



对于极性分子AB，设 $\phi_A$ 和 $\phi_B$ 分别是原子A和B的轨道，对应的原子轨道能量分别为 $E_A$ 和 $E_B$ 。请回答以下问题：

(1)如果在该分子轨道上运动的一个电子，有70%的时间出现在A的原子轨道 $\phi_A$ 上，有30%的时间出现在B的原子轨道 $\phi_B$ 上。请写出该分子轨道的波函数形式（此处不考虑原子轨道的重叠）。

(2) 若 $\phi_A$ 和 $\phi_B$ 线性组合形成成键分子轨道 $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$ ，如果 $E_A > E_B$ ，请推测 $c_A$ 和 $c_B$ 的大小。



**解析:** 由LCAO-MO可知,  $\phi_A$ 和 $\phi_B$ 可以线性组合形成分子轨道

$\Psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$ 。根据波函数归一化可知:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1 \rightarrow \int (c_A\phi_A + c_B\phi_B)^2 d\tau = 1$$

$$c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_B^2 \int \phi_B^2 d\tau + 2c_Ac_B \int \phi_A\phi_B d\tau = 1$$

$$c_A^2 \int \phi_A^2 d\tau + c_B^2 \int \phi_B^2 d\tau = 1 \quad \text{(不考虑原子轨道重叠)}$$

$$c_A^2 + c_B^2 = 1$$



(1)由态叠加原理，电子在对应状态出现的几率密度大小正比于系数的平方。由题意可知，该电子在A的原子轨道 $\phi_A$ 上出现的概率为70%，在B的原子轨道 $\phi_B$ 上出现的概率为30%。则：

$$c_A^2 = 0.7 \quad c_B^2 = 0.3$$

$$c_A = \pm\sqrt{0.7} = \pm 0.8367$$

$$c_B = \pm\sqrt{0.3} = \pm 0.5477$$

所以该分子轨道的波函数形式为：

$$\Psi = 0.8367\phi_A \pm 0.5477\phi_B$$



(2)  $\phi_A$ 和 $\phi_B$ 线性组合形成成键分子轨道  $\psi=c_A\phi_A+c_B\phi_B$  (假设  $c_A$ 和  $c_B$ 都为正数), 如果  $E_A>E_B$ , 则 $c_A$ 小于  $c_B$ 。

成键MO中含有低能原子轨道成分较多, 而反键MO中含有高能原子轨道成分较多。其贡献的大小正比与系数的平方。