

第二章 多原子分子

本章主要内容：

水分子的分子轨道法定性处理

Hückel分子轨道法（HMO）

分子性质的自洽场-分子轨道（SCF-MO）

金属配合物的晶体场理论和分子轨道理论

§ 2-1 水分子的分子轨道法定性处理

一、分子轨道理论大意

1、基本近似

非相对论近似、B.-O.近似、轨道近似、LCAO-MO近似

2、成键三原则

能量相近、最大重迭、对称性匹配

3、电子组态构造规则

能量最低、Pauli原理、Hund规则

4、分子轨道的性质

单电子哈密顿算符的本征函数、属于点群的不可约表示、满足正交归一性。

二、水分子的分子轨道法定性处理

1、组成分子轨道的原子轨道集合

氧原子基态电子组态： $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

1s、2s、2p的轨道能分别为： -542.6 eV 、 -32.4 eV 、 -15.6 eV

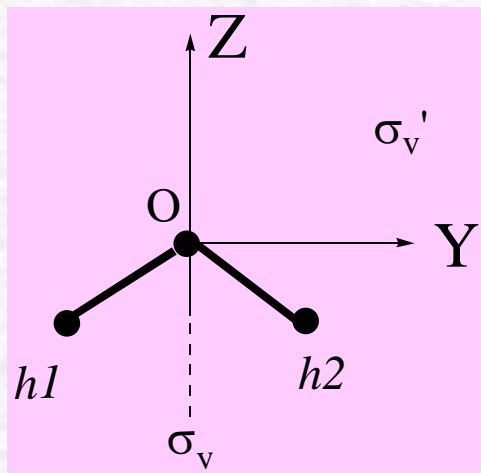
氢原子基态电子组态： $(1s)^2$

1s轨道能为： -13.6 eV

由氧的 1s、2s、2p轨道和两个氢的 1s轨道将组成7个分子轨道。

2、原子轨道的对称分类

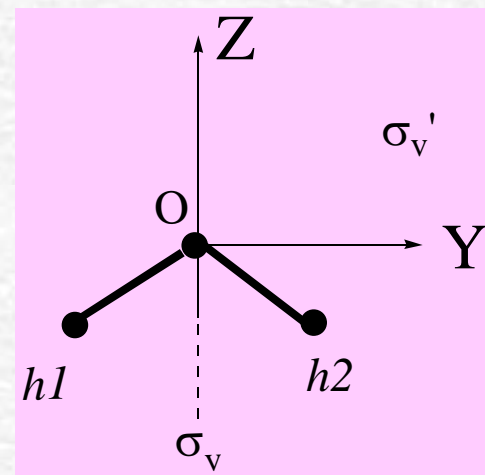
C_{2V} 点群的特征标表



C_{2V}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

(i) 氧的原子轨道按分子点群不可约表示分类

C_{2V}	E	C_2	$\sigma_V(xz)$	$\sigma_V'(yz)$	
s	s	s	s	s	A_1
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z	A_1
p_y	p_y	$-p_y$	$-p_y$	p_y	B_2
p_x	p_x	$-p_x$	p_x	$-p_x$	B_1

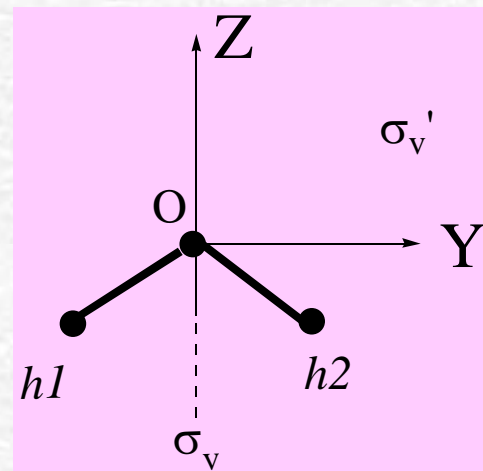


$$1s, 2s, 2p_z \text{ ---- } A_1 ; \quad 2p_y \text{ ---- } B_2 ; \quad 2p_x \text{ ---- } B_1$$

$$\Gamma_O = 3A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

(ii) 氢原子的1s原子轨道 (h_1, h_2) 按分子点群不可约表示分类

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
h_1	h_1	h_2	h_2	h_1
h_2	h_2	h_1	h_1	h_2
χ	2	0	0	2



以 (h_1, h_2) 为基的二维表示可约化为:

$$\Gamma_{h_1, h_2} = A_1 \oplus B_2$$

水的分子轨道的对称性分类:

$$\Gamma_{MO} = 4A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

$$\Gamma_o = 3A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

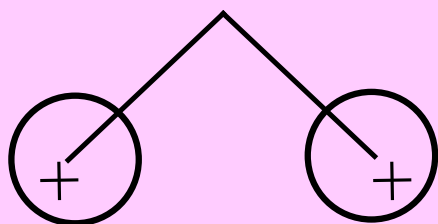
(iii) 由氢原子的原子轨道 (h_1, h_2) 构成的C_{2v} 不可约表示 SALC(群轨道)

$$g_{A1} \propto \hat{p}^{A1} h_1 \propto \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v')h_1$$

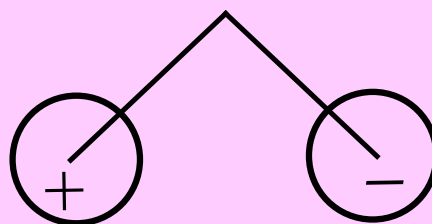
$$g_{A1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2)$$

$$g_{B2} \propto \hat{p}^{B2} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v')h_1$$

$$g_{B2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$$

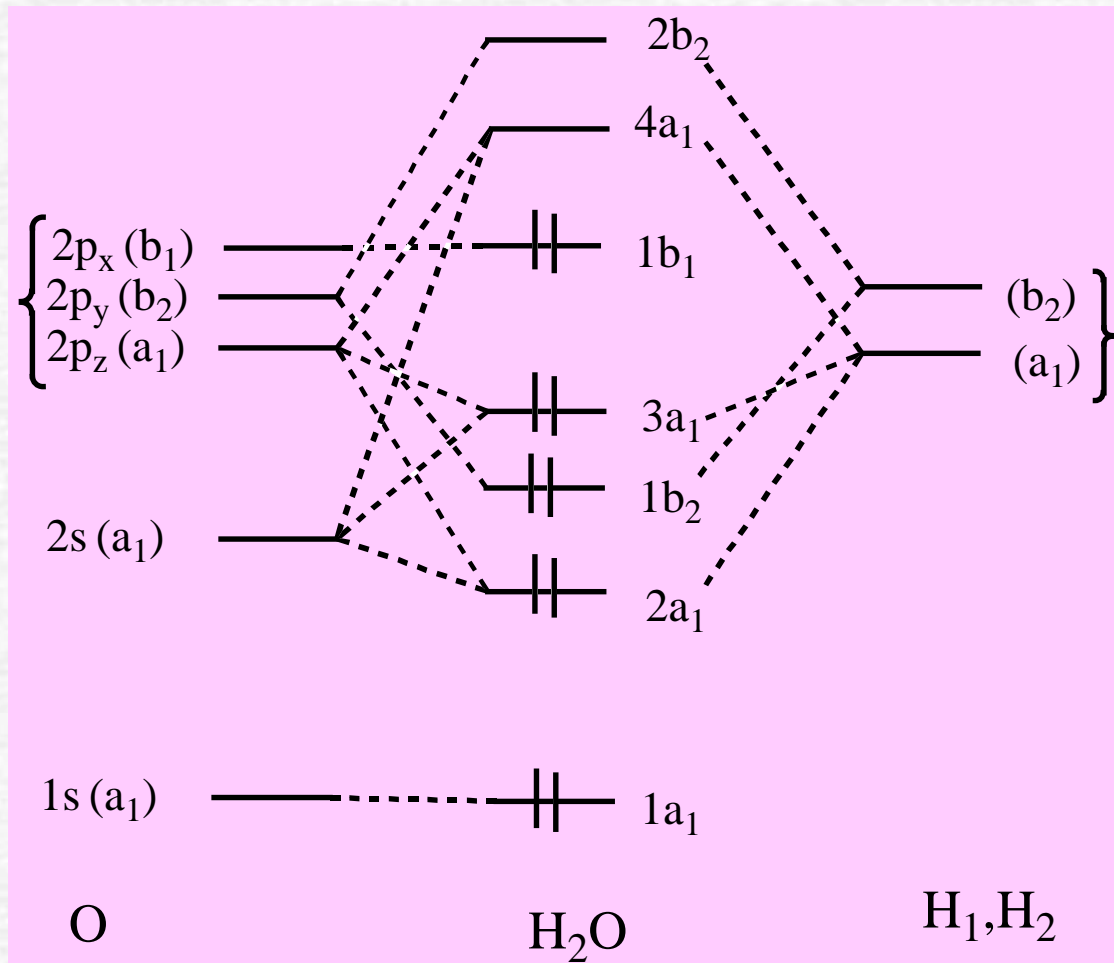


g_{a1}



g_{b2}

3、能级图

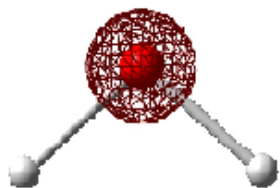


对称性匹配

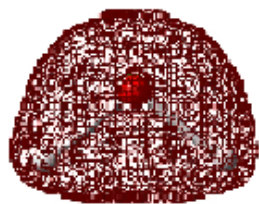
能量相近

最大重叠

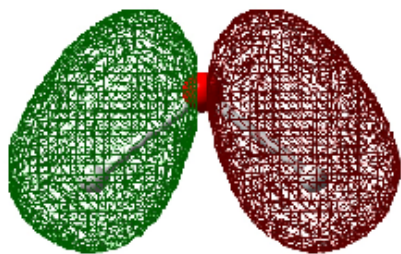
水的分子轨道图形（界面图）



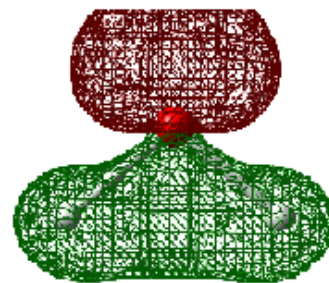
1a1



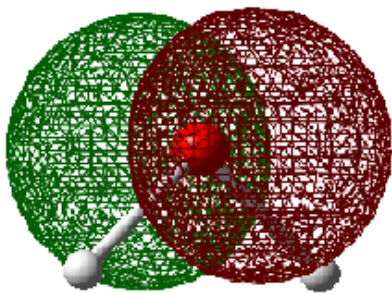
2a1



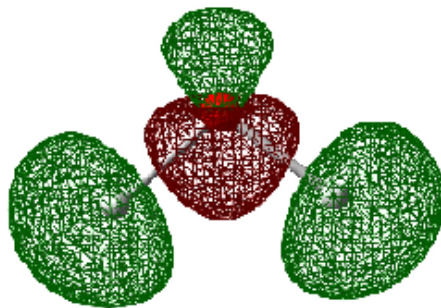
1b2



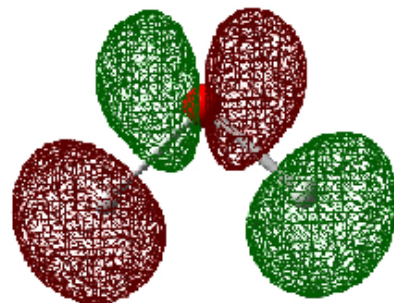
3a1



1b1

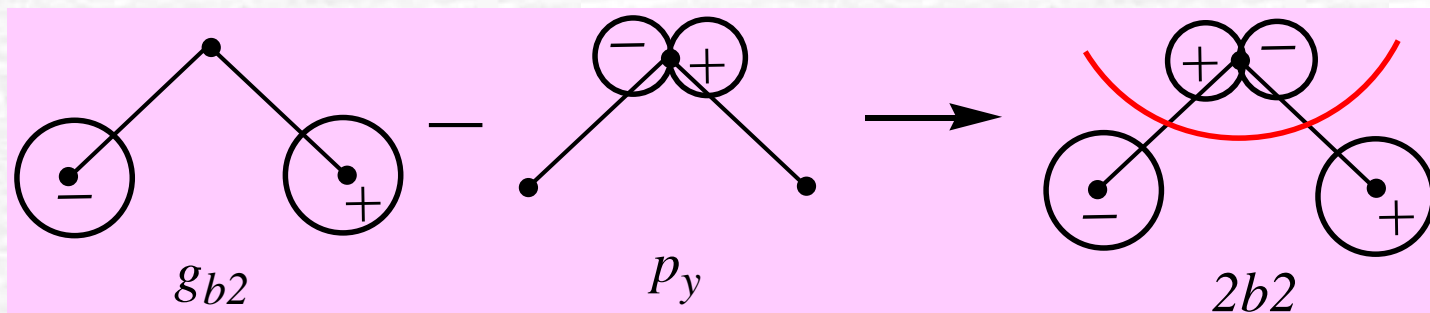
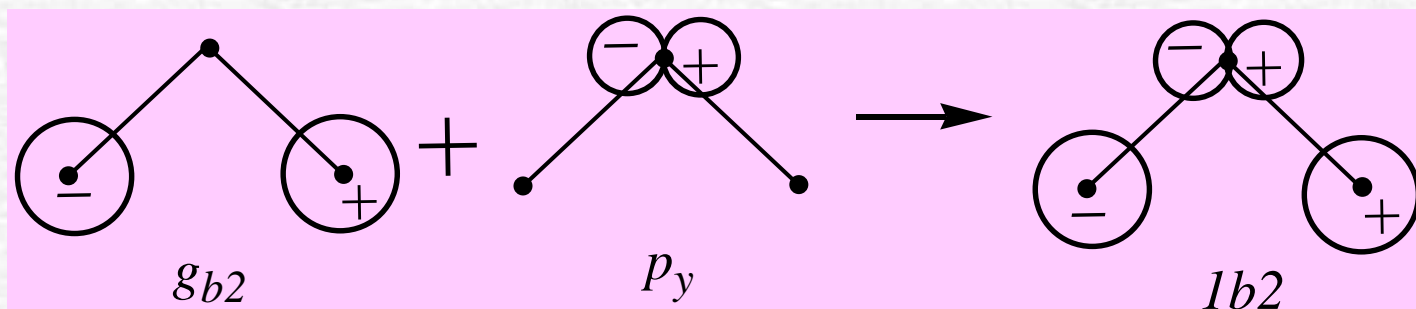
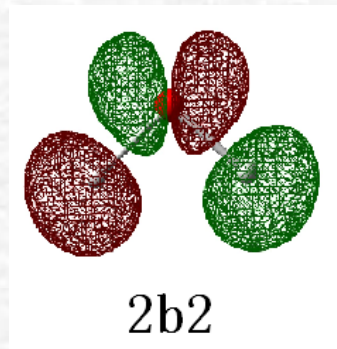
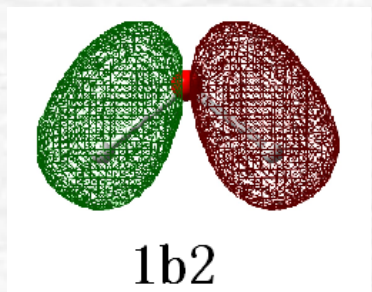


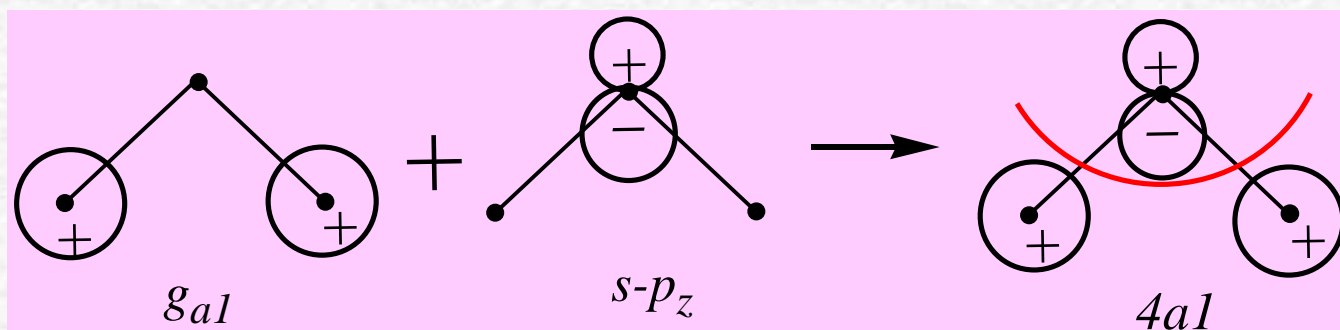
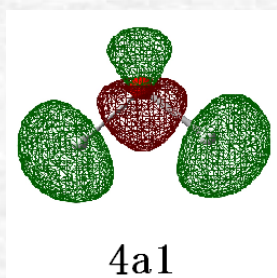
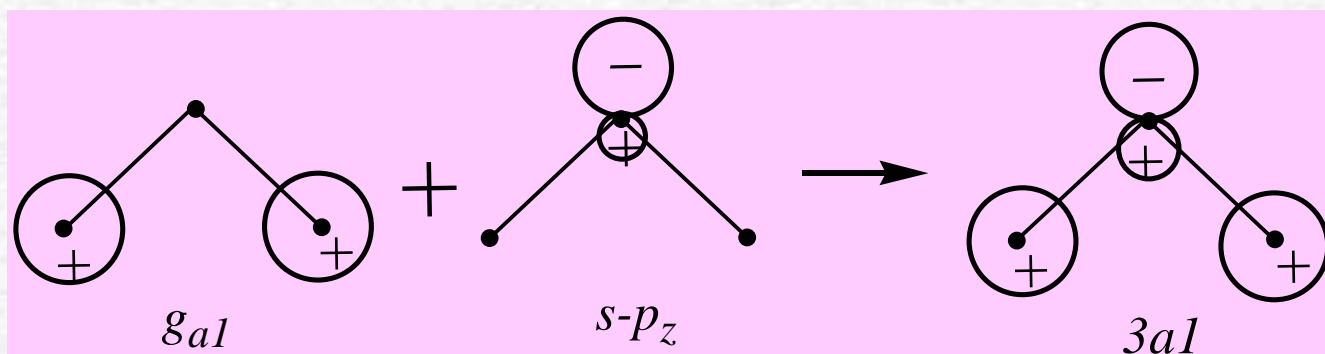
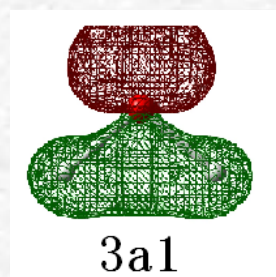
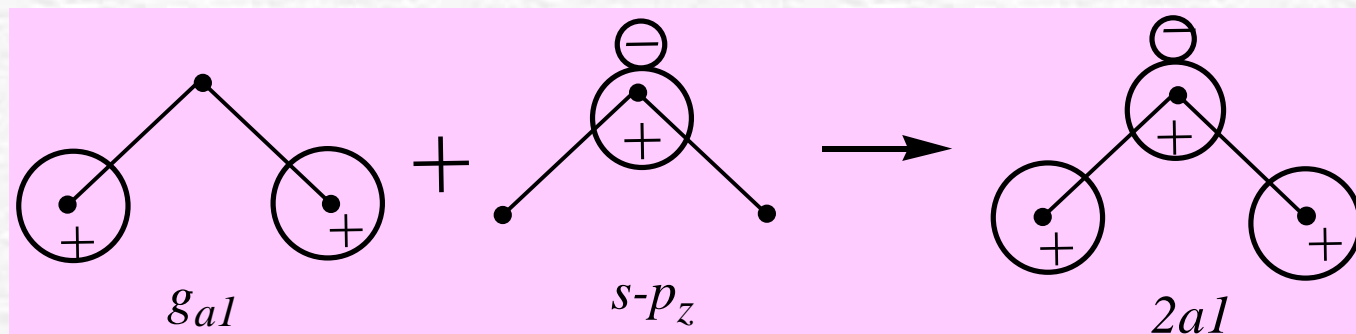
4a1



2b2

原子轨道相互作用示意图





三、结果讨论

(1) MO的构成特点

(A) 能量最低的MO ($1a_1$) 全部贡献来自氧原子的 $1s$ ；

(B) 成键MO为： $2a_1$ 、 $1b_2$ 、 $3a_1$ ；

(C) 最高占据轨道 $1b_1$ 是非键性质，来自氧原子的 $2p_x$ ；

(D) $4a_1$ 、 $2b_2$ 是反键MO（空轨道）。

(2) 电子谱项

若分子开壳层电子组态为 $(\psi_1)^1(\psi_2)^1$ ，其中 ψ_1 和 ψ_2 分别属于点群的不可约表示 Γ_1 和 Γ_2 ，则电子谱项由直积表示 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ 约化给出。

闭壳层组态的电子谱项属全对称表示。

基组态： $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$
电子谱项： 1A_1

第一激发组态： $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1$
电子谱项： 1B_1 、 3B_1

小结（多原子分子定域键的分子轨道法定性处理步骤）

- （1）分析原子轨道集合在分子对称操作下的变换性质；
- （2）等价原子的相应AO按对称性组合成群轨道（SALC），即分子轨道碎片；
- （3）按对称性匹配和能量相近的原则，将不等价原子的轨道碎片组合成分子轨道：
同位相组合 ---- 成键（无节面），
反位相组合 ---- 反键（有节面）；
- （4）能级图、电子组态、电子光谱项。