

# 分子轨道理论基础

[苏] M. E. 加特金娜著

朱 龙 根 译

戴安邦 游效曾校

1.12

人 民 教 育 出 版 社

# 分子轨道理论基础

[苏] M.E. 加特金娜 著

朱 龙 根 译

戴安邦 游效曾 校

人 民 教 育 出 版 社

М. Е. ДЯТКИНА  
ОСНОВЫ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ОРБИТАЛЕЙ

Издательство «Наука», Москва, 1975

**分子轨道理论基础**

[苏] M. E. 加特金娜著

朱龙根 译

戴安邦 游效曾 校

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

安徽新华印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/32 印张 6 12/16 字数 160,000

1978年9月第1版 1979年5月第1次印刷

印数 1—36,000

书号 13012·0233 定价 0.50 元

## 译者的话

本书共分三章。第一章包括量子力学中单电子近似原子轨道线性组合分子轨道法的物理基础以及数学表式。后二章叙述群论应用于量子化学的基础理论，以及对于无机分子和具有不同对称性的  $MX_n$  型络合物的分子轨道处理。最后以附录形式对配位化合物的量子化学计算进行了总结和评述。

本书取材不是以数学形式而是以直观概念作为出发点加以讨论。书中避免了不可约表示的性质、特征标等各种理论的复杂证明，而用各种各样的实际例子来验证群理论。因此，对于从事无机络合物化学以及理论化学的初学者来说，本书可作为入门性参考书。

原书序言，对原著者似有过誉之处。

对于原书中的某些错误，译者作了改正，除较重要的外，一般不作注明。由于译者水平所限，缺点和错误在所难免。恳请读者批评指正。

## 原书序言

值得读者注意的是，本书是苏联分子结构和量子化学方面的大师 M. E. 加特金娜教授的最新著作。苏联量子化学的发展从一开始就和加特金娜的名字紧密相联的。

加特金娜的工作几乎包括现代量子化学应用于各种类型化合物的所有领域。她的研究工作的主要特点是，一方面，采用独特的“化学”概念不断地致力于解释化学性质，另一方面，又以量子理论的基本原理为基础努力阐明化学现象。在分子结构领域里，她提出了不少后来受到普遍采纳的新概念。

同时，加特金娜化了许多时间从事教育工作和量子化学成果的宣传。她曾在莫斯科、列宁格勒等大学，苏联科学院 H. C. 库尔纳可夫普通和无机化学研究所，莫斯科 M. B. 罗蒙诺索夫精细化工学院，匈牙利量子化学国际学校以及许多由她发起并积极参与下举办的理论无机化学一年制学校里讲授了分子结构理论。加特金娜讲演生动，引人入胜，取材新颖，经常吸引着很多的听众，其中有科学工作者，也有大学教员和学生。

本书的基础是群论应用于无机量子化学的教程，这是加特金娜屡次讲授并十分爱好的课题。以广大化学听众为对象的这本教程（然而，就是理论家也绝非不感兴趣）向读者介绍现代量子化学的最基本概念。

本专著共分三章。第一章包括量子力学中单电子近似和原子轨道线性组合分子轨道法的物理基础以及数学表示式，后面两章叙述群表示应用于量子化学的理论基础以及具有不同对称性的无机分子和  $\text{MX}_k$  型络合物的能级和分子轨道的分类。在这里也讨论了分子轨道法及价键法与分子轨道法及晶体场理论之间的

关系。

书中所有材料不是从数学形式而是从直观出发进行讨论。作者避免了关于不可约表示、特征标等性质的各种理论的复杂证明。因而，她总是尽力说明事物的本质，并用“运用”数目众多的各种实例来验证群理论。我们认为，所选择的途径在方法上是正确的：它使读者（化学工作者）迅速地、不很困难地学会实际上是重要的内容，而详细的证明，读者可以在有关文献中查到。

很恰当地选择例子是加特金娜教程的第二个显著的特点。这些例子不是简单地说明群论的某些一般原理：它们不是虚构的，而是来自于“实践”（当然是科学的实践），而且使读者熟悉最重要类型的无机分子和络合物中化学键的分子轨道描述。还应该指出，加特金娜教程中所阐明的一系列问题，在教材和专著文献里一般都还是初次论述。其中特别是第三章末尾所讨论的关于多原子分子的谱项这类重要问题。

因此，毫无疑问，本教程的发表对所有的无机化学工作者和物理化学工作者，不论是训练有素的专家，还是青年学生，都将产生很大的兴趣。

最后，我们还想指出一个情况。加特金娜在晚年曾经常打算写一部巨著，而它实际上包括所有的理论无机化学问题——从无机分子的计算方法到物理研究方法结果的解释。因此，本教程会很自然地成为可能是多卷丛书的第一卷（显然，加特金娜本人曾打算将本教程作为第一卷单独出版）。同时，在写完这本讨论量子化学基础的书后，应当继续叙述分子和络合物的量子化学计算。为了给读者那怕是部分地增补所缺的相应章节，我们认为应当将加特金娜和她的学生合写并在她死后发表的论文补充到本专著里。

[G. K. 塞尔金], H. M. 克里明柯, A. A. 列文

# 目 录

## 原书序言

### 第一章 分子轨道法基础

- 1.1. 分子轨道和分子波函数.....1
- 1.2. 分子轨道中的系数和集居数分析.....13
- 1.3. 算符.....20

### 第二章 群论基础和原子轨道的分类

- 2.1. 群、特征标、表示.....26
- 2.2. 无机分子和络合物的某些典型的对称点群.....50
- 2.3. 四面体和八面体分子.....63
- 2.4. 线型分子的对称性和某些其它问题.....72
- 2.5. 子群.....78
- 2.6. 直积和轨道相互作用的条件.....87

### 第三章 配体轨道的分类, 群轨道、分子轨道 和分子谱项的构成

- 3.1.  $SF_4$  分子的分子轨道.....94
- 3.2. 线性三原子分子  $BeF_2$  和  $XeF_2$  的分子轨道.....102
- 3.3. 四面体分子的分子轨道.....106
- 3.4. 八面体分子和络合物的分子轨道.....115
- 3.5. 平面正方形和某些其它络合物的分子轨道.....133
- 3.6. 群轨道和群积分.....139
- 3.7. 分子的总状态对称性.....144

### 参考文献 .....158

### 附录 配位化合物量子化学计算的现状 .....159

- 自洽场原子轨道线性组合分子轨道法的某些一般性评论.....159
- 非过渡元素络合物.....169
- 过渡元素络合物.....177
- 结语.....200

### 文献 .....202

### 人名译名对照表

# 第一章 分子轨道法基础

## 1.1 分子轨道和分子波函数

分子轨道法是研究分子的近似量子化学方法。在量子力学中，体系的状态是用依赖于组成体系(原子核和电子)的所有粒子坐标的波函数 $\Phi$ 和与之相对应的总能量 $E$ 来描述的，而且 $\Phi$ 和 $E$ 满足薛定谔方程

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (1.1)$$

对于我们感兴趣的大多数问题可以作简化，即认为原子核固定不动(波恩-奥本海默近似)而只讨论电子的状态。这时，用方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

代替(1.1)式薛定谔方程。式中， $\Psi$ ——只与所有电子的坐标有关的波函数， $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ ； $E$ ——电子的总能量； $\hat{H}$ ——哈密顿算符，包括电子的动能算符，电子与核的相互吸引和电子间的相互作用(见下面)。

对电子波函数 $\Psi$ 可以作如下的物理解释。波函数的平方(准确地说，是 $\Psi$ 与复共轭函数 $\Psi^*$ 的乘积；对我们的目的来说，这种差别是不重要的)乘以体积元 $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N$ 得到 $\Psi^2 d\tau$ ，它表示第一个电子出现在 $x_1$ 和 $x_1 + dx_1$ ， $y_1$ 和 $y_1 + dy_1$ ， $z_1$ 和 $z_1 + dz_1$ 区间；第二个电子出现在 $x_2$ 和 $x_2 + dx_2$ ， $y_2$ 和 $y_2 + dy_2$ ， $z_2$ 和 $z_2 + dz_2$ 区间等等的几率。对变数变化的所有区间(对于每一个电子， $x$ 、 $y$ 和 $z$ 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ )求积分



$$\int \Psi^2(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N,$$

等于在全部空间找到电子的几率,自然它应该等于 1:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1 \quad (1.3)$$

( $\Psi$  函数的归一化总是可以通过在  $\Psi$  中引入相应的因子来达到)。

对于包含核和电子数目较大的分子,严格地解薛定谔方程目前还不可能。在分子轨道法讨论多电子体系时,所使用的最简单近似是把所求多电子波函数写成单电子函数的乘积形式,其中每一个函数只与一个电子的坐标有关<sup>①</sup>:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = \prod_{i=1}^N \psi(x_i, y_i, z_i) \quad (1.4)$$

这时,多电子问题的薛定谔方程可以归结为分立的方程式,它们描述了单个电子在体系的所有核和其余的电子所建立的场中的状态。这些方程的解远比多电子问题简单,因而可以求得波函数(单电子轨道)和相对应的能级,然后按能级的高低填充电子。总之,这种所谓的单电子近似<sup>②</sup>是真实情况十分粗略的简化。

但是就多原子分子说,即使利用单电子近似也产生另外的困难。在原子场合,可以根据解氢原子的薛定谔方程来判断核场中单电子的状态。当然这些解对于多电子原子来说不是严格适用的,因为在多电子原子中,单个电子不仅和核相互作用,而且还和其它的电子相互作用,但是«类氢»函数可以作为研究复杂原子结构的基础。对于多原子分子不能找到精确解薛定谔方程<sup>③</sup>的单电

① 这种近似称为哈特里自洽场近似。

② 在此和以后,«单电子近似»作者是指哈特里近似。

③ 对于双原子分子,单电子的双原子分子—— $H_2^+$  离子可以是这样的«类氢»函数。可以找到  $H_2^+$  离子薛定谔方程的精确解,但是,在讨论双原子分子时,通常不是使用精确的  $H_2^+$  波函数,而是使用原子轨道线性组合形式的近似函数。

子«类氢»函数,因此,在复杂分子的分子轨道法中,引入如下假定,即在解单电子波函数方程时,把单电子波函数取作为事先假定的特殊形式——原子轨道线性组合(MO-LCAO近似)

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \varphi_i \quad (1.5)$$

式中,  $\varphi_i$ ——原子轨道;  $c_{ik}$ ——在分子轨道  $\psi_k$  中第  $i$  个原子轨道系数,  $\Sigma$ ——对体系所有原子的原子轨道求和。MO-LCAO近似目前在量子化学中是广为流行的,它应用于研究各种各样的体系。

在按(1.5)式写出所求体系的单电子波函数时,薛定谔方程近似解的问题就在于寻找这样的函数,它是真实波函数——单电子体系精确解的最好近似,亦即在于确定体系能量最低时的系数值  $c_{ik}$ 。为此,利用变分法——把(1.5)式代入量子力学的能量表示式

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (1.6)$$

并求出能量  $E$  的最低值。

能量最低的条件是  $n$  个偏微分  $\partial E / \partial c_{ik}$  为零。这就得到相应系数  $c_{ik}$  的  $n$  个齐次线性方程

$$c_{ik}(H_{ii} - E) + \sum_{j \neq i} c_{jk}(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (1.7)$$

其中,按定义  $H_{ii} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i d\tau \quad (1.8)$

$$H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j d\tau \quad (1.9)$$

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (1.10)$$

$n$  个线性齐次方程(1.7)存在非零解的条件是, 在这些方程中, 由未知系数  $c_{ik}$  所构成的  $n$  阶行列式等于零:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.11)$$

或者简写成

$$|H_{ij}-ES_{ij}|=0 \quad (1.12)$$

方程式(1.11)称作为久期方程。在该方程中,  $E$  是未知值。为了求解  $E$ , 必须在给出原子轨道的某种表示式后, 计算对角矩阵元 ( $H_{ii}$ ) 和非对角矩阵元 ( $H_{ij}$ ) 以及重叠积分  $S_{ij}$ , 和求  $n$  阶方程。这时求得  $n$  个根—— $E_k$  值, 它对应于体系的  $n$  个可能的单电子能级和  $n$  个分子轨道。把每一个  $E_k$  ( $k=1, 2, \cdots, n$ ) 代入线性方程组(1.7), 可以确定第  $k$  分子轨道  $\psi_k$  中每一个原子轨道  $\varphi_i$  的系数  $c_{ik}$ 。

在原子轨道线性组合分子轨道法中, 久期方程的阶和分子轨道  $\psi_k$  的数目等于包含在公式(1.5)中的原子轨道  $\varphi_i$  的数目。对所讨论的具体体系, 这个数目和所考虑的原子轨道类型(构成分子轨道的基)有明确的近似表述。例如, 在有机化学里, 共轭体系的所谓  $\pi$ -电子近似是每一个碳原子中的一个  $\pi$ -原子轨道参加原子轨道线性组合。

总而言之, 希望考虑分子的全部原子轨道, 无论是价态轨道还是内层轨道, 甚至还包括空原子轨道的扩张基, 但是, 对于复杂的无机化合物, 通常只考虑外层价态原子轨道(价态近似)。

在这里, 我们不详细讨论价态近似以及它的适用程度, 这是将在后面专门讨论的课题。现在只指出一点, 即使在有限基的情况下, 在无机分子中, 应当考虑的原子轨道数目以及所产生的分子轨

道数目还是相当大的。

在以过渡元素为中心的原子周围，当只配位着属于第二周期的单原子配体这种比较简单的  $\text{MX}_x$  型分子中，对于中心的过渡金属原子必须考虑五个  $(n-1)d$ -轨道，一个  $ns$ -轨道和三个  $np$ -轨道，而对于第三和第四周期的非过渡元素原子，则必须考虑一个  $ns$ -轨道，三个  $np$ -轨道和五个  $nd$ -轨道，也就是总共要考虑九个原子轨道。每一个配体，至少要考虑三个  $2p$ -轨道。在一个四面体分子  $\text{MX}_4$  中，原子轨道总数是  $9+4\times 3=21$  个。就八面体分子  $\text{MX}_6$  说，则有  $9+6\times 3=27$  个轨道，等等。因此，在这些体系中，应该各有 21 或 27 个分子轨道。原则上每一个分子轨道是所讨论的全部原子轨道的线性组合。

这样大数目的原子轨道和相应数目的分子轨道及其复杂性给计算带来相当大的困难，特别是必须求解高阶久期方程。但是，考虑到分子的对称性，可以在某种程度上消除部分困难。如 (1.5) 式所示，所有的分子轨道  $\psi_k$  包含全部原子轨道  $\varphi_i$ ，只有在分子完全不存在对称性的情况下，久期方程才是  $n$  阶的。但是，如果分子具有某种对称性，亦即，在所谓对称操作的一定的变换的作用下——例如，绕对称轴旋转，在对称面中反映或者通过对称中心反演（这些保持分子不发生改变的对称操作的总合，组成了对称分子的点群），分子不发生改变，则情形大大简化。

应当指出，分子中电子的不同单电子波函数，按照它们的对称性质，亦即按照单电子波函数在该分子所属对称点群的对称操作作用下的变换性质，可以划分为各种不同的类型（就象平常所说那样，这些函数属于一定的不可约表示）。对于每一个点群，这些对称类型不是任意的，而是严格确定的。分子中的分子轨道必定属于某一个对称类型（不可约表示）。单个的原子轨道也可属于这些对称类型，而如果这个条件不能满足，那么，可以由这些原子轨

道构成线性组合,使它们按照描述分子对称类型的规则进行交换。在形成分子轨道而进行这种组合时,不是任意的原子轨道、而仅仅是属于相同对称类型的单个原子轨道或者是它们的线性组合才能进行组合,并产生也属于同一对称类型的分子轨道。

例如对于  $\text{MX}_k$  分子中的单电子状态,可以表示为:

$$\psi(\Gamma_j) = a_j \chi(\Gamma_j) + \sum_k b_{kj} \varphi_k \quad (1.13)$$

式中  $\psi(\Gamma_j)$ ——属于不可约表示  $\Gamma_j$  的分子轨道;  $\chi(\Gamma_j)$ ——金属原子的原子轨道;  $\sum_k b_{kj} \varphi_k$ ——相同对称类型的配体轨道的线性组合。

在利用(1.13)型分子轨道表示式时,  $n$  阶久期方程(1.11)分解成一系列低阶方程,其阶数等于所属每一对称类型的轨道基的数目。根据对称性研究分解久期方程(把能量矩阵化为对角方块形式),不仅使方程的求解变得容易,而且可以把分子轨道的对称性质和群论表示作为分子轨道分类的基础。因此,在计算任何一个具有某种对称性的分子的分子轨道时,第一步是把原子轨道按对称性类型分组,然后构成相应于(1.13)型的分子轨道。

在计算无机化合物的电子结构时,分子轨道法的基本问题是计算包含在久期方程(1.11)中的矩阵元  $H_{ij}$ 。各种近似方法之间的区别就在于确定  $H_{ij}$  值。在有些计算方法中,这些值根据某一实验数据进行经验估计,而在另一些计算方法中,则进行理论计算。在理论计算中,首要的是确定算符  $\hat{H}$  的形式。对于用经验方法求  $H_{ij}$  值的那些计算方法进行分析时,确定算符  $\hat{H}$  的形式也是必要的。我们在本章的第二节讨论这个问题。

在近似描述中,对于具体体系,至少在原则上可以找到满足方程(1.7)的分子轨道,确定各个分子轨道可能的能量值,从而按能

量升高的次序排布轨道。和原子的电子结构理论或者熟知的双原子分子中的分子轨道定性图式类似，当构成了这样的单电子轨道体系时，立即显示了利用所找到的轨道来描述多原子分子的可能性。正如多电子原子中电子按轨道能量升高的次序和保里原理逐个填充求解氢原子薛定谔方程所得到的单电子原子轨道一样，对于多电子分子体系，其中的电子（它们本来处在分立的各个原子轨道上）按求得单电子分子轨道填充电子。

总之，这时必须考虑到，每一个非简并轨道填充一个或者至多两个自旋相反的电子，然而，二重和三重简并轨道，亦即能量相同的一组轨道，可以分别填至四个或六个电子。

因此，类似于原子的电子构型，轨道按能量高低次序排布（考虑到相应的能量简并度），可以构成分子基态的电子构型，而且可以判断，当电子激发到更高的空分子轨道时所产生的激发态构型。

对于按这种方式组成的分子构型，由单电子分子轨道  $\psi_k$  可以构成多电子波函数，它是占据电子的单电子分子轨道的乘积（方程 1.4），而且，在轨道中占据一个电子，则该轨道在乘积中出现一次，若占据两个电子，则出现两次。

但是，以单电子轨道乘积的形式描写多电子波函数还不足以描述分子总的状态。上面所讨论的描述单电子状态的函数或者是它们的乘积——多电子函数——仅与电子的空间坐标  $(x, y, z)$  有关。但是，电子还具有一种性质——即它的自旋。为了完全地描述电子的状态，必须指出电子自旋的投影  $S_z$  具有两个可能值  $\left(+\frac{1}{2} \text{ 或 } -\frac{1}{2}\right)$  中的哪一个值，换句话说，须把自旋部分包括在波函数中。近似地，对于大多数量子化学课题（虽然不是全部），可以满意的是，考虑到自旋的电子波函数可以采用两个独立部分——求解相应的薛定谔方程时得到的单电子坐标函数和自旋函数——乘

积的形式。

单电子自旋函数是个变数，按照电子自旋投影  $S_z$  的可能值，它只能取  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$  两个值。因此，在量子力学里，引入两个函数<sup>①</sup>： $\alpha$  和  $\beta$ ， $\alpha$  表示自旋投影  $+\frac{1}{2}$  的电子态， $\beta$  表示自旋投影  $-\frac{1}{2}$  的电子态：

$$\text{如果 } S_z = +\frac{1}{2}, \text{ 则 } \alpha = 1, \quad \text{如果 } S_z = -\frac{1}{2}, \text{ 则 } \alpha = 0 \quad (1.14)$$

$$\text{如果 } S_z = +\frac{1}{2}, \text{ 则 } \beta = 0, \quad \text{如果 } S_z = -\frac{1}{2}, \text{ 则 } \beta = 1$$

单电子坐标函数  $\psi_k$  和自旋函数 ( $\alpha$  或  $\beta$ ) 的乘积称为自旋轨道 ( $\psi_k\alpha$  或  $\psi_k\beta$ )，在多电子体系里，每一个自旋轨道只能有一个电子。在包括自旋的情况下，代替(1.4)式，总的波函数具有如下形式

$$\Psi = \Psi_k S \quad (1.15)$$

式中  $\Psi_k$ ——多电子坐标函数——单电子分子轨道的乘积

$$\psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\psi_2(4)\cdots, \quad (1.16)$$

而  $S$ ——自旋函数——各个电子的自旋函数的乘积

$$\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\cdots, \quad (1.17)$$

但是，这样的乘积

$$\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3)\psi_2(4)\beta(4)\cdots \quad (1.18)$$

---

① 自旋函数是归一正交的，由于这些函数只能有两个数值，所以对 these 变数以求和代替积分，归一和正交条件具有如下形式：

$$\alpha^2\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 1, \quad \beta^2\left(+\frac{1}{2}\right) + \beta^2\left(-\frac{1}{2}\right) = 1$$

$$\alpha\left(+\frac{1}{2}\right)\beta\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha\left(-\frac{1}{2}\right)\beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

但是，在文献中通常采用术语——自旋函数的积分，对自旋变数积分；这时，实际上指的是这种求和。

也不能满意地描述体系的状态，因为在这种描述中没有考虑到电子的重要特性——它们的不可辨别性。在上述描述中，我们任意地采取第一个电子占据自旋轨道  $\psi_1\alpha$ ，第二个电子占据  $\psi_1\beta$ ，第三个电子占据  $\psi_2\alpha$  等等。但是，由于电子的不可辨别性，我们没有理由确定，究竟哪一个自旋轨道对应于给定的电子。因此，通过置换电子同样地可用另外的自旋轨道乘积的函数来描述该体系，例如

$$\psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(3)\beta(3)\psi_2(1)\alpha(1)\psi_2(4)\beta(4)\cdots \quad (1.19)$$

在具有  $N$  个电子时，可以有  $N!$  个这样的置换电子所得到的乘积。例如，在自旋轨道  $\psi_1\alpha$ ， $\psi_1\beta$  和  $\psi_2\alpha$  中的三个电子，可以组成六个这样的函数乘积：

$$\begin{aligned} \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3) & \quad (\text{I}) \\ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(3)\beta(3)\psi_2(2)\alpha(2) & \quad (\text{II}) \\ \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(1)\beta(1)\psi_2(3)\alpha(3) & \quad (\text{III}) \\ \psi_1(2)\alpha(2)\psi_1(3)\beta(3)\psi_2(1)\alpha(1) & \quad (\text{IV}) \\ \psi_1(3)\alpha(3)\psi_1(1)\beta(1)\psi_2(2)\alpha(2) & \quad (\text{V}) \\ \psi_1(3)\alpha(3)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(1)\alpha(1) & \quad (\text{VI}) \end{aligned} \quad (1.20)$$

考虑到电子的不可辨别性，只有取所有这些乘积的线性组合才能作为描述体系状态的函数。当然可以有許多这样的线性组合。但是，电子的不可辨别性只考虑对于电子的置换具有确定对称性质的那些线性组合，即在任何一个电子置换的情况下，没有发生任何变化的对称函数（容易证明，所有乘积的总和是这样的函数），或者是在置换任何一对电子时，只是改变符号，没有引起任何其它变化的反对称函数。反对称函数是这样的线性组合，在该线性组合中，原始函数(I)（没有置换）和由(I)改变所有三个电子的自旋轨道所产生的函数——(IV)和(V)（两对电子的偶数置换）取正号，而在置换一对电子时所得到的函数（奇数置换）则取负号。这个线性组合



可以写成求和形式

$$\sum_P (-1)^p \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3) \quad (1.21)$$

式中  $P$ ——置换符号, 求和号是对所有的置换求和;  $p$ ——置换的奇偶性; 对于偶数置换,  $(-1)^p$  等于  $+1$ ; 对于奇数置换, 则等于  $-1$ 。反对称线性组合的这种交替描述可以用行列式表达为

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

按一般的规则展开这个行列式, 可以证明, 它等于反对称的线性组合(1.21)。

应当指出, 在两个线性组合中——对称的和反对称的, 只是后者符合保里原理。按照保里原理, 一个自旋轨道上只能占据一个电子。当同一自旋轨道对应有两个电子时, 则用对称函数可以毫无困难地完全表述保里原理所禁阻的状态。事实上, 如果置换这两个电子, 按照对称函数的性质, 仍为它们本身。如果我们试用反对称函数表述这样的禁阻态, 那么, 在置换处于一个自旋轨道中的两个电子时, 一方面, 这个函数应该仍然不变, 因为两个电子的状态相同, 而另一方面, 由于是反对称函数, 所以这个函数应该改变符号。应该相等同时要改变符号的函数只能是等于零的函数。因此, 在利用反对称函数时, 自动地考虑到保里原理; 对于这个原理禁阻的状态, 波函数归之为零。因此, 根据分子轨道的次序所构成的电子构型, 总的波函数应该用单电子自旋轨道乘积的反对称组合形式来描述<sup>①</sup>。

如果在给定的电子构型中, 所有的轨道全部填满电子, 例如, 在二电子体系里, 两个电子占据一个非简并轨道, 或者在四电子体

<sup>①</sup> 在哈特利福克自洽场理论中使用了这种描述。