

第五章 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)

金属配合物的晶体场理论和分子轨道理论

§ 5-1 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、最大重叠、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

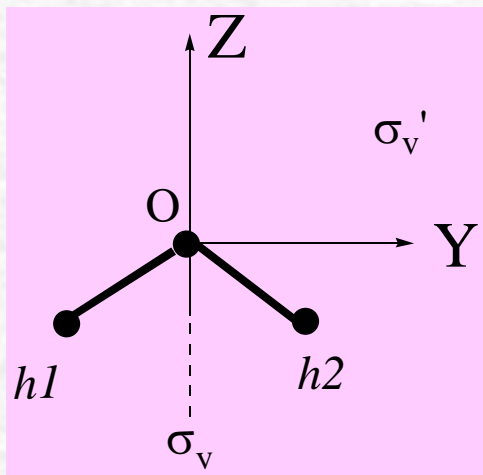
氢原子基态电子组态： $(1s)^2$

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

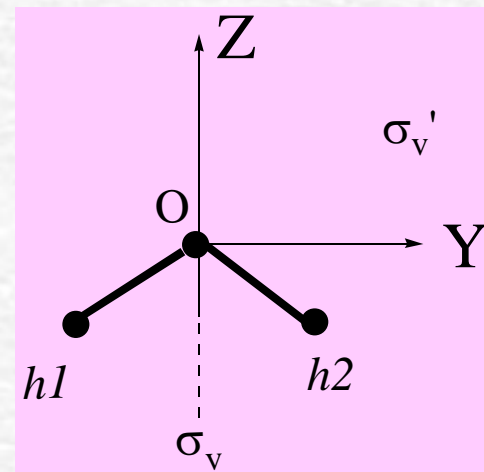
C_{2v} 点群的特征标表



| 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 |

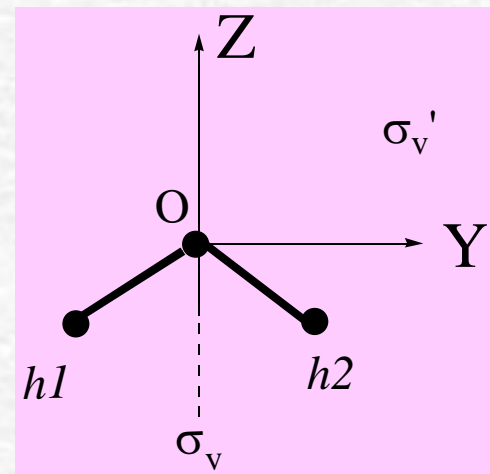


$1s, 2s, 2p_z$ ---- a_1 ; $2p_y$ ---- b_2 ; $2p_x$ ---- b_1

$$\Gamma_O = 3a_1 + b_1 + b_2$$

(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:

$$\Gamma_{h_1, h_2} = a_1 + b_2$$

水的分子轨道的对称性分类:

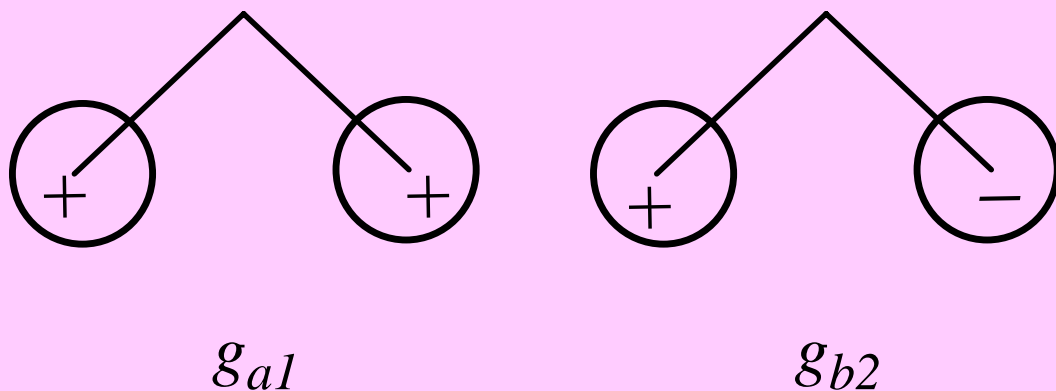
$$\Gamma_{MO} = 4a_1 + b_1 + 2b_2$$

$$\Gamma_O = 3a_1 + b_1 + b_2$$

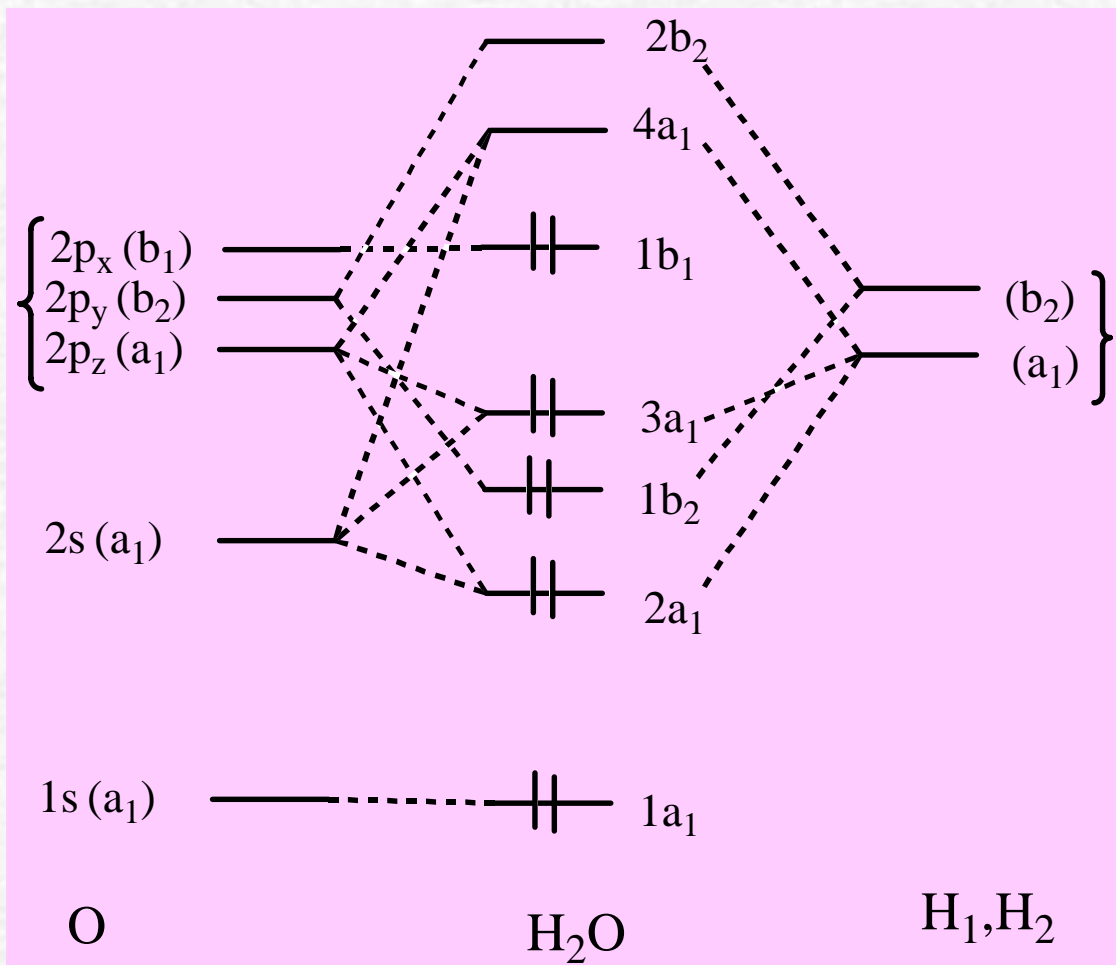
(iii) 由氢原子的原子轨道 (h_1, h_2) 构成的群轨道 (SALC)

$$g_{a1} \propto \hat{p}^{a1} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_V + \hat{\sigma}_V')h_1$$
$$= \frac{1}{2}(h_1 + h_2)$$

$$g_{b2} \propto \hat{p}^{b2} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_V + \hat{\sigma}_V')h_1$$
$$= \frac{1}{2}(h_1 - h_2)$$



3、能级图

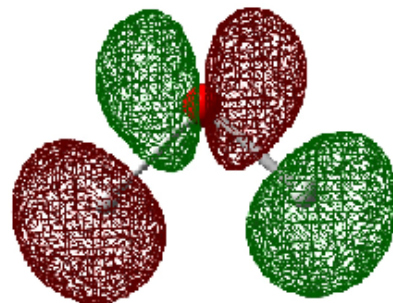
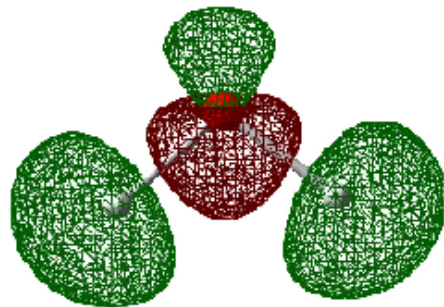
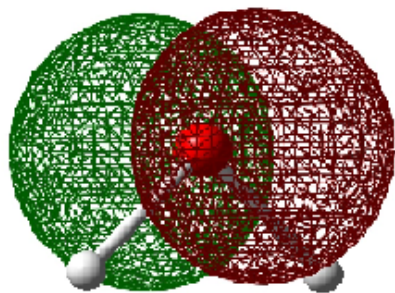
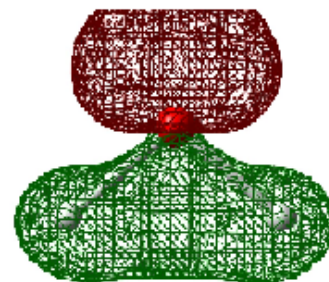
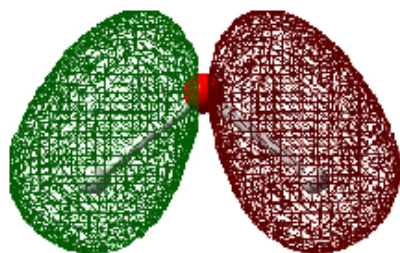
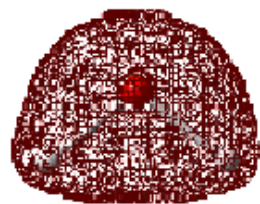
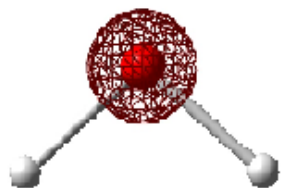


对称性匹配

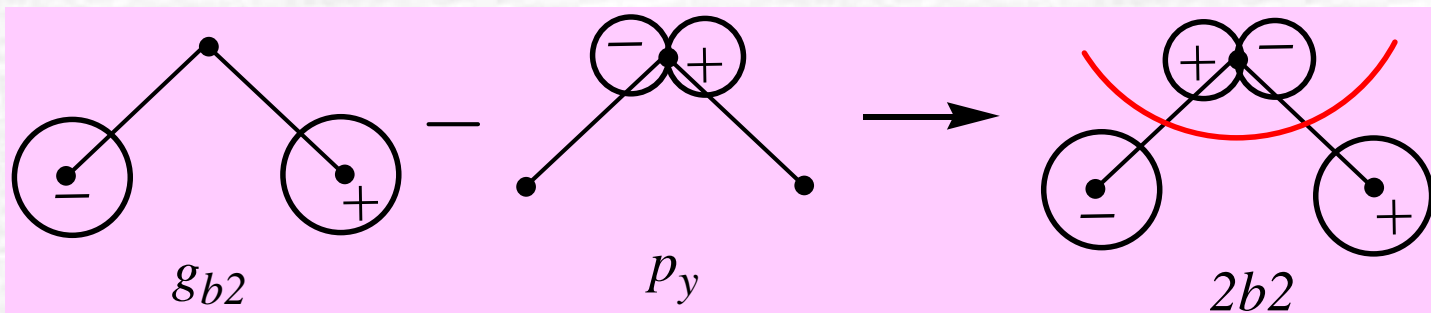
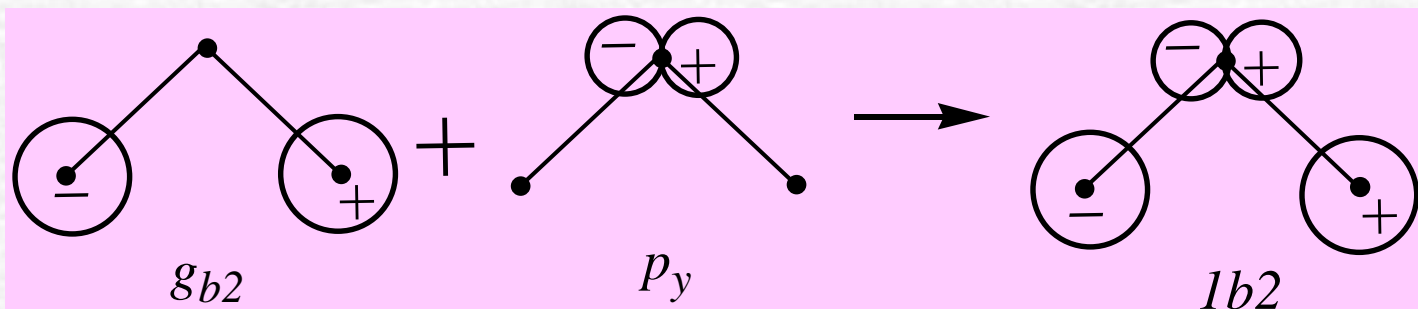
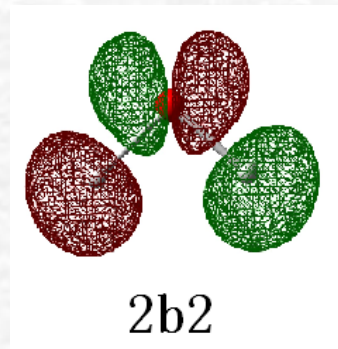
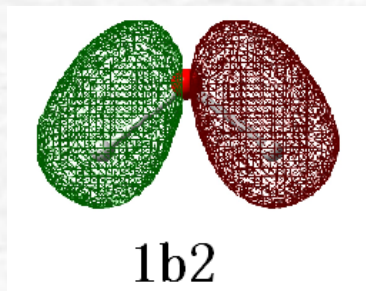
能量相近

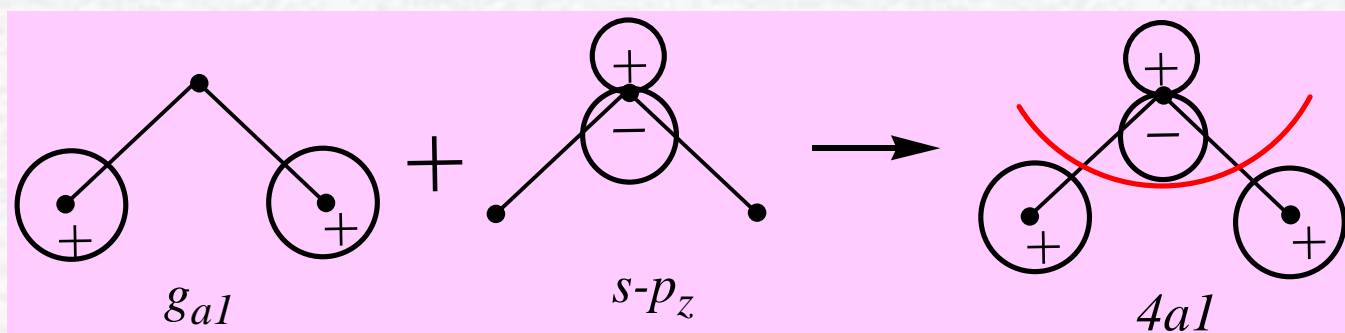
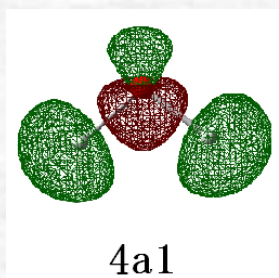
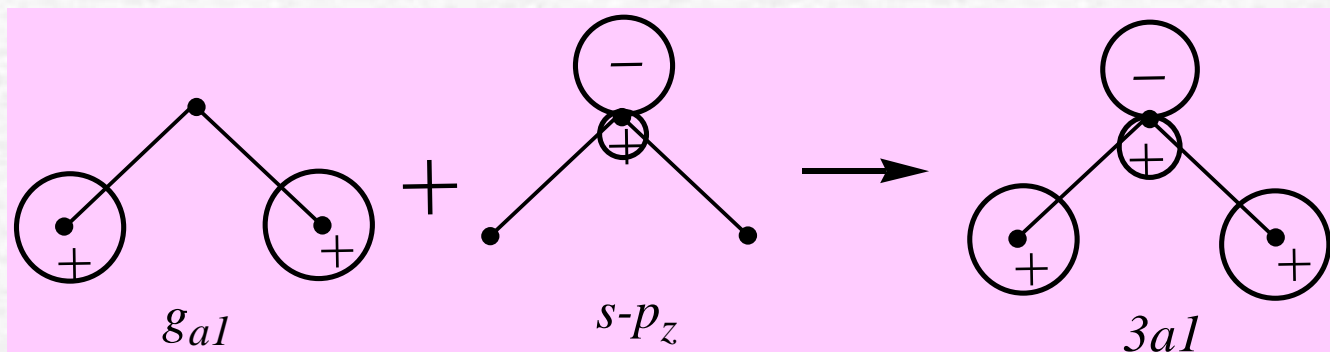
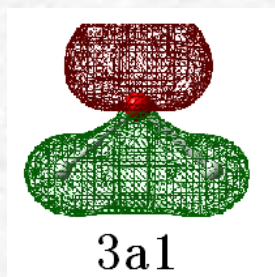
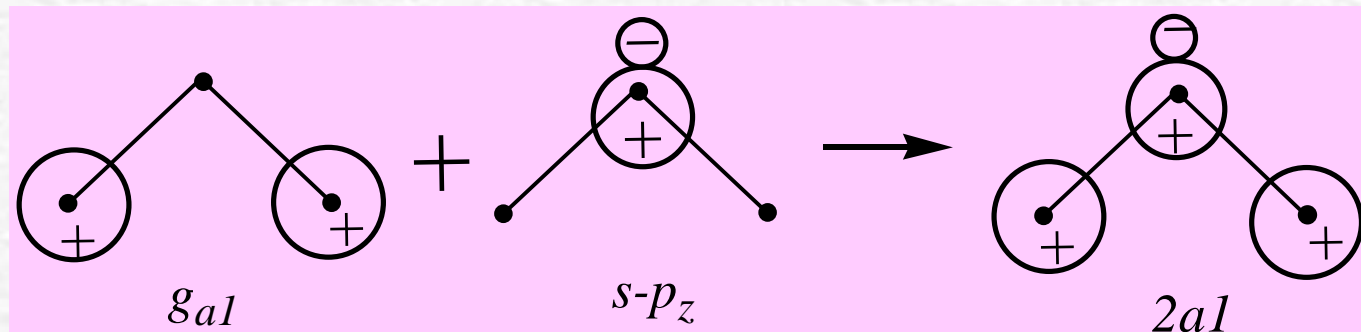
最大重叠

水的分子轨道图形（界面图）



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 $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ 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: X^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）结构等价原子的相应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。