

§ 2-2 分子轨道理论 (MOT)

一、MO and Molecular system's Hamilton operator

1、MO ——在分子中描述单电子的波函数

AO ——在多电子原子中，描述单电子的波函数

2、分子体系的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^m \sum_{\substack{b=1 \\ a \neq b}}^m \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

由于双电子的存在，仍需采用单电子近似或轨道近似

则有：
$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i)$$

式中：
$$V_i(\vec{r}_i) = -\sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + U_i(\vec{r}_i)$$

分子体系的单电子薛定谔方程：

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i$$

本征函数： ψ_i ——描述第*i*个电子的MO

本征值： E_i ——描述第*i*个电子的分子轨道能

但求解困难更大，所以通常仍采用变分法。

二、LCAO---MO的基本原则

$$\psi_j = \sum_{i=1}^m c_{ij} \phi_i$$

ϕ_i —— AO 称基函数

ψ_j —— MO ϕ_i 的集合, 称基函数组, 简称基组



???

是否任意原子轨道都有可能有效地组成MO?

应符合三条原则:

1、对称性匹配原则

1)、对称性一致

对称性相同，位相也相同

AO \longrightarrow 成键MO

对称性相同，位相相反

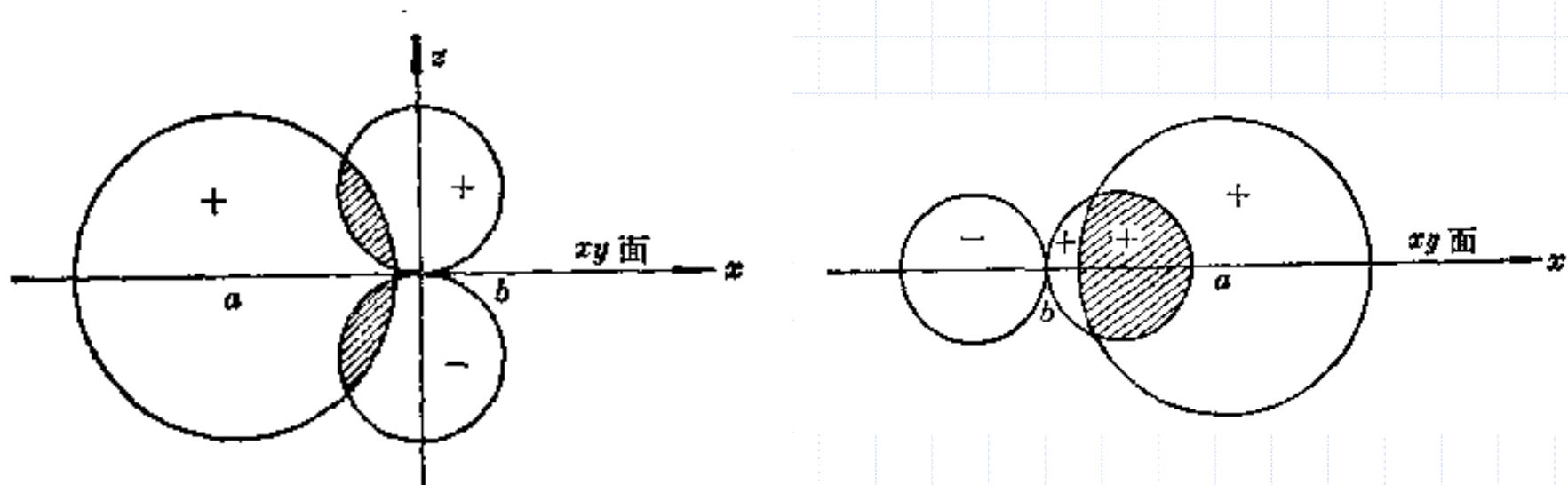
AO \longrightarrow 反键MO

判定对称性时，原子轨道的坐标轴要一致。

2)、两AO对称性允许的条件:

① 对其键轴有相同的旋转对称性

② 或者都有两个含键轴的对称面



s, p_z 沿x轴重叠, $\beta = 0$, LCAO无效, 对称性不允许.

s, p_x 沿x轴重叠, $S_{ab} > 0$, $|\beta|$ 增大, 对称性允许.

2、最大重叠原则

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

交换积分:

$$\beta = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = E_b \cdot S_{ab} - \int \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \phi_a \phi_b d\tau \approx E_b \cdot S_{ab}$$

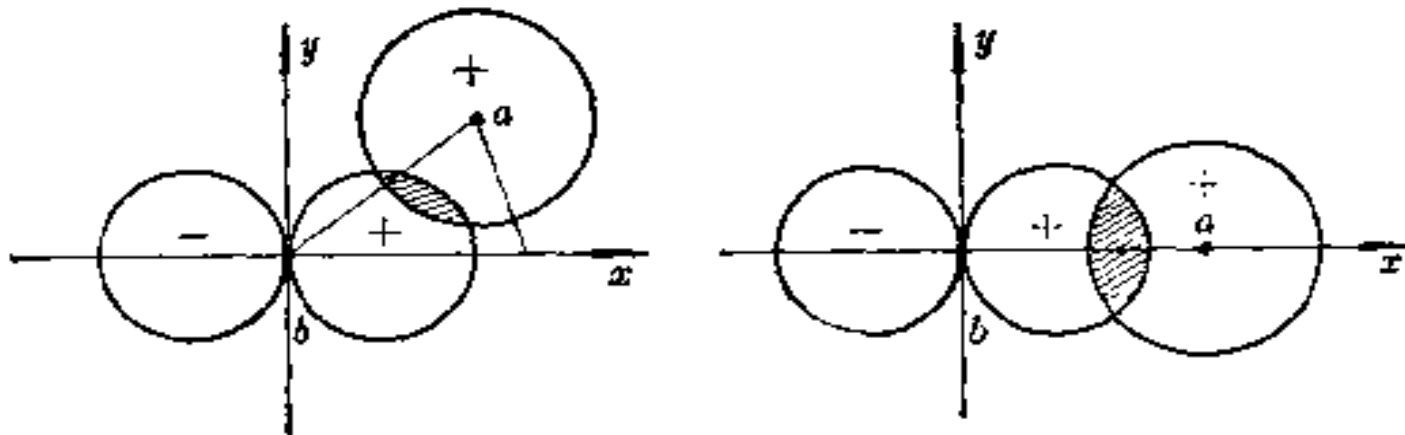
重叠 \nearrow $|\beta|$ \nearrow 能量 \searrow 键合效果好.

满足最大重叠的两个因素 {
核间距要小
方向合理

H_2^+ 的 $S_{ab} = 0.586$ (最大的S)

HF 的 $\langle 1s_H | 2p_F \rangle = 0.30$, (一般较小)

共价键有方向性, 即由最大重叠原理决定



原子轨道重叠方向

3、能量相近原则

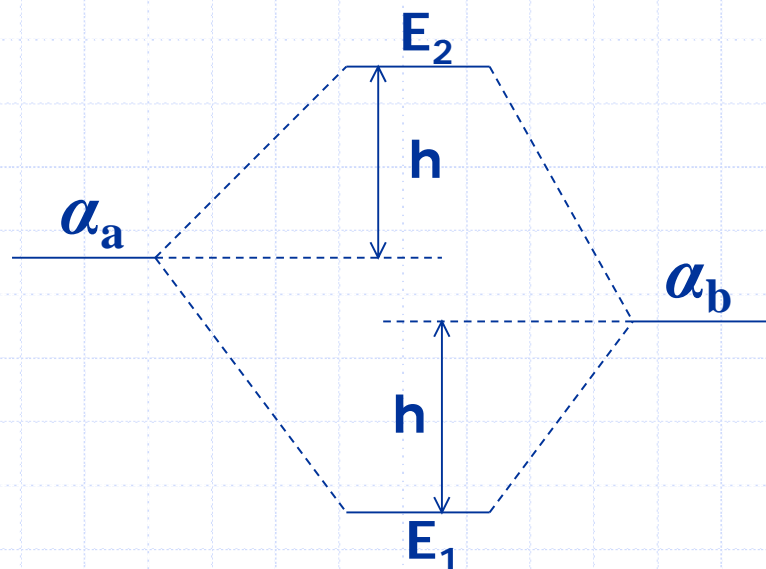
p177 得 假定: $\alpha_a > \alpha_b$

$$E_1 = \alpha_b - h \quad E_2 = \alpha_a + h$$

其中 $h = \frac{1}{2} [\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)]$ 式中 $\beta = H_{ab} = H_{ba}$

由于 $\alpha_a > \alpha_b$, h 应为正值.

则能级图:



1)、若两AO能量相差很大, 即 $\alpha_a - \alpha_b \gg 2|\beta|$

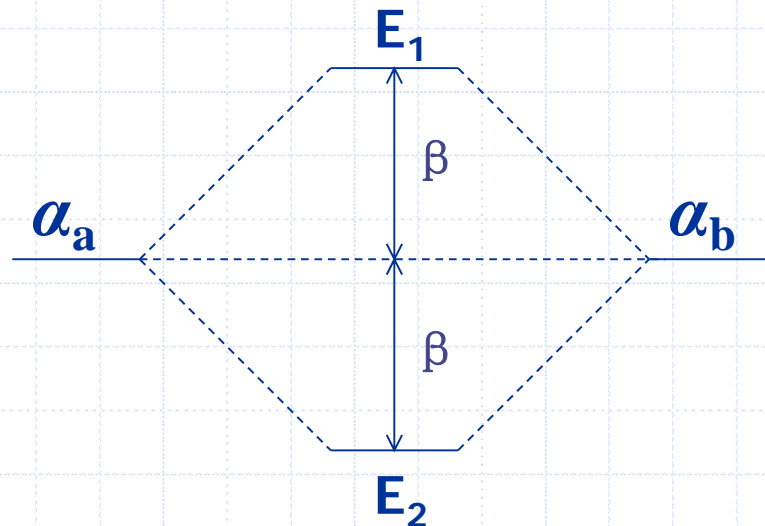
则 $h \approx 0$

此时 $E_1 \approx \alpha_b, E_2 \approx \alpha_a$ 键合基本无效

应有 $\psi_1 \approx \phi_b, \psi_2 \approx \phi_a$

2)、若 $\alpha_a = \alpha_b$ 时, $h \approx \beta$ 键合效果好

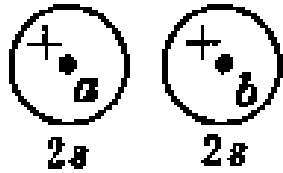
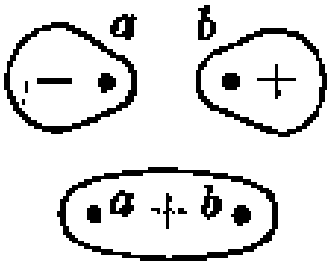
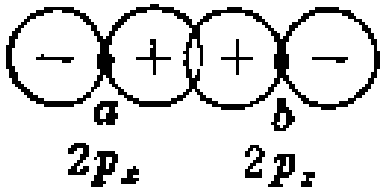
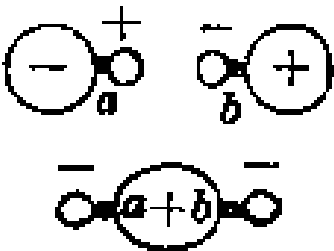
即:



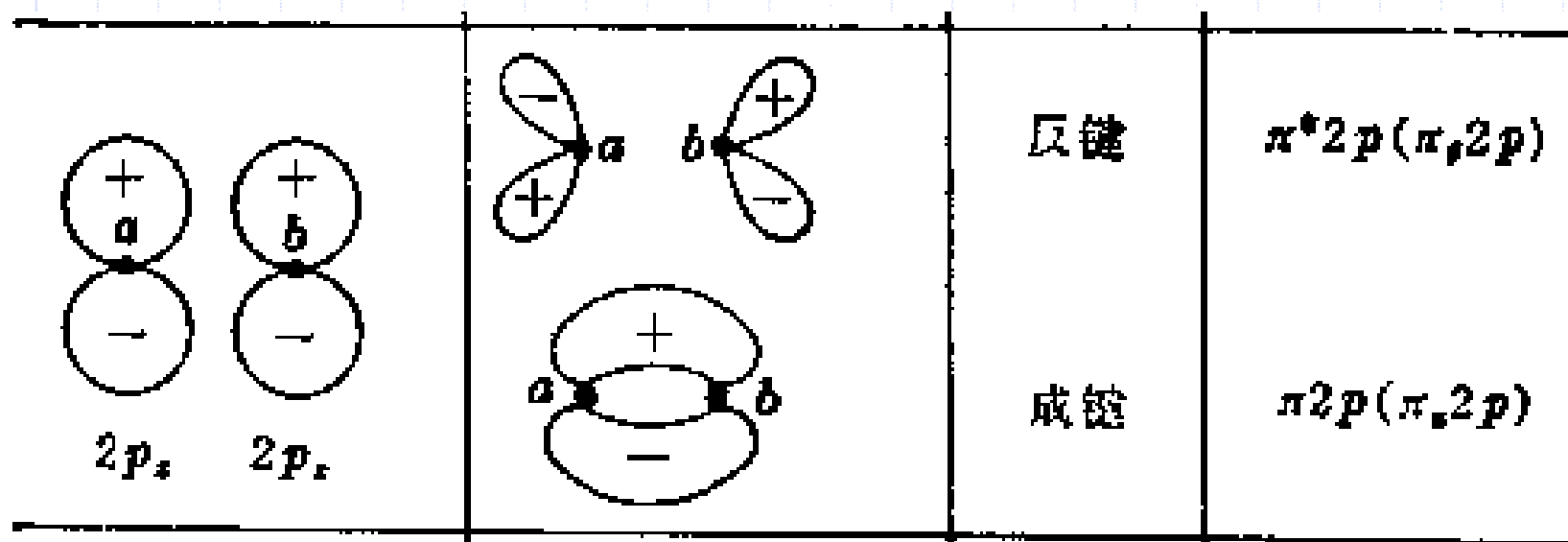
三、MO的类型、符号和能级顺序

1、类型和符号

σ_{MO} —— 关于键轴呈圆柱形对称

原子轨道	分子轨道	键型	轨道符号
 <p>2s 2s</p>		<p>反键</p> <p>成键</p>	<p>$\sigma^*2s(\sigma_u^*2s)$</p> <p>$\sigma2s(\sigma_g2s)$</p>
 <p>2p_z 2p_z</p>		<p>反键</p> <p>成键</p>	<p>$\sigma^*2p_z(\sigma_u^*2p_z)$</p> <p>$\sigma2p_z(\sigma_g2p_z)$</p>

π_{MO} —— 具有一个含键轴的节面



2、能级顺序

根据分子光谱和光电子能谱的实验结果:

O₂、F₂ 的MO能级顺序:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2py} = \pi_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2px}^* < \sigma_{2pz}^*$$

Li₂到N₂ 的MO能及顺序:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2px} < \sigma_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2px}^* < \sigma_{2pz}^*$$

四、电子填充原则

- 1、能量最低原则
- 2、保里原理
- 3、洪特规则

分子轨道理论的要点:

1. 单电子近似
2. LCAO-MO近似
3. 成键三原则
4. 电子填充原则