

支撑材料

离子嵌入电化学反应机理的理解及性能预测：从晶体场理论到配位场理论

S1: 基于晶体场理论的原子轨道分裂

尽管晶体或配体场对 d 轨道相对分裂的定性影响很容易理解，但配体场效应的定量计算是一个相当复杂的数学问题。首先建立中心金属离子受配体场作用的总晶体场势的表达式，然后将这种晶体场势对 d 轨道的影响看作是一种微扰作用^[1]。通过哈密顿量来描述扰动和相应的矩阵元素，就可以通过标准微扰理论找到晶体场中的波函数及其能级。

中心原子的 d 轨道受到来自周围分子（称为配体）的电场的影响，导致轨道的简并性和分裂减少。中心金属离子电子的哈密顿量由两项组成

$$H = H_F + V' \quad (1)$$

这里 H_F 是自由离子的哈密顿量， V 是其配体提供的电势。假设 H_F 的特征函数和特征值是已知的。因此，电位 V' 被认为是一种微扰，它决定了络合物中金属离子的电子运动。如果忽略电子自旋轨道耦合对总能量的贡献，则哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V' = H_0 + H' \quad (2)$$

应用微扰理论，式(2)中前二项表示单电子在离子的位场中运动的哈密顿，用 H_0 表示。我们已知自由离子中 5 个 d 轨道的能级是简并的。式(2)中的后一项 V' 即为微扰，用 H' 表示^[2]。 d 轨道能级在配位场中的分裂，是由配位场的位能 V' 的微扰所引起。把配体当作点电荷处理，中心离子位于坐标原点，它的一个 d 电子位于 (r, θ, ϕ) 点，则负电荷 q_i 的配位体位于 (R_j, θ_j, ϕ_j) 点。由 (R_j, θ_j, ϕ_j) 点的电荷 q_i 对在 (r, θ, ϕ) 点上的电子所产生的位能为：

$$V_j'(r, \theta, \phi) = \sum \frac{eq_i}{|R_j - r|} \quad (3)$$

其中 R_j 和 r 分别为配体和电子的径向矢量，其角位置分别由 (θ_j, ϕ_j) 和 (θ, ϕ) 指定， $|R_j - r|$ 是配位体与电子间的距离。 $\frac{1}{|R_j - r|}$ 可以用球谐函数展开 $\sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R_j^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{\alpha=0}^k Z_{k\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{k\alpha}(\theta, \phi)$ ，其中 $Z_{k\alpha}(\theta_j, \phi_j)$ 项表示评估角度 (θ_j, ϕ_j) 的一组数值，它描述了第 j 个配体的角位置， $Z_{k\alpha}(\theta, \phi)$ 项表示金属离子电子的角位置。所有 14 个可能的二阶和四阶归一化谐波， $Z_{k\alpha}^{\cos}$ 和 $Z_{k\alpha}^{\sin}$ 表示为角度 θ 和 ϕ 的函数，如表 S1 所示。该表可用于评估与 d 轨道相关的 $Z_{k\alpha}(\theta_j, \phi_j)$ 项。

表 S1 所有 14 个可能的二阶和四阶归一化的实球谐函数

Table S1 All 14 possible second- and fourth-order normalized real spherical harmonics

$Z_{k\alpha}$	实球谐函数	$Z_{k\alpha}$	实球谐函数
Z_{00}	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	Z_{41}^{\cos}	$\frac{\sqrt{10}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (7\cos^3\theta - 3\cos\theta) \sin\theta \cos\phi$
Z_{20}	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	Z_{41}^{\sin}	$\frac{\sqrt{10}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (7\cos^3\theta - 3\cos\theta) \sin\theta \sin\phi$
Z_{21}^{\cos}	$\sqrt{3} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$	Z_{42}^{\cos}	$\frac{\sqrt{5}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (7\cos^2\theta - 1) \sin^2\theta \cos 2\phi$
Z_{21}^{\sin}	$\sqrt{3} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$	Z_{42}^{\sin}	$\frac{\sqrt{5}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (7\cos^2\theta - 1) \sin^2\theta \sin 2\phi$
Z_{22}^{\cos}	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi$	Z_{43}^{\cos}	$\frac{\sqrt{70}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sin^3\theta \cos\theta \cos 3\phi$
Z_{22}^{\sin}	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi$	Z_{43}^{\sin}	$\frac{\sqrt{70}}{4} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sin^3\theta \cos\theta \sin 3\phi$
Z_{40}	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$	Z_{44}^{\cos}	$\frac{\sqrt{35}}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sin^4\theta \cos 4\phi$
		Z_{44}^{\sin}	$\frac{\sqrt{35}}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sin^4\theta \sin 4\phi$

其中对于 P 个配位体的集合：

$$V'(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^P V_j'(r, \theta, \phi) \quad (4)$$

$V'(r, \theta, \phi)$ 的表达式是一个无穷级数，但配位场中的计算不需要完全展开，只有其中几项起作用。对于 d 电子的而言， k 只能取 0、2、4。并且 $\alpha = 0, 1, \dots, k$ 。微扰势的表达式变为：

$$V'(r, \theta, \phi) = \sum_{j=1}^P eq_i \left[4\pi Z_{00}(\theta_j, \phi_j) Z_{00}(\theta, \phi) \rho_0(r) + \frac{4\pi}{5} \sum_{\alpha=0}^2 Z_{2\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{2\alpha}(\theta, \phi) \rho_2(r) + \frac{4\pi}{9} \sum_{\alpha=0}^4 Z_{4\alpha}(\theta_j, \phi_j) Z_{4\alpha}(\theta, \phi) \rho_4(r) \right] \quad (5)$$

其中 $\rho_k(r)$ 是 $\frac{r^k}{R_j^{k+1}}$ 的缩写。

为了讨论化合物配体产生的势场对 d 轨道能级分裂程度的影响，有必要选择一组 d 轨道波函数 ψ_i 来描述未受扰动的简并 d 电子自由离子的能级。配位场中 d 轨道能级的分裂是由扰动 V' 引起的。由于晶体场势 $V'(r, \theta, \phi)$ 的应用，相对能量的变化程度 E_k 可以通过微扰理论来进行计算。这需要解下列的 5×5 矩阵的久期行列式方程：

$$\begin{vmatrix} (H'_{11} - E_k) & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} & H'_{15} \\ H'_{21} & (H'_{22} - E_k) & H'_{23} & H'_{24} & H'_{25} \\ H'_{31} & H'_{32} & (H'_{33} - E_k) & H'_{34} & H'_{35} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & (H'_{44} - E_k) & H'_{45} \\ H'_{51} & H'_{52} & H'_{53} & H'_{54} & (H'_{55} - E_k) \end{vmatrix}$$

其中 $H'_{ij} = \int \psi_i H' \psi_j d\tau = \langle \psi_i | V' | \psi_j \rangle$, $d\tau$ 是微分体积元素, 其值取决于坐标系的选择。 ψ_i 是描述自由离子不受干扰时的 d 轨道函数, 其角度部分在这里用实球谐函数表示。 Z_{20} , Z_{21}^{\cos} , Z_{21}^{\sin} , Z_{22}^{\cos} , Z_{22}^{\sin} 分别代表 d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} , 这样的一组 d 轨道函数是正交归一的。对于 H'_{ij} 可以用两个波函数 $\psi_i = R_{nd}(r)Z_{2\alpha'}(\theta, \phi)$ 和 $\psi_j = R_{nd}(r)Z_{2\alpha''}(\theta, \phi)$ 以及由运算符 $V'(r, \theta, \phi)$ 组成的矩阵元素展开并采用球谐函数平方的方法进行化简, 得到:

$$\begin{aligned} H'_{ij} &= \sum_{j=1}^p e q_i \left[4\pi Z_{00}(\theta_j, \phi_j) \beta_{00} \langle \rho_0(r) \rangle + \frac{4\pi}{5} \sum_{\alpha=0}^2 Z_{2\alpha}(\theta_j, \phi_j) \beta_{2\alpha_a} \langle \rho_2(r) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{9} \sum_{\alpha=0}^4 Z_{4\alpha}(\theta_j, \phi_j) \beta_{4\alpha_a} \langle \rho_4(r) \rangle \right] \end{aligned} \quad (7)$$

在矩阵元 H'_{ij} 中, $\langle \rho_k(r) \rangle$ 表示 $e q_i \int_0^\infty R_{nd}(r)^2 \rho_k(r) r^2 dr$ 的积分, d 轨道球谐的平方展开式如表 S2 所示。

 表 S2 d 轨道球谐的平方展开式

 Table S2 The square expansion of d orbital spherical harmonics

d 轨道组合	球谐乘积	球谐乘积的展开式 $\beta_{k_a \alpha_a} Z_{k_a \alpha_a}$
$(d_{z^2})^2$	$(Z_{20})^2$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[Z_{00} + \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + \frac{6}{7} Z_{40} \right]$
$(d_{x^2-y^2})^2$	$(Z_{22}^{\cos})^2$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[Z_{00} - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + \frac{1}{7} Z_{40} + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} Z_{44}^{\cos} \right]$
$(d_{xy})^2$	$(Z_{22}^{\sin})^2$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[Z_{00} - \frac{2\sqrt{5}}{7} Z_{20} + \frac{1}{7} Z_{40} - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} Z_{44}^{\cos} \right]$
$(d_{xz})^2$	$(Z_{21}^{\cos})^2$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[Z_{00} + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{20} + \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{22}^{\cos} - \frac{4}{7} Z_{40} + \frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{7}} Z_{44}^{\cos} \right]$
$(d_{yz})^2$	$(Z_{21}^{\sin})^2$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[Z_{00} + \frac{\sqrt{5}}{7} Z_{20} - \frac{\sqrt{15}}{7} Z_{22}^{\cos} - \frac{4}{7} Z_{40} - \frac{2\sqrt{5}}{\sqrt{7}} Z_{44}^{\cos} \right]$

对于每一种配位场的计算, 先求出位能 $V'(r, \theta, \phi)$, 然后将(5)和(7)对比可以得出 H'_{ij} 中 $\beta_{k_a \alpha_a} \langle \rho_k(r) \rangle$ 的系数就是 $Z_{k_a \alpha_a}(\theta, \phi) \rho_k(r)$ 的系数, 所以就可以立刻写出 H'_{ij} 的值。根据上述 H'_{ij} 值的推导, 下面我们对作为碱金属/高价金属离子电池电极材料常见配位场(ML_6 、 ML_5 、 ML_4)的相对能量进行详细的推导。

ML_6 分子构型: 对于 ML_6 分子构型, 常用的电极材料中有两种构型: (1)八面体构型, 如典型的 $LiCoO_2$, $LiFeSO_4$ 等电极; (2)三棱柱构型, 如 $LiMoS_2$, $LiWS_2$ 等电极。由此, 首先介绍八面体构型中 d 轨道的劈裂情况。八面体的 d 轨道在微扰势的作用下将分裂为 e_g 和 t_{2g} 轨道。根据公式(5), 八面体配位场的位能为:

$$V_c'[ML_6(O_h)] = e q_i \left[\frac{7}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{40}(\theta, \phi) \rho_4(r) + \frac{\sqrt{35}}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{44}^{\cos}(\theta, \phi) \rho_4(r) \right] \quad (8)$$

由此其对角矩阵元为:

$$H'_{ii} = \frac{7}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \beta_{40} \langle \rho_4(r) \rangle + \frac{\sqrt{35}}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \beta_{44} \langle \rho_4(r) \rangle \quad (9)$$

正八面体属于 O_h 群, d 轨道分属于两个不同的不可约表示: $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 和 $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 。将 H'_{ii} 值与表 S2 对照可得:

$$E'_{d_{z^2}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = \langle \rho_4(r) \rangle \quad (10)$$

$$E'_{d_{xy}} = E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = -\frac{2}{3} \langle \rho_4(r) \rangle \quad (11)$$

在计算配位场中 d 轨道的相对能量时, 都涉及径向积分 $\langle \rho_2(r) \rangle$ 和 $\langle \rho_4(r) \rangle$:

$$\langle \rho_n(r) \rangle = eq_i \int_0^\alpha R_{nd}^2(r) \rho_k(r) r^2 dr = \frac{eq_j}{R_j^{k+1}} \langle r^k \rangle \quad (12)$$

所以

$$\langle \rho_2(r) \rangle = \frac{eq_j}{R_j^3} \langle r^2 \rangle, \langle r^2 \rangle = \int_0^\alpha R_{nd}^2(r) r^4 dr \quad (13)$$

$$\langle \rho_4(r) \rangle = \frac{eq_j}{R_j^5} \langle r^4 \rangle, \langle r^4 \rangle = \int_0^\alpha R_{nd}^2(r) r^6 dr \quad (14)$$

两者的比值用 ρ 表示:

$$\rho = \frac{\langle \rho_2(r) \rangle}{\langle \rho_4(r) \rangle} = R_j^2 \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} \quad (15)$$

其中, $\langle r^2 \rangle$ 和 $\langle r^4 \rangle$ 的值可以使用类氢 Slater 轨道或 Hartree – Fock 自洽场自由离子 d 波函数来计算。我们通常用符号 ρ 表示比率 $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$, 并使用定义 $Dq = 1/6 \langle \rho_4(r) \rangle$ 。一般而言, 对于目前研究的复合体, 径向积分参数 ρ 的经验值一般定义为 2.0。所以 $E'_{d_{z^2}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = +6Dq$, $E'_{d_{xy}} = E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = -4Dq$, 分裂能 $\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq$ 。

接下来, 我们介绍三棱柱构型, 三棱柱构型属于 D_{3h} 点群, 其中六个配体的坐标如下表所示:

	θ	ϕ		θ	ϕ
L ₁	45°	0	L ₄	135°	0
L ₂	45°	120°	L ₅	135°	120°
L ₃	45°	240°	L ₆	135°	240°

对于三棱柱构型, 三棱柱配位场的势能为:

$$V'_c[ML_6(D_{3h})] = eq_i \left[\frac{3}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Z_{20}(\theta, \phi) \rho_2(r) - \frac{39}{16} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{40}(\theta, \phi) \rho_4(r) \right] \quad (16)$$

所以对角矩阵元为:

$$H'_{ii} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \beta_{20} \langle \rho_2(r) \rangle - \frac{39}{16} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{40}(\theta, \phi) \rho_4(r) \quad (17)$$

对于 D_{3h} 群, d 轨道根据它们的不可约表示分为 $a'_1(d_{z^2})$, $e'(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 和 $e''(d_{xz}, d_{yz})$ 。

与表 S2 对照可得:

$$E'_{d_{z^2}} = \frac{3}{7}\langle\rho_2(r)\rangle - \frac{39}{56}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (18)$$

$$E'_{d_{x^2-y^2}} = E'_{d_{xy}} = -\frac{3}{7}\langle\rho_2(r)\rangle - \frac{13}{112}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (19)$$

$$E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = \frac{3}{14}\langle\rho_2(r)\rangle + \frac{13}{28}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (20)$$

根据上述 $\langle\rho_2(r)\rangle$ 和 $\langle\rho_4(r)\rangle$ 的分析,可以得到各轨道的能量差: $E'_{d_{z^2}} = +0.96Dq$, $E'_{d_{x^2-y^2}} = E'_{d_{xy}} = -5.84Dq$, $E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = +5.36Dq$ 。

ML₅ 分子构型: 对于ML₅分子构型,最常见的电极材料构型是三角双锥结构。其中三角双锥构型属于D_{3h}点群。对于三角双锥的势能为:

$$V'_c[ML_5(D_{3h})] = eq_i \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Z_{20}(\theta, \phi) \rho_2(r) + \frac{25}{8} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{40}(\theta, \phi) \rho_4(r) \right] \quad (21)$$

对角矩阵元为:

$$H'_{ii} = eq_i \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \beta_{20}\langle\rho_2(r)\rangle + \frac{25}{8} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \beta_{40}\langle\rho_4(r)\rangle \right] \quad (22)$$

对于D_{3h}群, **d** 轨道根据其不可约表示分为 $a'(d_{z^2})$, $e''(d_{xz}, d_{yz})$ 和 $e'(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 。将 H'_{ii} 值与表 S2 对照可得:

$$E'_{d_{z^2}} = \frac{1}{7}\langle\rho_2(r)\rangle + \frac{25}{28}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (23)$$

$$E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = \frac{1}{14}\langle\rho_2(r)\rangle - \frac{25}{42}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (24)$$

$$E'_{d_{xy}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = -\frac{1}{7}\langle\rho_2(r)\rangle + \frac{25}{168}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (25)$$

因此可以得到轨道之间的能量差: $E'_{d_{z^2}} = +7.07Dq$, $E'_{d_{xy}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = -0.82Dq$, $E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = -2.71Dq$ 。

ML₄ 分子构型: 对于ML₄分子构型,最常见的电极材料结构是四面体结构,并且四面体构型属于T_d点群。四个配体的坐标如下表所示:

	θ	ϕ		θ	ϕ
L ₁	54°44'	45°	L ₃	135°	135°
L ₂	54°44'	225°	L ₄	135°	315°

将上述坐标带入 $z_{k\alpha}(\theta_j, \phi_j)$ 中,可得势能为:

$$V'_c[ML_4(T_d)] = eq_i \left[-\frac{14}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{40}(\theta, \phi) \rho_4(r) - \frac{2\sqrt{35}}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} Z_{44}^{\cos}(\theta, \phi) \rho_4(r) \right] \quad (26)$$

所以对角矩阵元为:

$$H'_{ii} = -\frac{14}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \beta_{40}\langle\rho_4(r)\rangle - \frac{2\sqrt{35}}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \beta_{44}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (27)$$

对于 T_d 群， d 轨道根据它们的不可约表示分为 $e(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ 和 $t_2(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ 轨道。将 H'_{ii} 值与表 S2 对照可得：

$$E'_{d_{z^2}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = -\frac{4}{9}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (28)$$

$$E'_{d_{xy}} = E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = \frac{8}{27}\langle\rho_4(r)\rangle \quad (29)$$

因此可以得到轨道之间的能量差： $E'_{d_{z^2}} = E'_{d_{x^2-y^2}} = -2.67Dq$ ， $E'_{d_{xy}} = E'_{d_{xz}} = E'_{d_{yz}} = +1.78Dq$ 。

对于电极材料中存在的晶体场，上述理论推导部分已经进行了详细描述。另外关于其他晶体场的分裂情况，下表 S3 详细列出所有晶体场 d 原子轨道的分裂情况。通过上述 d 原子轨道的能级劈裂情况，可以为后续配位场理论调控费米能级和容量提供坚定的理论基础。

表 S3 不同对称性晶体场中 d 轨道的相对能级

Table S3 Relative energy levels of d orbitals in crystal fields with different symmetry

配位数	配位场	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
3	三角形	-3.21	+5.46	+5.46	-3.85	-3.85
4	四面体	-2.67	-2.67	+1.78	+1.78	+1.78
4	平面正方形	-4.28	+12.28	+2.28	-5.14	-5.14
5	三角双锥	+7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	方形金字塔	+0.86	+9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	八面体	+6.00	+6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	三棱柱	+0.96	-5.84	-5.84	+5.36	+5.36
8	立方体	-5.34	-5.34	+3.56	+3.56	+3.56

表示单位为晶体场分裂参数 Dq 。

S2: 基于分子轨道理论构造分子轨道能级

分子轨道理论是处理双原子分子及多原子分子结构的一种有效的近似方法。1935 年，Van Vleck 证实晶体场理论与分子轨道的图像是一致的。其中，原子轨道波函数各乘以某一系数相加或相减，得到分子轨道波函数，即分子轨道可以通过原子轨道线性组合得到， $\Psi_i = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$ ，式中的 c_i 系数可由将方程代入Schrödinger方程及应用变分原理求得。原子轨道线性组合-分子轨道的基本原则包括：对称性匹配原则，最大重叠原则和能量相近原则。

众所周知，分子在发生化学反应过程中分子轨道发生变化，优先起作用的是前线分子轨道，即最高占据轨道和最低空轨道，前线分子轨道的对称性对反应产物起决定性作用。由于分子体系的所有本征函数都属于群的某一对称类(Wigner 定理)，分子轨道是由对称性匹配、

能级相近的原子轨道线性组合形成的，而在点群的对称操作下，可以求出中心原子各原子轨道所属的不可约表示。另外，在反应过程中分子轨道的对称性保持不变，满足分子轨道对称性守恒原理。这是因为体系的本征函数是它所属对称群的不可约表示的基。假如反应体系在整个过程中始终保持有某种对称元素，其对称操作构成对称群 G_0 ，则描述反应体系的波函数时刻都是群 G_0 的不可约表示的基。根据Born – Oppenheimer近似^[3]，反应体系的原子核骨架的变化比原子波函数的变化慢得多，电子的分布总是达到平衡状态的。在反应过程中，尽管体系Hamilton量在变，轨道能量在变，波函数也相应地变，但对称群 G_0 的类算符始终保持与Hamilton量互易，因此是运动常量。波函数作为类算符的本征函数，其本征值（所属不可约表示的特征标）保持不变，即它所属的不可约表示是不随反应过程变化的。

原子轨道的对称性确定后，杂化方式就易于阐述了。为了说明中心原子以哪些原子轨道组成对称性匹配的杂化轨道，可直接选取分子中的 σ 键为基函数，即相当于基矢量。在构成可约表示 Γ_n 时，一般只需要知道该表示的特征标，而无需写出它们的矩阵形式。假如点群某对称操作作用于选定矢量的集合上时，某一矢量保持不变（即位相没有发生改变），则体现在矩阵中就是它的迹等于+1，对特征标贡献为1；基矢量若没有换位但使方向变为反方向，则矩阵对角线之和等于-1，对特征标贡献为-1；而矢量发生换位的，矩阵的迹等于0，对特征标的贡献为0。这样就可以根据对称操作作用于选定基函数，查看不变、变向及换位矢量各自的数目，确定具体对称操作作用下的特征标，点群全部对称操作作用于选定的基函数，就得到相应的一个可约表示。可约表示经进行约化，便可得到相应的不可约表示的直和，然后从对称性考虑杂化轨道可能的组合，最后再根据能量等因素，确定分子中杂化轨道采取的杂化方式。

下面对 ML_n 型分子的 σ 轨道杂化方式和 π 轨道杂化方式进行系统介绍。首先考虑原子轨道波函数在 ML_n 分子所属点群中各种对称操作下的变换性质。轨道波函数的变换是按照轨道符号下标的方式进行的，中心原子参与杂化轨道的对称性与配体基团轨道的对称性一致，即满足对称匹配原理，并且在形成分子轨道的过程中满足对称性守恒定理。因此，可首先确定给定分子的对称点群，然后分别选取 σ 键和 π 键作为基组，建立可约表示的特征标系，并通过约化公式确定分子轨道的不可约表示类型，进而确定中心原子参与分子轨道形成的原子轨道类型和数量。

ML_n 型分子 σ 成键分子轨道

下面首先阐述 ML_n 型分子从原子轨道到 σ 成键分子轨道能级的推导过程：

首先以四面体分子 ML_4 为例，我们首先找出所有 σ 轨道形成基的可约表示。其中可形成

分子轨道的中心 **M** 原子轨道（以及相应 **L** 原子的线性组合函数）一定属于形成该可约表示的基。所以我们将分子点群的所有操作应用到这组 σ 轨道上。因此，我们首先用中心原子 **M** 到配体 **L** 的向量来表示每个 σ 轨道，并用 $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$ 来表示这些向量，应用恒等操作得到：

$$\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_2 \rightarrow 0\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_3 \rightarrow 0\vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + \vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_4 \rightarrow 0\vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + \vec{r}_4$$

右边系数矩阵是一个四维单元矩阵，所以 $\chi(E) = 4$ 。

接下来让这组向量围绕与 \vec{r}_1 重合的 C_3 轴旋转 $2/3\pi$ ，得到：

$$\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_2 \rightarrow 0\vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + \vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_3 \rightarrow 0\vec{r}_1 + 0\vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + \vec{r}_4$$

$$\vec{r}_4 \rightarrow 0\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + 0\vec{r}_3 + 0\vec{r}_4$$

此时，由系数组成的矩阵特征标为 $\chi(C_3) = 1$ 。

对 C_2 、 S_4 和 σ_d 用同样的方法处理，我们可以得到下列特征标表 **S4**。

表 S4 四面体形成 σ 键的特征标表

Table S4 Characteristic table of tetrahedron forming σ bond

项	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{四面体}}$	4	1	0	0	2

参考四面体点群 T_d 的特征标表 **S5**，说明该表可以按照下列方式进行约化： $\Gamma_{\text{四面体}} = A_1 + T_2$ 。

表 S5 四面体的特征标表

Table S5 Characteristic table of tetrahedron

T_d		E	C_3	C_2	S_4	σ_d
$x^2 + y^2 + z^2$	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$	E	2	-1	2	0	0

	T_1	3	0	-1	-1	1
$(x, y, z)(yz, zx, xy)$	T_2	3	0	-1	1	-1

此时，必须选择与四个 σ 轨道等价的四个分子轨道，其中包括一个 A_1 对称性的轨道和一组属于 T_2 对称性的三个轨道，值得注意的是，属于上述两种表示的原子轨道是 $A_1(s)$ ； $T_2(p_x, p_y, p_z)$ 或 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) 。因此，要想形成一组完整的有方向四面体 σ 键，中心原子 M 必须提供一个s轨道及 (p_x, p_y, p_z) 轨道或 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) 轨道或二者兼而有之。上述杂化方式可能为 sp^3 或 sd^3 ，但至于分子体系具体采用哪种方式杂化，还需要结合第一性原理计算从能量角度加以考虑。

其次，我们再来探讨八面体 ML_6 的杂化情况，和上面四面体的处理方式一样，八面体同样选取 6 个 M-L 键为基组，可以得到下列特征标表 S6。

表 S6 八面体形成 σ 键的特征标表

Table S6 Characteristic table of octahedron forming σ bond

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{八面体}}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

参考八面体点群 O_h 的特征标表 S7，我们可以利用可约化公式化简，得到： $\Gamma_{\text{八面体}} = A_{1g} + T_{1u} + E_g$ 。

表 S7 八面体的特征标表

Table S7 Characteristic table of octahedron

	O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	$x^2 + y^2 + z^2$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	-	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	-	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	(yz, zx, xy)	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	-	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	-	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	-	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	(x, y, z)	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1

T_{2u}	-	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1
----------	---	---	---	---	----	----	----	---	---	---	----

从上列分析可以看出分属于上述表示的中心原子 M 的原子轨道为： $A_{1g}(s)$ ； $T_{1u}(p_x, p_y, p_z)$ ； $E_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ 。故中心原子 M 采取的杂化形式是： d^2sp^3 (d^2 指 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)，这也是唯一可获得的杂化方式。

三棱柱构型 ML_6 ：三棱柱处理方式等同，选取 6 个 $M-L$ 键为基组，可以得到下列特征标表 S8。

表 S8 三棱柱形成 σ 键的特征标表

Table S8 Characteristic table of triangular prism forming σ bond

D_{3h}	E	$2C_3$	$2C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{三棱柱}}$	6	0	0	0	0	2

参考三棱柱点群 D_{3h} 的特征标表 S9，我们可以利用可约化公式化简，得到 $\Gamma_{\text{三棱柱}} = A'_1 + A''_2 + E' + E''$ 。

表 S9 三棱柱的特征标表

Table S9 Characteristic table of triangular prism

	D_{3h}	E	$2C_3$	$2C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	$(x^2 + y^2, z^2)$	1	1	1	1	1	1
A'_2	-	1	1	-1	1	1	-1
E'	$(x, y)(x^2 - y^2, xy)$	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	-	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	z	1	1	-1	-1	-1	1
E''	(xz, yz)	2	-1	0	-2	1	0

从上述的分析中可以看出，属于上述表示的中心原子 M 的原子轨道为 $A'_1(s, d_{z^2})$ 、 $E''(d_{xz}, d_{yz})$ 、 $A''_2(p_z)$ 、 $E'(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 或 (p_x, p_y) 。因此，上述杂化方式可能为 sp^3d^3 或 spd^5 ，对于过渡金属材料体系，一般采用 sp^3d^3 的杂化方式，并结合能量来进行考虑。

对于配体群轨道与过渡金属中心原子轨道间按照对称性匹配及能量相近的原则，形成仅含 σ 键的 ML_6 三棱柱化合物的近似分子轨道能级图，见图 S1。例如，普遍具有三棱柱结构的 MX_2 ($M = Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, X = S, Se$)材料，其过渡金属中心原子 M 的五个 d 轨道分裂为 $e'(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ ， $a'_1(d_{z^2})$ 和 $e''(d_{xz}, d_{yz})$ 。其中， $a'_1(d_{z^2})$ 轨道加上 M 的 s 轨道与配

体的 $p(\sigma)$ 态发生杂化, 形成两个 a'_1 成键态和 a'_1^* 反键态, 能级较低的 a'_1 成键态主要是由 $p(\sigma)$ 主导的, 而能级较高的 a'_1 成键态由 d_{z^2} 占据主导。 $e'(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 轨道与 $p(\sigma)$ 态重叠, 分布在费米能级附近, 最高占据轨道和最低空轨道都是由 $e'(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 轨道主导, 该轨道最终决定了材料的性能。对于中心原子的 $A''_2(p_z)$ 轨道与配体中的 s 轨道参与成键, 但由于能级相差太大, 故分子轨道能级图绘制中将此连线忽略。

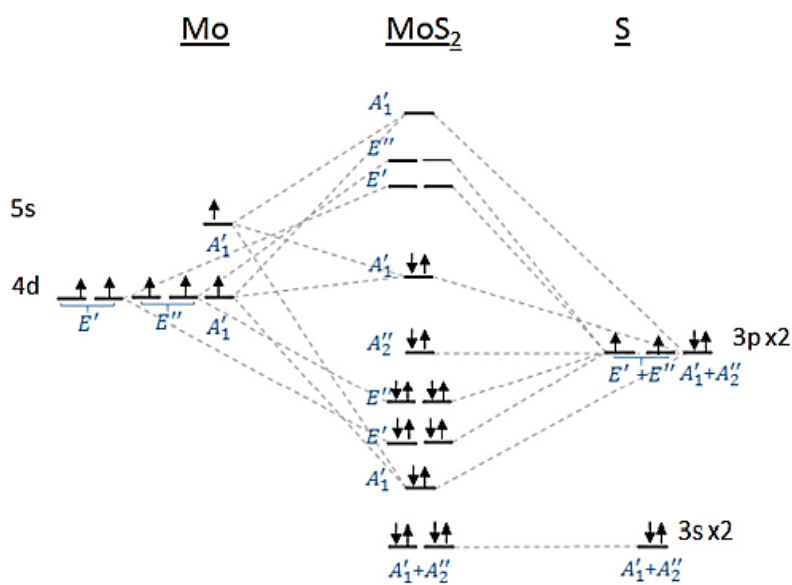


图 S1 典型 ML_6 三棱柱配位场的 σ 键重叠能带结构图^[4]

Figure S1 σ -bonding overlapping band structure diagram of a typical ML_6 triangular prism field

还需要强调的是, 对于分子轨道具体的杂化方式, 除了某些只具有单一的杂化方式外, 一般都需要从能量的角度来考虑其具体的杂化方式。目前基于第一性原理电子结构计算构建的 Wannier 函数越来越多地用于计算周期性晶体内的类原子轨道及相应的能级分裂。通过构造 Wannier 函数形成了一个正交轨道集, 其中不仅包含晶体势的所有影响, 还提供了一个完整的基组来表示系统的本征态。此外, Wannier 函数通常构建为类似于具有特定轨道特征 (例如 s 、 p 、 d 等) 的原子轨道, 从而允许对紧束缚模型内的电子结构进行直观判断。因此, 该模型可用于计算系统的真实激发能, 从而判断分子轨道能量的高低。由此可见, 结合分子轨道理论基础与第一性原理计算获得的分子轨道能级图像将为理解碱金属/高价金属离子电池电极材料中局域电子结构特性提供了一套完整且独特的视角。

ML_n 型分子 π 成键分子轨道

除上述 ML_n 型分子中可能形成的 σ 键之外, 在碱金属离子/高价金属离子电池电极材料

中通常还会观察到 π 键的存在, 并且其可能对于离子嵌入电化学过程存在关键作用。例如, 在目前较为热门的富锂过渡金属氧化物研究领域当中, π 成键分子轨道对氧离子的氧化还原活性产生了主导性影响。尽管 π 成键分子轨道处理的基本原理和 σ 成键是一样的, 这里我们仍有必要对 π 成键的详细情况进行推导。

下面先以最简单的四面体(ML_4)为例, 为了确定 π 键的形成特性, 必须首先确定配体L原子上一组完整的 π 成键轨道所构成的群表示。配体L原子上的 p 轨道都垂直于 $M-L$ 的 σ 键, 且每个向量围绕其自身 z 轴的取向是这样选取的: y 向量都平行于配位体总体坐标系的 xy 平面。以这组向量为基, 我们得到如下特征标表 S10。

表 S10 四面体形成 π 键的特征标表

Table S10 Characteristic table of tetrahedron forming π bond					
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{四面体}$	8	-1	0	0	0

(C_3 下的特征标-1 来自描述绕 z 轴的 C_3 操作涉及 x 和 y 混合的矩阵)

参考四面体点群 T_d 的特征标表 S5, 说明上表可以按照下列方式约化: $\Gamma_{四面体} = E + T_1 + T_2$ 。从上述的分析结合上述 σ 成键方式, 可以得到两个结论: 首先体系内不可能形成一组完全的 π 键, 这是因为中心原子 M 上并不存在 T_1 对称性的轨道。另外 σ 成键并非完全与 π 成键无关, 因为两种成键方式都要求 T_2 对称性的分子轨道, 并且存在两组 T_2 型原子轨道, 所以极有可能同时存在 T_2 对称性的 σ 和 π 分子轨道。当然更多的情况下是 p 和 d 轨道对二者皆有贡献。

八面体 ML_6 : 与上述四面体的处理方法一样, z 轴与 $M-L$ 的 σ 键取向相同, 并垂直于 xy 平面。可以得到如下特征标表 S11。

表 S11 八面体形成 π 键的特征标表

Table S11 Characteristic table of octahedron forming π bond										
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{八面体}$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

参考八面体点群 O_h 的特征标表 S7, 利用约化公式进行约化, 其结果为

$$\Gamma_{八面体} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

对于中心原子的 s 、 p 、 d 轨道中, 没有能与 T_{1g} 和 T_{2u} 相匹配的原子轨道, 并且 T_{1u} 已用于形成

σ 键, 因此只能采用对称性 $T_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ 轨道用于形成 π 键。考虑到中心原子没有和 T_{1g} 、 T_{2u} 型配体群轨道对称性相匹配的原子轨道, 因此在分子中 T_{1g} 和 T_{2u} 轨道通常看作是非成键态轨道。

S3: 配位能的处理

需要注意的是, 并非所有系统都具有配位能。例如, 在常见的八面体系统中, 只有当我们考虑具有多个 d 电子的配合物时, 才会出现配位能。在强场中 $\Delta_0 > P$, 因此第四个电子被强行填充在 t_{2g} 轨道中配对, 电子排布为 $t_{2g}^4 e_g^0$; 弱场中 $\Delta_0 < P$, 第四个电子占据 e_g 轨道, 电子排布为 $t_{2g}^3 e_g^1$ 。对于 d 电子数为 4~7 的电子构型, 都存在配位能, 具体排列如表 S12 所示。对于 δ 和 σ , J-T 效应、自旋轨道排布等都会影响其数值大小, 本工作对其不做探讨。

表 S12 八面体化合物的晶体场稳定化能(CFSE)

Table S12 Crystal field stabilization energies (CFSE) of octahedral compounds						
d电子数	弱场电子排布		强场电子排布		CFSE	
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g	弱场/ Dq	强场
1	\uparrow	—	\uparrow	—	-4	-4Dq
2	$\uparrow\uparrow$	—	$\uparrow\uparrow$	—	-8	-8Dq
3	$\uparrow\uparrow\uparrow$	—	$\uparrow\uparrow\uparrow$	—	-12	-12Dq
4	$\uparrow\uparrow\uparrow$	\uparrow	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	—	-6	-16Dq+P
5	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	—	0	-20Dq+2P
6	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	—	-4	-24Dq+2P
7	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	\uparrow	-8	-18Dq+P
8	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	-12	-12Dq
9	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	-6	-6Dq
10	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	0	0

表示单位为晶体场分裂参数 Dq 。

参考文献

- [1] DELANGE P, BIERMANN S, MIYAKE T, et al. Crystal-field splittings in rare-earth-based hard magnets: Anab initio approach[J]. Physical Review B, 2017, 96(15): 155132.
- [2] KRISHNAMURTHY R, SCHAAP W B. Computing ligand field potentials and relative energies of d orbitals: Theory[J]. Journal of Chemical Education, 1970, 47(6): 433.
- [3] Born M. The Dynamical Theory of Crystal Lattices[J]. American Journal of Physics, 1955, 23(7).
- [4] PIKE N A, VAN TROEYE B, DEWANDRE A, et al. Origin of the counterintuitive dynamic charge in the transition metal dichalcogenides[J]. Physical Review B, 2017, 95(20): doi: 10.1103/PhysRevB.95.201106.