

使用变分法可以在不解Schrödinger方程的情况下，解得体系的基态能量及波函数。变分法是量子力学中最常用的两种近似方法之一(另一种为微扰法)。

氢分子体系求解	解离能(eV)	键长(Å)	方法
1927年海特勒-伦敦	3.14	0.896	价键函数
当时实验值:	4.74	0.74	
1968年Kolos与Wolniewicz	4.7467	0.74127	多达100项的变分函数
1970年, G. Herzberg实验	4.7467	0.7412	
MP2/6-31G	4.018	0.7375	
MP2/6-311++G (3df,2pd)	4.4906	0.7370	
MP4(SDQ)/aug-cc-pvtz	4.6810	0.7416	
CID/aug-cc-pvqz	4.7277	0.7415	
CISD(T)/aug-cc-pv5z	4.7416	0.74127(单点能)	

可见选取合适的函数是可以得到非常精确的结果的



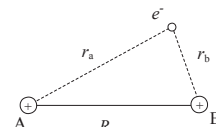
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.2.4 变分法解H₂⁺Schrödinger方程

尝试变分函数

$$R \rightarrow \infty, r_A \rightarrow \infty \quad \phi \approx \psi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}$$

$$R \rightarrow \infty, r_B \rightarrow \infty \quad \phi \approx \psi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}$$



尝试变分函数采用原子轨道的线性组合(LCAO—Linear Combination of Atomic Orbitals, Lennard-Jones, 1929)

$$\phi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$$

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int (C_A \psi_A + C_B \psi_B) \hat{H} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau}{\int (C_A \psi_A + C_B \psi_B) (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau} = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 + 2C_A C_B S + C_B^2}$$

$$\text{库仑积分: } H_{AA} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau \quad H_{BB} = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau$$

$$\text{交换积分: } H_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau = H_{BA}$$



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

$$W(C_A^2 + 2C_A C_B S + C_B^2) = C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}$$

$$\text{对 } C_A \text{ 做偏微分} \quad W(2C_A + 2C_B S) + \frac{\partial W}{\partial C_A} (C_A^2 + 2C_A C_B S + C_B^2) = 2C_A H_{AA} + 2C_B H_{AB}$$

$$\text{对 } C_B \text{ 做偏微分} \quad W(2C_A S + 2C_B) + \frac{\partial W}{\partial C_B} (C_A^2 + 2C_A C_B S + C_B^2) = 2C_A H_{AB} + 2C_B H_{BB}$$

$$\text{整理得: } \begin{cases} C_A(H_{AA} - W) + C_B(H_{AB} - WS) = 0 \\ C_A(H_{AB} - WS) + C_B(H_{BB} - W) = 0 \end{cases} \quad \text{久期方程}$$

非零解的条件, 必使系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - WS \\ H_{AB} - WS & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0 \quad \text{久期行列式}$$

对H₂⁺来说, 两个核是等同的, H_{AA} = H_{BB}

$$E_1 = W_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\psi_A + \psi_B)$$

$$E_2 = W_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S} \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\psi_A - \psi_B)$$



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.2.5 解的讨论

□ 重叠积分(overlap integral)

$$S_{AB} = \int \psi_A^* \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \psi_A d\tau = S_{BA}$$

反映两个原子轨道在空间的重叠程度

□ 库仑积分(Coulomb integral) H_{AA}

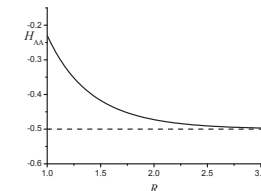
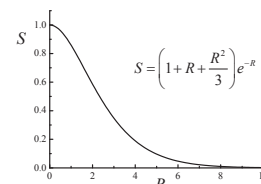
$$H_{AA} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau = E_H + \frac{1}{R} - \int \psi_A^* \frac{1}{r_B} \psi_A d\tau$$

$$= E_H + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} = E_H + J$$

H_{AA}与单个氢原子的能量差中包括了核B与以A为中心的电子的库仑相互作用, 因此称库仑积分, 通常用J表示。E_H为孤立氢原子能量, 1/R是核间排斥能, 当H₂⁺是稳定分子时, 库仑积分接近氢原子的能量



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

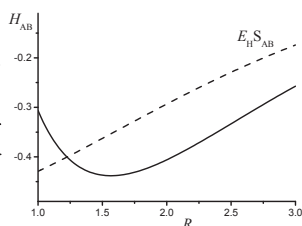


□ 交换积分H_{AB}

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = E_H S + \frac{S}{R} - \int \psi_A^* \frac{1}{r_A} \psi_B d\tau = E_H S + K$$

$$K = \frac{S}{R} e^{-R} (1 + R) = \left(\frac{1}{R} - \frac{2R}{3} \right) e^{-R}$$

交换积分表明当电子同时属于两个或两个以上轨道时(如对于H₂⁺体系, 电子同属于ψ_A和ψ_B), 比它只属于单一轨道(ψ_A或ψ_B)具有更低的能量。这个能量降低来源于共振, 因此称为交换积分。通常用β表示



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 能量曲线和分子轨道能级

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

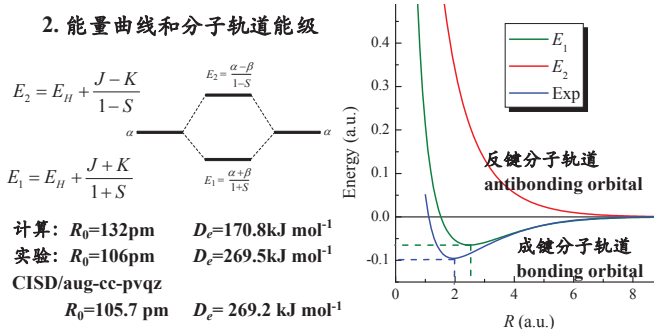
$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

$$E_1 = E_H + \frac{J + K}{1 + S}$$

$$E_2 = E_H + \frac{J - K}{1 - S}$$

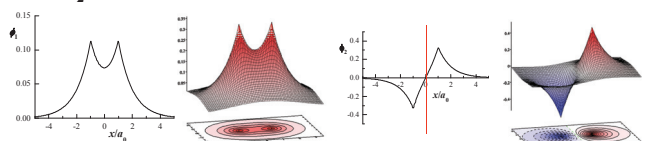


只选取氢原子基态(1s)作尝试函数得到的分子轨道不能定量说明H₂⁺的成键, 但随着尝试函数的改进(如加入两个氢原子的2s和2p轨道或更多、或考虑收缩效应和极化效应增加参数), 可以得到与Schrödinger方程精确求解接近乃至一致的结果。

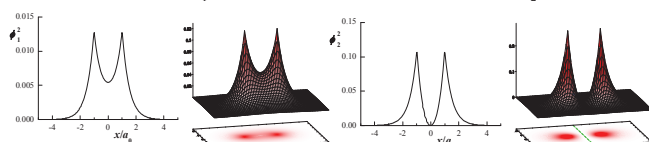


《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. H₂⁺ 的波函数和共价键本质



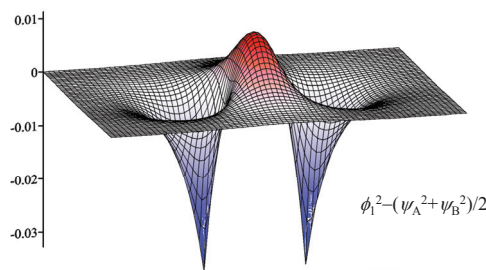
AB核间距为2a₀时, 氢分子离子沿键轴方向
成键分子轨道φ₁的大小
反键分子轨道φ₂的大小



AB核间距为2a₀时, 氢分子离子沿键轴方向
成键分子轨道φ₁²的大小
反键分子轨道φ₂²的大小



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



成键轨道上, 电子在两核间出现几率多(比单独两个氢原子时), 电子与两核吸引增加, 电子吸引着两核。电子屏蔽了两核之间的排斥力, 使排斥位能减小, 这就是原子间存在较强的相互作用的原因。



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 3.3 分子轨道理论 Molecular Orbital Theory

3.3.1 分子轨道理论的基本要点

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{l=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_l}{r_{li}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$$

1. 分子轨道的概念

- 单电子近似：将分子中每一个电子的运动，看作是在各原子核和其余电子的平均势场中运动，这是分子轨道理论的出发点
- 单电子的运动状态可用单电子波函数 ϕ_i 来描述(ϕ_i 仅是电子 i 坐标的函数)，这种分子中单电子的空间波函数称分子轨道(MO — Molecular Orbital)



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 分子轨道的形成

- 分子轨道可以由组成分子的原子的原子轨道的线性组合得到，这种方法称原子轨道线性组合为分子轨道法(LCAO-MO)
- 轨道数目守恒——参与成键的原子轨道数目与形成的分子轨道数目守恒

$$\phi_j = c_{j1}\psi_1 + c_{j2}\psi_2 + \cdots + c_{jn}\psi_n = \sum_{i=1}^n c_{ji}\psi_i$$

ψ_i 为参加成键的原子轨道； c_i 由变分法来确定， c_i^2 为各原子轨道对分子轨道的贡献



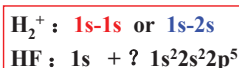
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 分子轨道中电子排布符合：

- 能量最低原理
- 保里原理——每个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子
- 洪特规则——电子尽量自旋相同分占各个轨道

4. 并非所有原子轨道都可以有效地组成分子轨道，只有组成分子轨道的原子轨道符合

- 能量相近
- 最大重叠
- 对称性匹配



才能有效地形成分子轨道——成键三原则。



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.3.2 形成分子轨道的条件——成键三原则

1. 能量相近条件

用变分法处理异核双原子分子

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{\text{忽略 } S_{AB}} \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_1 = H_{BB} - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2} - |H_{AA} - H_{BB}| \right] = \alpha_B - h$$

$$E_2 = H_{AA} + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2} - |H_{AA} - H_{BB}| \right] = \alpha_A + h$$

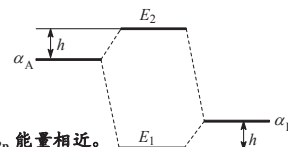
$h > 0 \rightarrow E_1 < \alpha_B < \alpha_A < E_2$ (设 $\alpha_A > \alpha_B$)

$\alpha_A - \alpha_B$ 越小， h 越大——能量相近条件

HF: $\text{H} 1s$ 能级 -13.6eV

$\text{F} 2s$ -40eV $\text{F} 2p$ -18eV

$\text{H} 1s \leftrightarrow \text{F} 2p$ 能量相近。



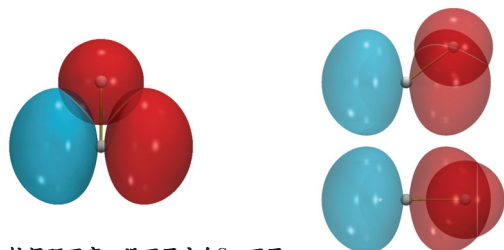
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 最大重叠条件

$$\beta = H_{AB} = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau \approx \alpha_A S_{AB} \quad \beta \text{ 越大越有利于有效形成化学键}$$

S_{AB} 与原子轨道间的重叠程度有关。

重叠程度与核间距和接近方向有关。



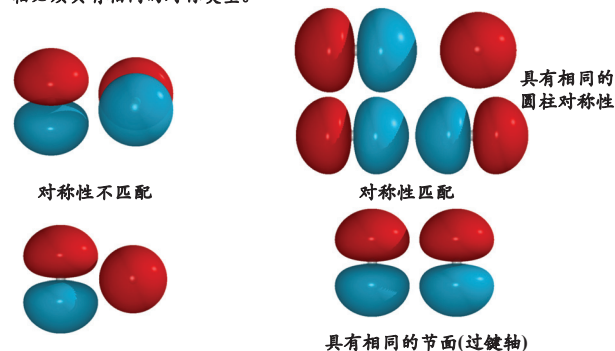
核间距不变，沿不同方向 S_{AB} 不同
共价键方向性的基础



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3. 对称性匹配

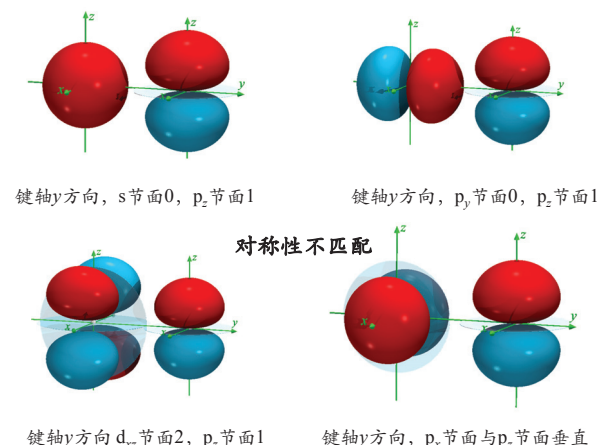
对称性匹配是指两个原子轨道组成分子轨道时，两原子轨道沿键轴必须具有相同的对称类型。



具有相同的节面(过键轴)



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



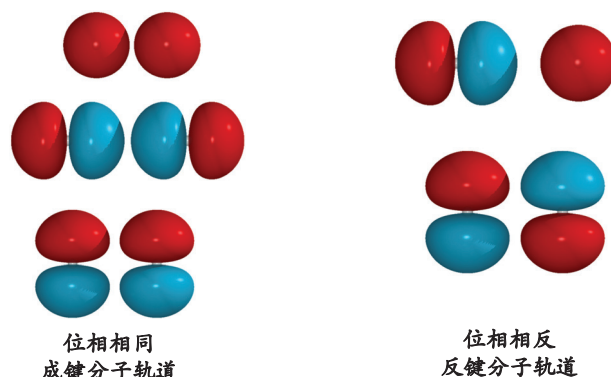
对称性不匹配

键轴y方向 d_{xy} 节面2, p_z 节面1

键轴y方向, p_x 节面与 p_z 节面垂直



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



位相相同
成键分子轨道

位相相反
反键分子轨道

对称性匹配的原子轨道

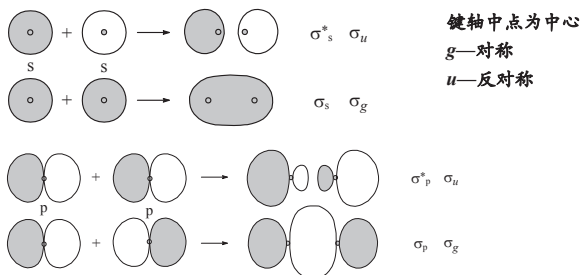


《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.3.3 分子轨道的类型和能级及符号

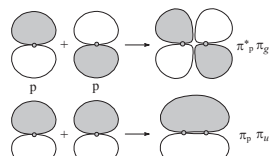
1. 分子轨道图形及类型、命名

□ σ 轨道(σ 键):沿键轴是圆柱形对称称为 σ



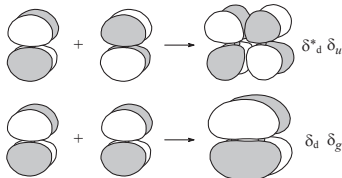
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

□ π 轨道及 π 键:过键轴有一节面



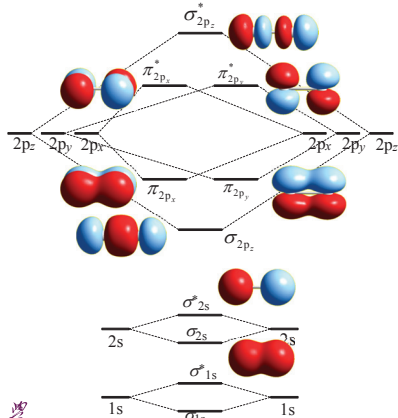
注:成键轨道对称性为u

□ δ 轨道:过键轴有两节面



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

2. 双原子分子轨道一般能级顺序



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

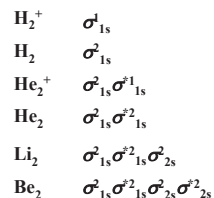
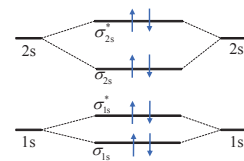
§ 3.4 双原子分子结构

3.4.1 同核双原子分子

- H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2 , Li_2 , Be_2
- O_2 , F_2
- B_2 , C_2 , N_2

各原子轨道上电子的电离能(eV)

原子	H	He	Li	Be	
1s	13.6	24.59	58	115	
2s			5.392	9.322	
原子	B	C	N	O	F
1s	192	288	403	538	694
2s	12.93	16.59	20.33	28.48	37.85
2p	8.298	11.26	14.53	13.62	17.42

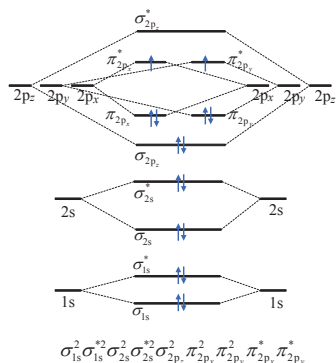


键级: (成键电子数-反键电子数)/2
顺磁性: 分子中有未成对电子



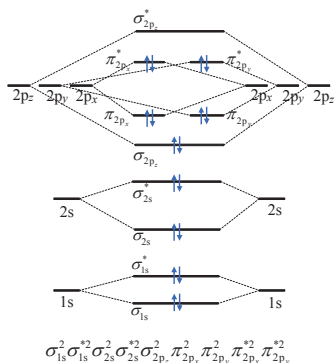
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

O_2 8+8=16



顺磁 键级=2

F_2 9+9=18



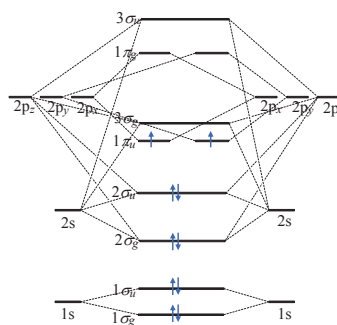
反磁 键级=1



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

s-p混杂—能级交错

B_2 5+5=10

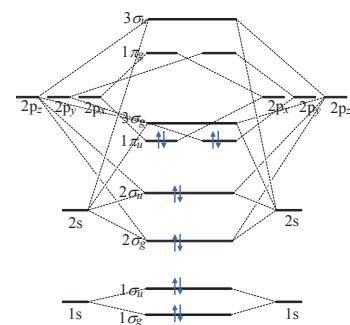


1 σ_g^2 1 σ_u^2 2 σ_g^2 2 σ_u^2 1 π_u^2
二个单电子 π 键 顺磁 键级=1



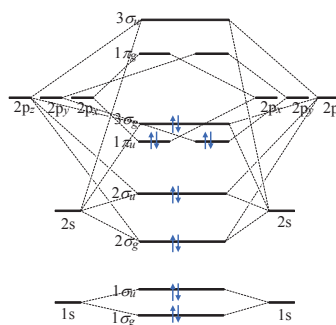
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

C_2 6+6=12



1 σ_g^2 1 σ_u^2 2 σ_g^2 2 σ_u^2 1 π_u^4
反磁 键级=2

N_2 7+7=14



1 σ_g^2 1 σ_u^2 2 σ_g^2 2 σ_u^2 1 π_u^4 3 σ_g^2
反磁 键级=3



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

分子	电子数	分子电子组态	键级	键长 (pm)	键解离能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
H_2^+	1	$(1\sigma_g)^1$	0.5	106.0	269.483
H_2	2	$(1\sigma_g)^2$	1	74.12	458.135
He_2^+	3	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	0.5	108.0	238
He_2	4	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	0	—	—
Li_2	6	$[\text{He}]_2(2\sigma_g)^2$	1	267.3	110.0
Be_2	8	$[\text{He}]_2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$	0	—	—
B_2	10	$[\text{Be}]_2(1\pi_u)^2$	1	158.9	~290
C_2	12	$[\text{Be}]_2(1\pi_u)^4$	2	124.2	613.8
N_2^+	13	$[\text{Be}]_2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$	2.5	111.6	854.8
N_2	14	$[\text{Be}]_2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	3	109.4	955.42
O_2^+	15	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1$	2.5	112.27	653.1
O_2	16	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	2	120.74	502.9
O_2^-	17	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$	1.5	126	392.9
O_2^{2-}	18	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	1	149	138
F_2	18	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	1	143.5	118.8
Ne_2	20	$[\text{Be}]_2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2$	0	—	—



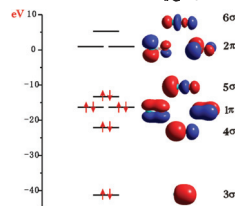
《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.4.2 异核双原子分子的结构

1. CO NO (AB两个原子序数相差不大)

CO—N₂等电子体 14个电子

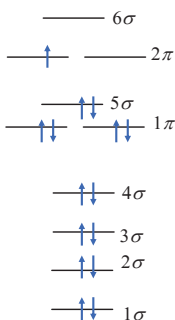
1σ²2σ³3σ⁴4σ²1π⁴5σ² 键级: 3



NO(15)

1σ²2σ³3σ⁴4σ²1π⁴5σ²2π¹ 键级: 2.5

异核—
无中心对称性

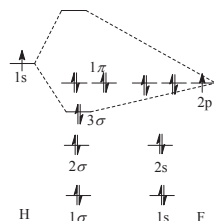


注意哪个轨道是成键、哪个是反键



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

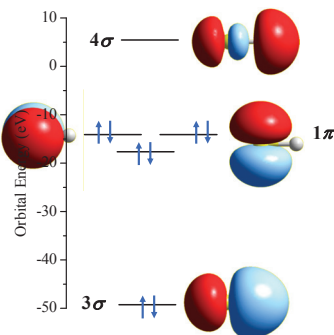
2. HF



电子组态: 1σ²2σ³3σ²1π⁴

键级= 1

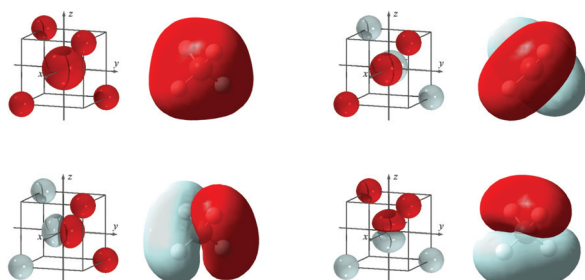
1π是非键轨道



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 3.5 多原子分子结构

3.5.1 离域分子轨道



甲烷分子轨道 $\phi_2 \sim \phi_5$ 形成示意图和轮廓图



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

$$\phi_1 = 0.992\psi_{1s} + 0.038\psi_{2s} - 0.007\psi_{1a} - 0.007\psi_{1b} - 0.007\psi_{1c} - 0.007\psi_{1d}$$

$$E_1 = -11.02969 \text{ Hartree} = -300.13 \text{ eV} \quad \text{C1s 电离能} 288 \text{ eV}$$

$$\phi_2 = -0.221\psi_{1s} + 0.628\psi_{2s} + 0.181\psi_{1a} + 0.181\psi_{1b} + 0.181\psi_{1c} + 0.181\psi_{1d}$$

$$E_2 = -0.91209 \text{ Hartree} = -24.82 \text{ eV} \quad \text{光电子能谱} (22.91 \text{ eV})$$

$$\phi_3 = 0.572\psi_{2px} + 0.301\psi_{1a} + 0.301\psi_{1b} - 0.301\psi_{1c} - 0.301\psi_{1d}$$

$$\phi_4 = 0.572\psi_{2py} + 0.301\psi_{1a} + 0.301\psi_{1b} - 0.301\psi_{1c} - 0.301\psi_{1d}$$

$$\phi_5 = 0.572\psi_{2pz} + 0.301\psi_{1a} + 0.301\psi_{1b} - 0.301\psi_{1c} - 0.301\psi_{1d}$$

$$E_3 = E_4 = E_5 = -0.52050 \text{ Hartree} = -14.16 \text{ eV} \quad \text{光电子能谱} (14.35 \text{ eV})$$

$$\phi_6 = 1.106\psi_{2px} - 0.615\psi_{1a} - 0.615\psi_{1b} + 0.615\psi_{1c} + 0.615\psi_{1d}$$

$$\phi_7 = 1.106\psi_{2py} - 0.615\psi_{1a} - 0.615\psi_{1b} + 0.615\psi_{1c} + 0.615\psi_{1d}$$

$$\phi_8 = 1.106\psi_{2pz} - 0.615\psi_{1a} - 0.615\psi_{1b} + 0.615\psi_{1c} + 0.615\psi_{1d}$$

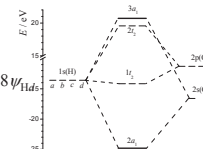
$$E_6 = E_7 = E_8 = 0.71922 \text{ Hartree} = 19.57 \text{ eV}$$

$$\phi_9 = -0.252\psi_{1s} + 1.633\psi_{2s} - 0.668\psi_{1a} - 0.668\psi_{1b} - 0.668\psi_{1c} - 0.668\psi_{1d}$$

$$E_9 = 0.76106 \text{ Hartree} = 20.71 \text{ eV}$$

正则分子轨道(canonical molecular orbital)

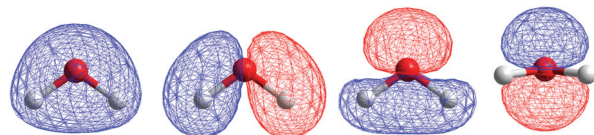
HF/STO-3G



与光电子能谱同



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>



HF/STO-3G

	$\phi_1(1a_1)$	$\phi_2(2a_1)$	$\phi_3(1b_2)$	$\phi_4(3a_1)$	$\phi_5(1b_1)$	$\phi_6(4a_1)$	$\phi_7(2b_2)$
能级(eV)	-551.07	-34.22	-16.16	-12.51	-10.68	15.83	18.85
ψ_{1s}	0.994	-0.234	0.000	-0.104	0.000	-0.126	0.000
ψ_{2s}	0.026	0.844	0.000	0.538	0.000	0.820	0.000
ψ_{2p_x}	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000
ψ_{2p_y}	0.000	0.000	0.613	0.000	0.000	0.000	0.960
ψ_{2p_z}	-0.004	-0.123	0.000	0.756	0.000	-0.763	0.000
$\psi_{1s(Ha)}$	-0.006	0.156	0.449	-0.295	0.000	-0.769	-0.815
$\psi_{1s(Hb)}$	-0.006	0.156	-0.449	-0.295	0.000	-0.769	0.815



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.5.2 定域分子轨道

水分子的自然键轨道(NBO)如下:

$$\phi_1(\text{O-H}_a) = 0.7691(0.3816\psi_{2s} + 0.7071\psi_{2p_y} - 0.5953\psi_{2p_z}) + 0.6391\psi_{1s(Ha)}$$

$$\phi_2(\text{O-H}_b) = 0.7691(-0.3816\psi_{2s} + 0.7071\psi_{2p_y} + 0.5953\psi_{2p_z}) - 0.6391\psi_{1s(Hb)}$$

$$\phi_3(\text{CR}) = \psi_{1s}$$

$$\phi_4(\text{LP}) = 0.8419\psi_{2s} + 0.5397\psi_{2p_z}$$

$$\phi_5(\text{LP}) = \psi_{2p_x}$$

$$E_1 = E_2 = -487.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \text{水分子中 O-H 键能 } 493.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

甲烷的自然键轨道(NBO)如下:

$$\phi_1(\text{C-H}_a) = 0.3627(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) + 0.6885\psi_{1s}$$

$$\phi_2(\text{C-H}_b) = 0.3627(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) + 0.6885\psi_{1s}$$

$$\phi_3(\text{C-H}_c) = 0.3627(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) + 0.6885\psi_{1s}$$

$$\phi_4(\text{C-H}_d) = 0.3627(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) + 0.6885\psi_{1s}$$

$$\phi_5(\text{CR}) = \psi_{1s}$$

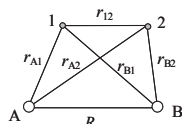
其中 $\phi_1 \sim \phi_4$ 是分别定域在4个C-H的定域轨道, 其与杂化轨道理论的结果相同。 ϕ_5 是碳原子内层1s轨道。



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

§ 3.6 价键理论

3.6.1 价键法解H₂的结构



$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{A1}} \right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{B2}} \right] + \left[-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] = \hat{H}_A(1) + \hat{H}_B(2) + \hat{H}'$$

尝试变分函数 $\phi = c_1\psi_A(1)\psi_B(2) + c_2\psi_A(2)\psi_B(1)$

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] \quad E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{AB}^2}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} [\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)] \quad E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{AB}^2}$$



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

$$H_{11} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2$$

$$= \int \psi_A(1)\hat{H}_A(1)\psi_A(1)d\tau_1 \int \psi_B(2)\psi_B(2)d\tau_2$$

$$+ \int \psi_A(1)\psi_A(1)d\tau_1 \int \psi_B(2)\hat{H}_B(2)\psi_B(2)d\tau_2$$

$$+ \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}'\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2$$

$$= 2\varepsilon_H + Q$$

$$H_{12} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{21} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1)\psi_B(2)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$

$$H_{22} = \int \psi_A(1)\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(2)\psi_B(1)d\tau_1d\tau_2 = 2S_{AB}^2\varepsilon_H + A$$



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.6.2 价键法

- 假如原子A和B各有一未成对的电子且自旋相反，则可互相配对构成共价单键，如果都有两或三个未成对的电子，则能两两配对形成双键或三键。如果A有二个未成对的电子，B只有一个，那么A就和两个B形成AB₂分子。
- 一个电子与另一个电子配对后就不能再与第三原子配对，这个性质是共价键的饱和性。
- 共价键的形成在可能范围内一定采取电子云密度最大的方向，这就是共价键方向性的根据。
- 若原子A有孤对电子，原子B有能量合适的空轨道，原子A的孤对电子可以供A与B原子共享，这样的共价键称为共价配键。
- 杂化轨道理论(见下节)
- 价键法必需写出形成分子的原子其电子成对和未成对的所有可能形式，每种形式为分子的一种共振结构(resonance structure)，对每种共振结构写出一个键函数(bond eigenfunction)，分子的波函数是所有这些键函数的线性组合，组合系数由变分法求出。当价键法应用于多原子分子时，价键法的波函数变得十分复杂



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

3.6.3 杂化轨道(hybrid orbital)理论

在形成分子的过程中，共价键的形成改变了原子的状态，这种改变所产生的“微扰”作用要远大于诸如同层s和p原子轨道之间的能量差，在这种情况下，原来并非简并的原子轨道可以“混合”起来组成新的轨道，这种轨道包含了多种原子轨道的成分，称“杂化轨道”，不同原子轨道组成杂化轨道的过程，称为“杂化”。原子轨道杂化后可以使成键能力增加而使生成的分子更稳定。

假定原子轨道角度分布上的极大值可以用作来成键能力 f 的度量

α	0	1/4	1/3	1/2	3/4	1
f	1.732	2	1.991	1.933	1.732	1
轨道	p	sp ³	sp ²	sp		s

$$\text{等性杂化轨道的成键能力} \quad f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma} + \sqrt{7\delta}$$

$$\text{两个杂化轨道间的夹角 } \theta_{ij} \quad \sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{\beta_i \beta_j} \cos \theta_{ij} + \sqrt{\gamma_i \gamma_j} \left(\frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{2} \right) + \sqrt{\delta_i \delta_j} \left(\frac{5 \cos^3 \theta_{ij} - 3 \cos \theta_{ij}}{2} \right) = 0$$



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

轨道	函数形式	夹角(°)	轨道轮廓图
sp	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x})$ $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x})$	180	
sp ²	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_x}$ $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$ $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$	120	
sp ³	$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_x}$ $\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{p_x} + \frac{\sqrt{2}}{3}\psi_{p_y}$ $\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_y} + \frac{1}{2}\psi_{p_z}$ $\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{12}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_y} - \frac{1}{2}\psi_{p_z}$	109.47	



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>

分子类型	实例	杂化轨道	杂化轨道几何构型	分子几何构型
AB ₂	CO ₂	sp	直线形	直线形
	H ₂ O	sp ³	四面体	V形
AB ₃	BF ₃	sp ²	平面三角形	平面三角形
	NH ₃	sp ³	四面体	三角锥形
AB ₄	CH ₄	sp ³	正四面体	正四面体
	PtCl ₄ ²⁻	dsp ²	平面正方形	平面正方形
AB ₅	IF ₅	dsp ³	四方锥	四方锥
	PF ₅	dsp ³	三角双锥	三角双锥
AB ₆	SF ₆	sp ³ d ²	正八面体	正八面体
	Co[(NH ₃) ₄] ³⁺	d ² sp ³	正八面体	正八面体



《结构化学》第三章 共价键理论基础 <http://struchem.nankai.edu.cn>