

正则分子轨道和定域分子轨道

——从分子轨道理论如何解释CH₄分子中四个C-H键的等同性谈起

封继康

(吉林大学 化学系)

从解单电子薛丁谔方程出发,借助于简单的对称性考虑或应用群论,分子轨道理论给出CH₄分子下列形式的分子轨道

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= c_1\phi_{2s} + c_2(\phi_{HA} + \phi_{HB} + \phi_{HC} + \phi_{HD}) \\ \psi_2 &= c_3\phi_{2p_x} + c_4(\phi_{HA} + \phi_{HB} - \phi_{HC} - \phi_{HD}) \\ \psi_3 &= c_3\phi_{2p_y} + c_4(\phi_{HA} - \phi_{HB} - \phi_{HC} + \phi_{HD}) \\ \psi_4 &= c_3\phi_{2p_z} + c_4(\phi_{HA} - \phi_{HB} + \phi_{HC} - \phi_{HD}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 ϕ_{2s} , ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} , ϕ_{2p_z} 代表 C 原子的 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 轨道, ϕ_{HA} , ϕ_{HB} , ϕ_{HC} , ϕ_{HD} 分别代表四个 H 原子的 1s 轨道。

ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 的形状相同只是空间取向不一样,所以 c_3 , c_4 在三个轨道中都一样,显然这三个分子轨道能量相同,是三度简并态。 ψ_1 轨道和它们的形状不一样,能量也不同。由于 C 原子的 2s 轨道能量低于 2p 轨道能量,故可以想到 ψ_1 成键轨道的能量也应低于其它三个成键轨道的能量。结果如图 1 所示。

较精确的计算给出四个成键轨道的能量为:

$$\begin{aligned} E_1 &\approx -24 \sim -25\text{eV} \\ E_2 = E_3 = E_4 &\approx -12 \sim -15\text{eV} \end{aligned}$$

实验测定电离能值为:

$$\begin{aligned} I_1 &= 23\text{eV} \\ I_2 = I_3 = I_4 &= 12.7 \sim 16\text{eV} \end{aligned}$$

完全证实了分子轨道理论的结果^[1]。

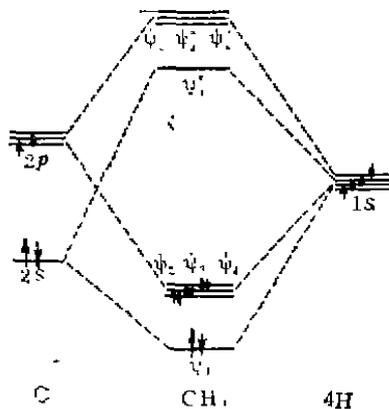


图1 CH₄分子轨道能级图

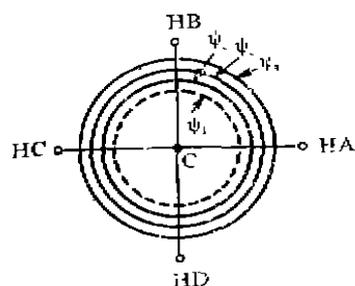


图2 离域分子轨道与化学键的关系示意图

上述结果在作者编写的“基础量子化学原理”中已有论述,读者亦不难在其它教科书中

找到。但作者在教学过程中发现不少同学学到这里往往会产生一些困惑。他们当然相信分子轨道理论和光电子能谱实验的结果是正确的，但他们对 CH_4 分子中存在能量不同的两种成键分子轨道仍然感到不能理解，因为大量的其它实验事实表明 CH_4 中四个 C-H 键是完全等同的，正是为了解释这一点，才需要提出轨道杂化的概念。他们往往会问：如果 CH_4 中四个成键分子轨道的能量不等（一个低，另外三个高），那末是否意味着甲烷分子中四个 C-H 键不等同？

如果用一句话来指出这个问题的症结，那就是不能把分子轨道理论中的成键轨道和化学键直接联系起来，它们之间一般来说不存在一一对应的关系。

分子轨道是指分子中的单电子波函数，本质上是离域的，即属于整个分子。某个成键分子轨道一般来说不对应于某个化学键，如果该成键分子轨道填充了电子，那末它对分子中每个化学键都有贡献，或者说它的成键作用是分摊到每个化学键上的。这样我们就可以用一个直观、简单的图形说明为什么甲烷分子中四个成键分子轨道是不等同的而四个 C-H 键却是等同的，见图 2。

图 2 中 ψ_1 用虚线， ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 用实线，表示它们的能量不同。由于 ψ_1 属于整个分子，故它不对应于某个 C-H 键，或者说它对每个 C-H 键都有 $1/4$ 的贡献， ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 可作同样考虑，都对每个 C-H 键有 $1/4$ 的贡献，因此，最后结果是四个 C-H 键是完全等同的。

如果说上述说明对问题的理解有帮助，但未免过于简单的话，我们还可以给出更严格、更定量化的论述。

量子力学的基本原理告诉我们，一个微客体的状态可以用一个波函数来描述。也就是说，如果知道了波函数，则这个客体的微观状态就确定了，随之而来的一切微观性质也就确定了。而一个闭壳层分子的状态波函数可以用一个相应的 Slater 行列式来描写，如某分子的基态可用下列 Slater 行列式来描写：

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \psi_1(q_3) & \psi_1(q_4) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \psi_2(q_3) & \psi_2(q_4) \\ \psi_3(q_1) & \psi_3(q_2) & \psi_3(q_3) & \psi_3(q_4) \\ \psi_4(q_1) & \psi_4(q_2) & \psi_4(q_3) & \psi_4(q_4) \end{vmatrix} \quad (2)$$

式中 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 代表单电子波函数即分子轨道， Ψ 代表整个分子的总体波函数。

如果我们把这些分子轨道作一个线性组合，设线性组合后的分子轨道为： $\psi_1 + \psi_2$ ， $\psi_1 - \psi_2$ ， $\psi_3 + \psi_4$ ， $\psi_3 - \psi_4$ ，暂不考虑归一化系数，则此时新的 Slater 行列式为：

$$\Psi' = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) + \psi_2(q_1) & \psi_1(q_2) + \psi_2(q_2) & \psi_1(q_3) + \psi_2(q_3) & \psi_1(q_4) + \psi_2(q_4) \\ \psi_1(q_1) - \psi_2(q_1) & \psi_1(q_2) - \psi_2(q_2) & \psi_1(q_3) - \psi_2(q_3) & \psi_1(q_4) - \psi_2(q_4) \\ \psi_3(q_1) + \psi_4(q_1) & \psi_3(q_2) + \psi_4(q_2) & \psi_3(q_3) + \psi_4(q_3) & \psi_3(q_4) + \psi_4(q_4) \\ \psi_3(q_1) - \psi_4(q_1) & \psi_3(q_2) - \psi_4(q_2) & \psi_3(q_3) - \psi_4(q_3) & \psi_3(q_4) - \psi_4(q_4) \end{vmatrix} \quad (3)$$

容易看出：(3) 中的第一行就等于原来 (2) 中的第一行加第二行；(3) 中第二行为 (2) 中的第一行减第二行；(3) 中第三行为 (2) 中的第三行加第四行；(3) 中第四行为 (2) 中的第三行减第四行。由于行列式的一行（或一列）的倍数加到另一行（或另一列）上，行列式的值不变，故行列式 (3) 和行列式 (2) 相等，即体系总的波函数不变，即 $\Psi = \Psi'$ 。

严格说起来，如果考虑正交归一化，则要进行一个酉变换，通过酉变换以后体系总的状

态波函数 ψ 以及各种总体性质（如总能量）均不变。当然分子轨道即单电子波函数 ψ 及轨道能量 ϵ 变了。

根据这个道理，我们可以把（1）中的波函数重新线性组合，产生四个新的单电子波函数：

$$\left. \begin{aligned} \psi_A &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) \\ \psi_B &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) \\ \psi_C &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4) \\ \psi_D &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

它们的形状如图 3 所示，故称为定域分子轨道。

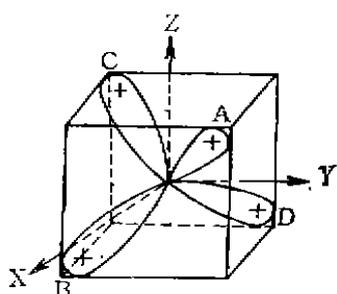


图 3 CH_4 定域分子轨道

新轨道和价键理论中关于成键作用只与两个相邻原子之间的重叠有关的看法相吻合。它们中的每一个就象是 C 原子的一个 sp^3 杂化轨道和氢原子的一个 $1s$ 轨道组成的。将（1）式代入（4）式，以 ψ_A 为例：

$$\begin{aligned} \psi_A &= \frac{c_1}{2}\phi_{2s} + \frac{c_3}{2}(\phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + \frac{c_2 + 3c_4}{2}\phi_{HA} \\ &\quad + \frac{c_2 - c_4}{2}(\phi_{HB} + \phi_{HC} + \phi_{HD}) \end{aligned} \quad (5)$$

我们知道根据价键理论中关于 sp^3 杂化的结果^[2]

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \quad (6)$$

ϕ_1 为 C 的一个 sp^3 杂化轨道。显然，只要 $c_1 = c_3$ ， $c_2 = c_4$ ，则（5）式变为：

$$\begin{aligned} \psi_A &= \frac{c_1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) + 2c_2\phi_{HA} \\ &= c_1\phi_1 + c'_2\phi_{HA} \end{aligned} \quad (7)$$

显然这个轨道就是 C 原子的一个 sp^3 杂化轨道和 H 原子的一个 $1s$ 轨道组成的。实际计算表明 c_1 和 c_3 差别不大， $c_2 = c_4$ 。因此用（4）式表示的定域分子轨道和价键理论中关于 sp^3 杂化的概念吻合，可以说明四个 C—H 键的等同性。

值得注意的是，这种定域分子轨道并不真象价键理论所认为的成键电子只是集中在相邻两个原子间的键轴区域内，由非定域轨道组成定域轨道只是将分子的波函数按照定域轨道设想的区域重新划分，所以定域轨道的电子云分布仅仅是运动遍及分子整体的许多电子在该定域区域内的平均表现而已，而不是一个或两个电子真正局限在某个定域区域内运动。因此对单个电子的运动来说，还必须用（1）式表示的非定域轨道来描写。光电子能谱的实验结果有力地证明了这一点，故常常把这种非定域分子轨道（它是单电子能量算符的本征态）视为真正的分子轨道，称为正则分子轨道（CMO）。

实验证明除了由单个电子行为所确定的分子性质如电子光谱、电离能等外，凡是与分子

中所有电子运动有关的分子性质如键能、电偶极矩、电荷密度等，两种分子轨道模型的结果都是一样的，而定域轨道模型往往具有结果直观明确，易于与化学实验事实相联系的优点，如CH₄分子中四个C—H键的等同性问题即为一例。因此，为了解释化学事实，当代量子化学家经常首先用自洽场（SCF）方法得到正则分子轨道（CMO），然后通过酉变换，变为定域分子轨道（LMO）。

目前，已有许多获得定域轨道的方法，如Boys和Foster利用组态相互作用（CI）产生定域轨道^[3]；Edniston和Ruedenberg以轨道相互作用能 D 为定域判据，当 D 达极大值时，相关能达极小值，此时的轨道即为定域轨道^[4]；Magnasco和Porico提出以Mullikan集居数为定域判据，用CMO系数和原子轨道重迭积分来寻找LMO，通常称为M-P定域化方法^[5]等等。

正则分子轨道是单电子哈密顿算符的本征函数，而定域分子轨道是由不同能量的单电子波函数组合而成的，因此它不再是单电子哈密顿算符的本征函数。

在分子轨道理论中，正则轨道和定域轨道是互相补充的。在反映分子的整体性质时，它们在本质上虽然是等价的，但定域轨道吸收了价键理论的优点，结果比较明确、直观，易于和化学现象相联系，在解释化学事实时无疑有它独特的优点，故近年来国内外对它的研究正方兴未艾^[6]。

参 考 文 献

- [1] 桂琳琳，光电子能谱及其在化学中的应用，《物质结构教学文集》高等教育出版社（1984）
- [2] 徐光宪《物质结构》下册，人民教育出版社。321（1961）
- [3] Foster, J.M., Boys, S.F., *Rev. Mod. Phys.* 32, 300（1960）
- [4] Edniston, G., Ruedenberg, K., a) *Rev. Mod. Phys.* 35, 457（1963）, b) *J. Chem. Phys.* 43, 97（1965）
- [5] Magnasco, V., Porico, A., a) *J. Chem. Phys.* 47, 97（1967）, b) *J. Chem. Phys.* 48, 800（1968）
- [6] Bohm, M.C. *Theoret. Chim. Acta.* 59, 609（1981）

（上接第25页）

为热载体的核反应堆中，一旦发生这种转变，会使冷却系统失灵，是非常危险的。

不管从理论上讲或是通过实验考察，金属和非金属之间并无不可逾越的鸿沟，只要条件适当，可以实现金属和非金属之间的相互转变。可以认为，金属和非金属并非两类物质，而是物质的两种状态，即金属态和非金属态。周期表中的金属元素是指在通常条件下它的稳定状态是金属态，非金属元素的稳定状态是非金属态，只要有适当的外界条件，一切元素都可以呈金属态，也可以呈非金属态。对于锯齿线附近的“准金属”元素，金属态和非金属态较容易出现；对于典型的金属元素或非金属元素，只有在苛刻的条件下才能实现这种转变。这样的看法是否妥当，欢迎化学界的同事们批评指正。

参 考 文 献

- [1] Purcell, K.F., Kotz, J.C., “Inorganic Chemistry”, Saunders 1026—1045（1977）
- [2] 化学通报, (11) 15（1987）
- [3] Emsleg, J., Edwards, P., *New Scientist*, 9, April（1987）