{OCO}$ 约为 122° 。

图 5.20 的这种能级与构型的关系，也适用于含有 s ， p 轨道成键的其它较轻的三原子分子。

对于含有 12~16 个价电子的基态三原子分子，其 $2\pi_u$ 轨道是空轨道，其直线构型的能量应低于三角形构型的能量，这些分子应是直线形的。如基态分子 C_3 ， C_2N ， CN_2 ， NCO ， CO_2^+ ， CO_2^- 等。

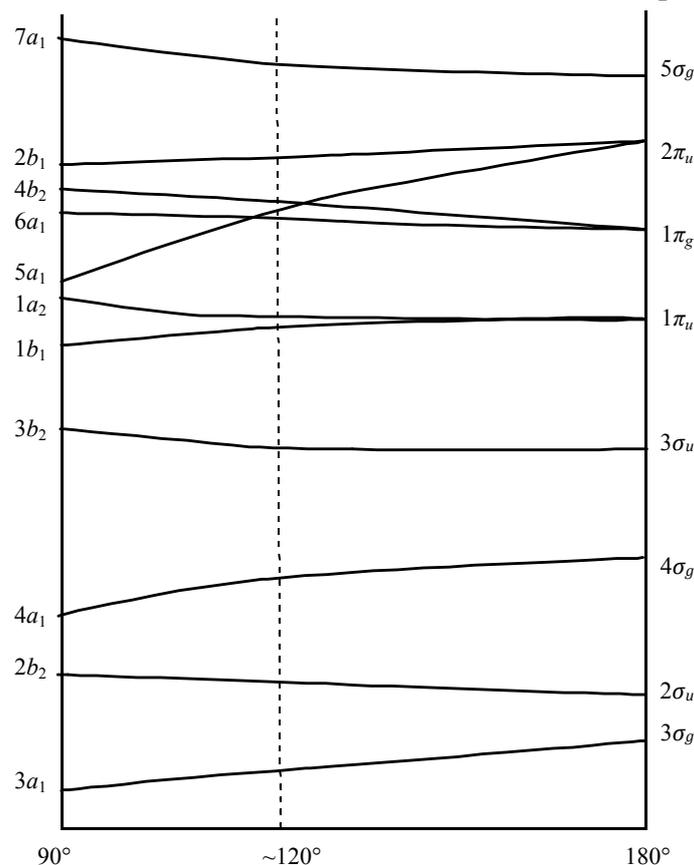


图 5.20 CO_2 轨道能量与键角 $\angle\text{OCO}$ 的关系

对于含有 17~20 个价电子的基态三原子分子，其 $2\pi_u$ 轨道是占据轨道，三角形构型的能量应低于直线形构型的能量，这些分子应是三角形的，如基态分子 NO_2 ， O_3 ， ClO_2 ， Cl_2O 等。

这就是 Walsh 规则，最初以这种定性的方式提出，后为实验和理论计算所证实。Walsh 规则只适用于 s 和 p 轨道参与成键的分子。当 d 轨道参与成键时，能级与构型的关系将更为复杂。图 5.20 已不再实用，Walsh 规则也不再成立。

5.8.2 多原子分子的几何构型——价电子对互斥理论

价电子对包括成键电子对和孤对电子对。价电子对互斥理论认为各价电子对之间存在着相互排斥作用，相距越远越稳定。这就要求分布在中心原子周围的各电子对尽可能互相远离。虽然这个理论是定性的，但可以解释许多简单分子的几何构型。

(1) 分子中只含有形成单键的电子对，没有孤对电子对和双键电子对，则各个单键的电子对尽量互相远

离，由中心原子形成单键的数目可知其分子构型。

(2)孤对电子对相当于单键电子对，但因孤对电子更靠近核而对其它键电子对排斥较强，故孤对电子能使各单键的键角变小。

(3)双键和三重键的电子对，只看成是一个电子对，但对其它单键电子对的排斥作用更强，故使其它单键的键角变得更小。

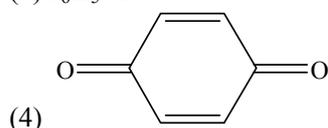
表 5-4 列出了一些简单分子的构型。

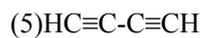
表 5-4 简单分子的几何构型

几何构型	分 子
直线形	BeCl ₂ , CO ₂ , HgCl ₂ , HCN, ICl ₂ ⁻ , I ₃ ⁻ , XeF ₂
正三角形	NO ₃ ⁻ , SO ₃ , BX ₃ (X=F, Cl, Br, I)
三角形(弯曲形)	SnX ₂ , NO ₂ , SO ₂ , H ₂ O, SCl ₂ , NH ₂ ⁻ , H ₂ S
四面体形	NH ₄ ⁺ , CH ₄ , SiF ₄ , SO ₄ ²⁻ , TeCl ₄ , SbF ₄ ⁻ , SF ₄
三角锥形	NH ₃ , H ₃ O ⁺ , NF ₃ , SO ₃ ²⁻
三方双锥形	PCl ₅ , PF ₅ , SF ₄ O
T形	ClF ₃ , BrF ₃
八面体形	SF ₆ , PCl ₆ ⁻ , AlF ₆ ⁻
四方锥形	SbF ₅ ²⁻ , IF ₅ , BrF ₅
四方形	ICl ₄ ⁻ , XeF ₄
五角双锥形	IF ₇
五角锥形	SbBr ₆ ³⁻

习 题

1. 设 H₃ 和 H₃⁺ 均为三角形构型，试用简单分子轨道理论 (HMO) 讨论 H₃ 和 H₃⁺ 的相对稳定性。
2. 设环丁二烯是四方形构型，用 HMO 法计算环丁二烯的 π 电子能级。
3. 用 HMO 法计算丙烯基分子 CH₂====CH====CH₂ π 电子能级和分子轨道，计算电荷密度、键级、自由价，作出分子图。
4. 用 HMO 法比较丙烯基分子 CH₂====CH====CH₂、丙烯基阳离子 [CH₂====CH====CH₂]⁺ 和丙烯基阴离子 [CH₂====CH====CH₂]⁻ 的相对稳定性。
5. 设丁二烯分子中有一个电子从最高占据轨道跃迁到最低空轨道，试计算这种激发态丁二烯分子的电荷密度、键级、自由价。
6. 试写出一个在 θ=45°, φ=45° 方向上的 sp³ 杂化轨道。
7. 若令一个杂化轨道的方向与 z 轴正方向同向，另外两个杂化轨道在 xoz 平面上，求 sp² 三个杂化轨道。
8. 试估计 BF₄⁻ 的几何构型并说明其成键情况。
9. B₃H₉ 分子尚未制备出来，试判定它的可能结构。
10. 下列分子中哪些有大 π 键，并用 Π_n^m 符号表示之。
 - (1) CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂
 - (2) CH₂=C=O
 - (3) C₆H₅Cl





11. 令 $s-p$ 杂化轨道

$$\phi = c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z$$

的极大值方向的单位矢量为 $\mathbf{a}(x_1, y_1, z_1)$, 若 s 轨道的成键能力为 1, p 轨道的成键能力为 $\sqrt{3}$, 则杂化轨道 ϕ 的成键能力 f_ϕ 为

$$f_\phi = c_1 + \sqrt{3}(c_2x_1 + c_3y_1 + c_4z_1)$$

试证明:

(1) $f_\phi = c_1 + \sqrt{3(1 - c_1^2)}$

(2) 等性杂化轨道 sp, sp^2, sp^3 的成键能力都大于 $\sqrt{3}$ 。