



基础化学(I)

Fundamentals in Chemistry (I)

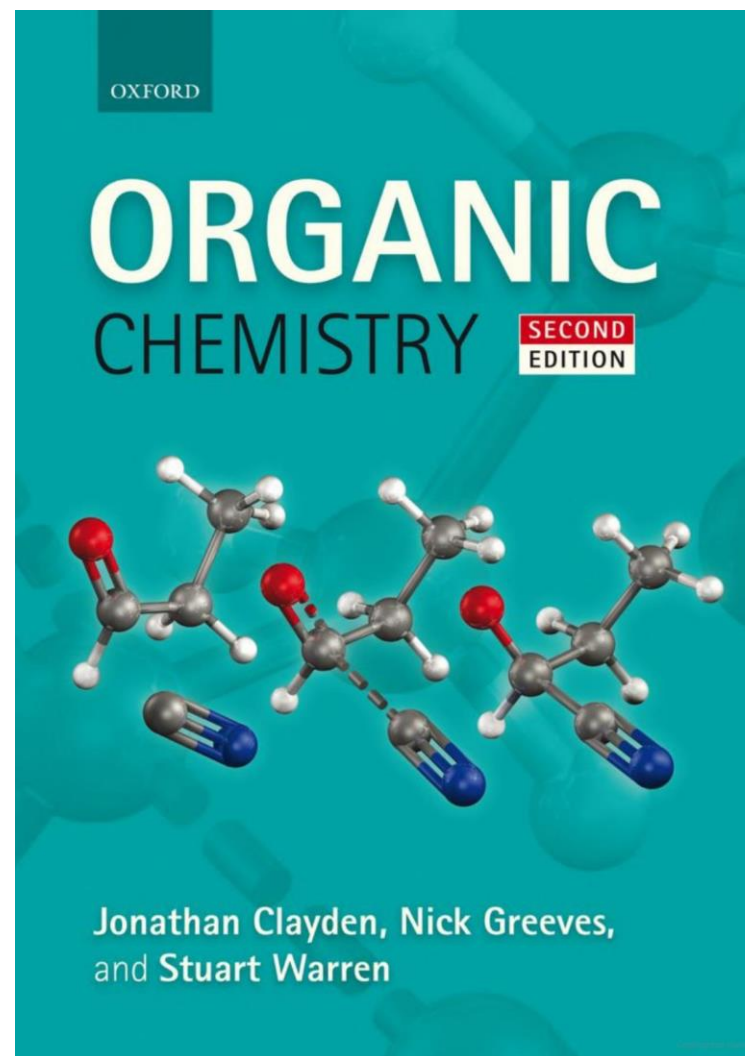
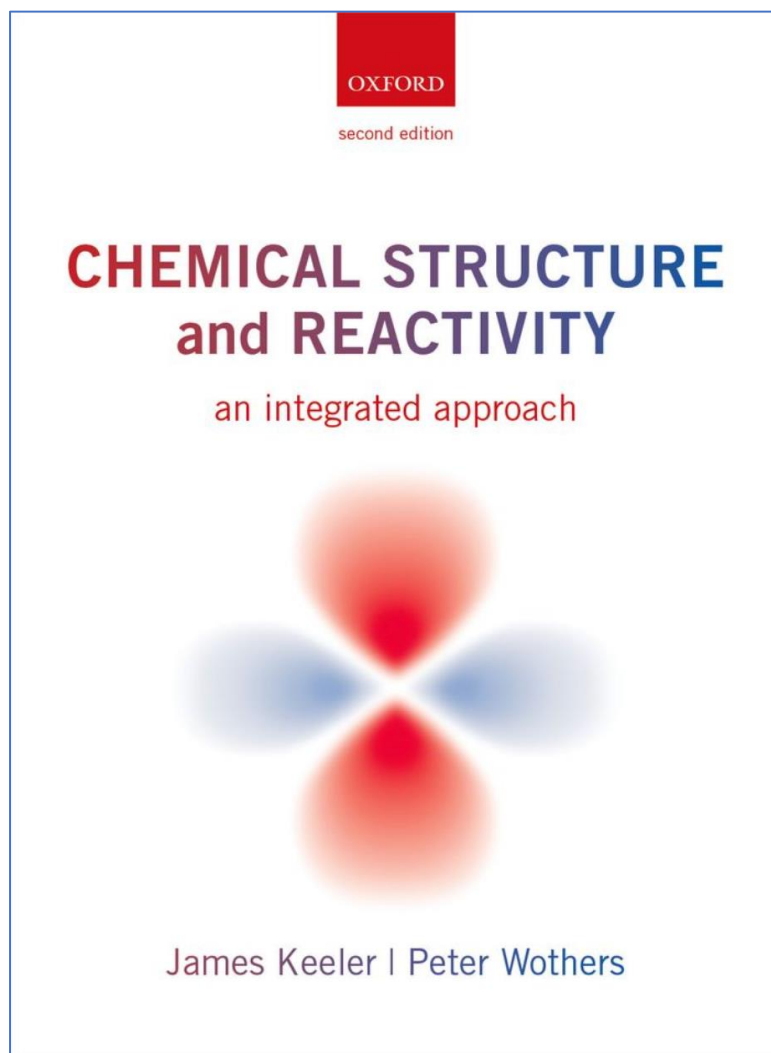
I	原子分子电子结构与反应性	吕鑫	~3.5周
II	分子结构的测量与表征	苏纪豪	~3.5周
III	(有机)化学反应的结构机理	林泓域、张延东、陆钊洪	~7.0周

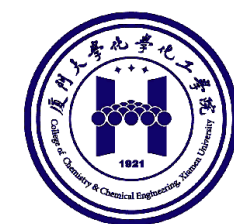
- 本学期共计**14周**课程，每周**2次**口授课+**1**次tutorial & supervision.
- 课程成绩：期中/末考试、作业、小测等



基础化学(I)

Fundamentals in Chemistry (I)





分子形状与结构

(The Shape and Structure of Molecule)

Part I--原子、分子电子结构与化学反应

(The Electronic Structures of Atoms and Molecules, and Chemical Reactions)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Office: 曾成奎楼B301

Email: xinlu@xmu.edu.cn

<http://pcoss.xmu.edu.cn/xlv/index.html>

<http://pcoss.xmu.edu.cn/xlv/courses/fchem1/index.html>



Contents

- 第一章 原子结构 (The Electronic Structure of Atoms) ~ **2** 次课
- 第二章 分子结构 (The Electronic Structure of Molecules) ~ **3** 次课
- 第三章 化学反应 (Chemical Reactions) ~ **2** 次课

Chem. Struct. & React.: An Int. Appr., JK&PW, Oxford



引言



◆ 任何物种(原子、分子或离子)的化学反应性都归因于其电子结构。

i) 惰性气体原子 **He**、**Ne**、**Ar**、**Kr**、**Xe**、**Rn** 满壳层--价层电子组态 ns^2np^6

ii) **F**原子 ($2s^22p^5$) 仅比Ne少一个电子，但反应性极强，可与几乎所有元素形成化合物！

例如：**XeF_x**($x=2,4,6$)、**KrF₂**，**HArF^[1]**..... (哪些元素暂时例外?)

iii) **F⁻** 离子 与惰性元素**Ne**等电子，反应性比原子弱得多！

◆ 本部分课程目标：让同学们告别路易斯结构（简单电子对键概念），建立基于量子力学的原子、分子电子结构理论图像，预测分子几何结构、形状及其化学反应行为，为进一步理解分子的光谱特征及其变化规律打下基础。

[1] M. Räsänen et al, *Nature*, 2000, 406,874-876. (observed by IR in solid Ar matrix at 7.5 K!);

[2] X. Kang et al, *Org Lett.* 2021, 23, 19, 7477; I.M. Novitskiy et al, *J. Org. Chem.* 2022,87,8589.



原子与分子的电子结构与化学反应

(The Electronic Structures of Atoms and Molecules, and Chemical Reactions)

第一章 原子结构

(Chapter 1 The Electronic Structures of Atoms)

第一讲 (I-a-1)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn



第一章 原子结构



◆ 原子核 + 核外电子云

- 电子云仅仅是描述运动电子在空间各处出现的概(几)率分布的一种形象化比喻！
- 中学课本/老师误用“原子轨道**电子云重叠**”来描述成键！！

例如：B站“P老师化学课”

<https://www.bilibili.com/video/BV12E411L7R8/>

◆ 原子核：核电荷数确定了元素类型(及化学性质?)

◆ 核外电子(运动)：分立能级的原子轨道(能量量子化)、

轨道波函数的不同形状(空间量子化)；价层轨道及其电子参与成键和化学反应！

◆ 测量原子中电子的能量分布：原子光谱、光电子能谱(也适于分子与固体材料)

二、 σ 键和 π 键

1. 根据电子云的重叠形式对共价键进行分类

共价键 $\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{键} \rightarrow \text{成键时, 原子轨道以“头碰头”} \\ \text{方式重叠形成共价键} \\ \pi \text{键} \rightarrow \text{成键时, 原子轨道以“肩并肩”} \\ \text{方式重叠形成共价键} \end{array} \right.$

2. σ 键

| S-S σ 键

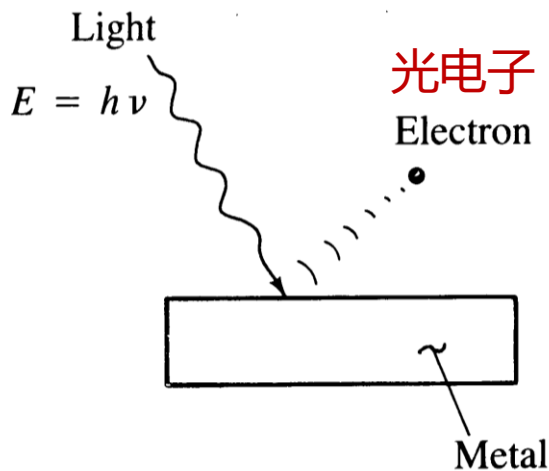
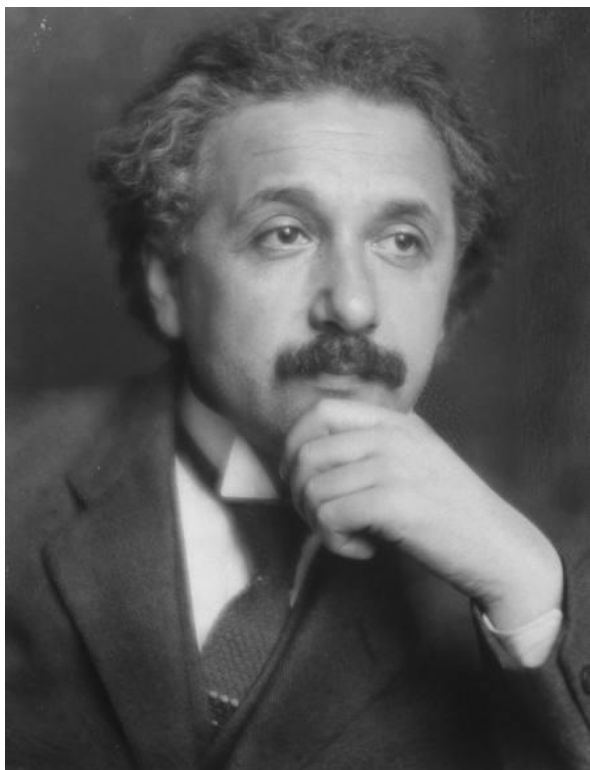


光电效应与光子理论

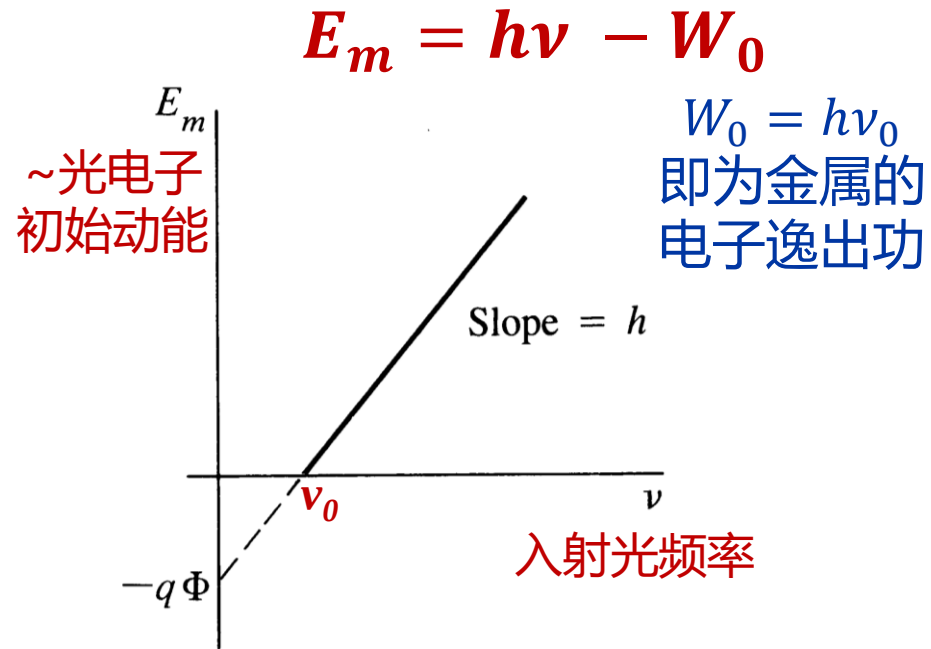
爱因斯坦 *Albert Einstein*

1921 诺贝尔物理奖—理论物理、揭示了光电效应中的物理规律 (*Awarded in 1922*)

- 1905 光子理论，借用普朗克的能量量子概念提出了光子概念及其能量表达式



(a)



(b)

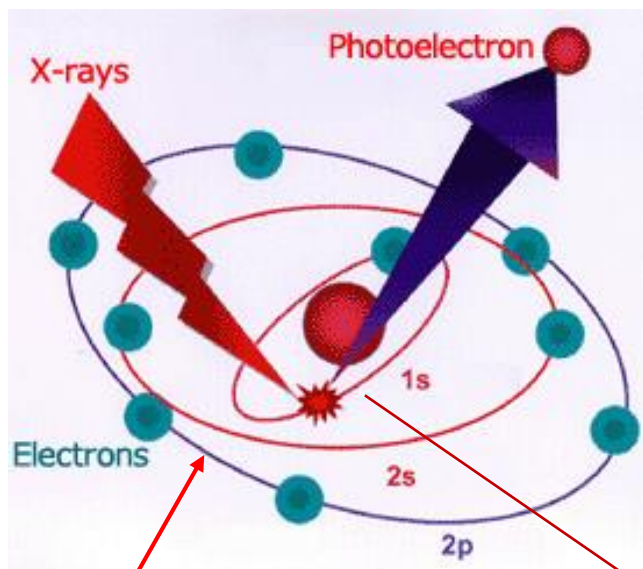
* 既是量子力学的重要基石，也是现代光谱科学与技术的重要基石！



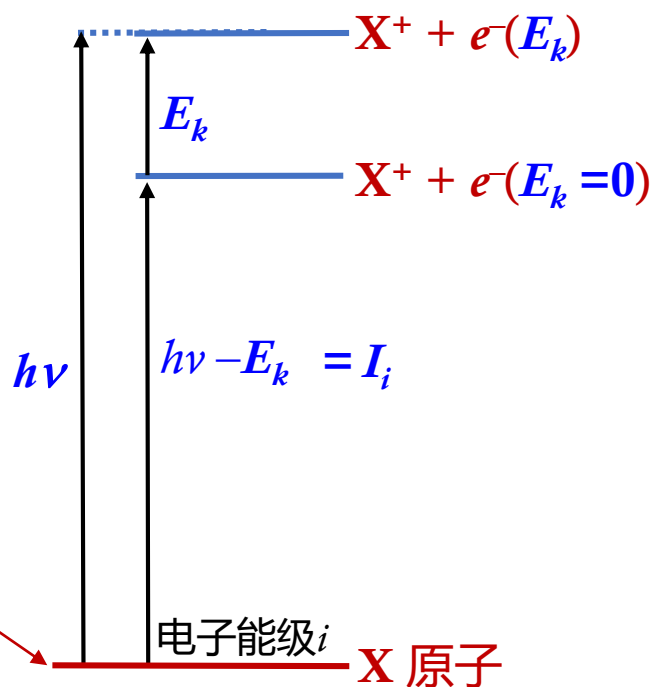
1.1 原子中电子能级、电离能与光电子能谱

光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES) 能给出原子(分子及其凝聚态)中电子的能量信息:

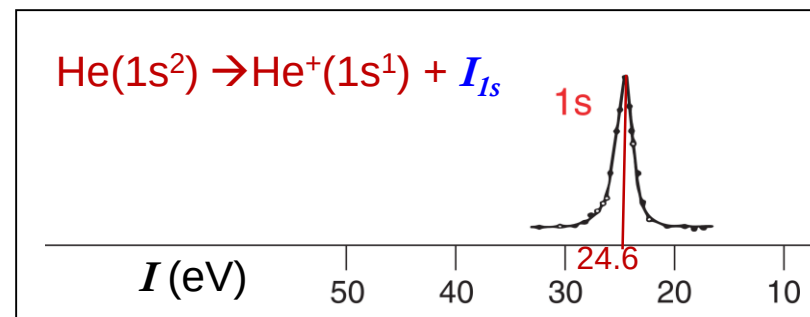
- ◆用合适能量的光(x 射线 $\sim 10^2$ - 10^4 eV或紫外光 ~ 3.3 - 10^2 eV)照射样品, 使电子摆脱核束缚电离出来;
- ◆通过分析发射电子(亦称光电子) 的动能(E_k)可获得其在原子中的能量信息。



注: 这些环线并非电子运动轨迹/道, 仅仅意指电子能级相对高低!



电离能(ionization energy, IE) 或电子束缚能(electron binding energy, BE): 把原子中某能级电子电离到真空所需的最低能量。



Q: 原子中电子的能级越低, 电离能越大



He、Ne、Ar原子光电电子能谱



He

1s

He(1s²)

I (eV)

50 40 30 20 10

Q: 需要哪类光来测得该电离峰?

Ne

束缚能高

1s

Tens of eV

Ne(1s²2s²2p⁶) $I_{2s}:I_{2p} \sim 1:3$

价层和内层间能差 大

I (eV)

880 870 860

50 40 30 20 10

Ar

1s

3200 eV

2s

hundreds of eV

2p

tens of eV

Ar

1s²

2s²

2p⁶

3s²

3p⁶

能差小

能差大

- np⁶电子束缚能最低且大致相近
- 同周期自上而下的I变小



1.2 轨道(orbital) 与量子数(quantum number)

1.2.1 电子能级与轨道(orbital)

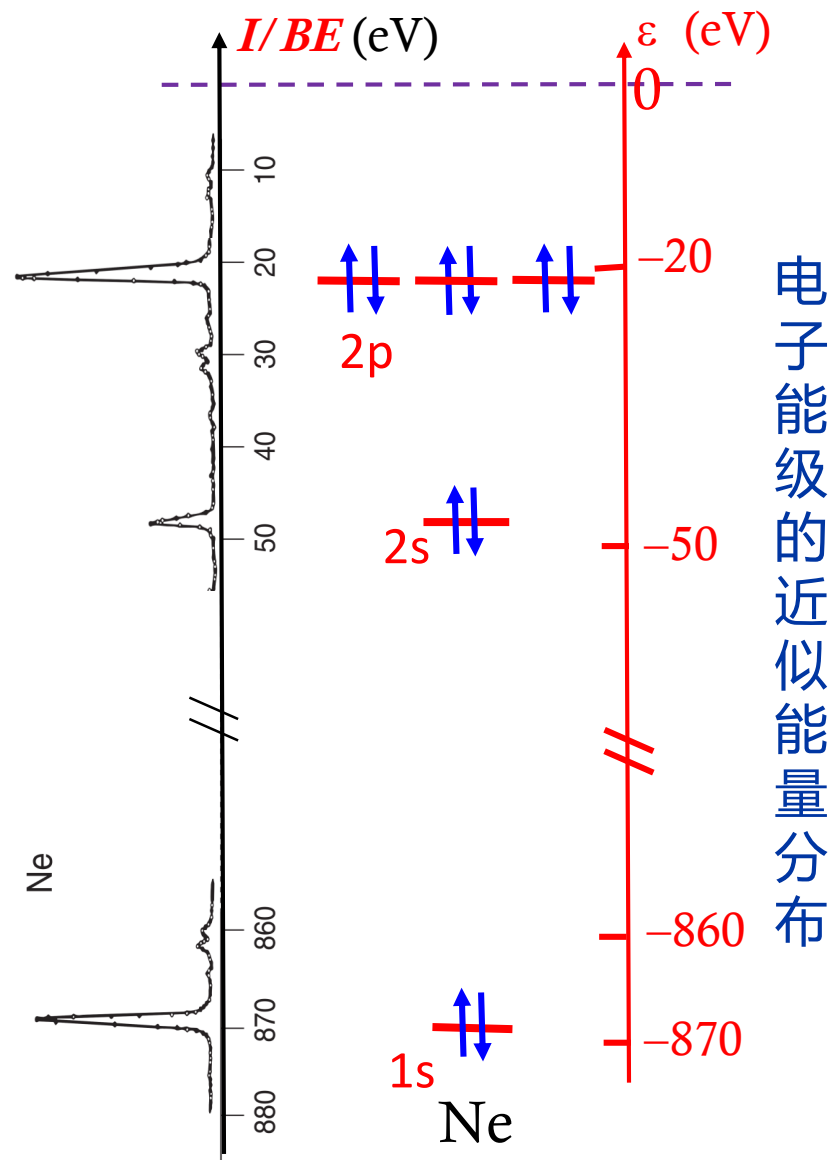
◆ PES显示，多电子原子中**电子束缚能不同**，分属**不同能级 (能量为负值!)**。

◆ 多电子原子中**电子分别占据不同能量的轨道**：

- 一个原子只有一个1s轨道；
- 类似的，2s轨道也只有一个；
- 2p轨道有三个，能量相同；**能量相同**的轨道谓之**简并** (degenerate)轨道； 这里 2p轨道能级的简并度为3。
- 有五个能量相同(简并)的3d原子轨道(此处未呈现)；
- 一个原子轨道最多可以容纳两个电子。

能级的简并度(g) = 能级的简并轨道总数

◆ 量子力学中使用量子数来定义和区分各原子轨道！





1.2.2 量子数(Quantum number)

• 如何区分&定义原子轨道?

	量子数	取值范围	物理意义
• 所在壳(能)层	主量子数 n	$1, 2, 3, \dots$	主能级 (n 越大, ϵ 越高)
• 所属亚层(轨道类型): $s, p, d, f, \dots$	角动量量子数 l ($0 \leq l \leq n-1$)	$0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$ $\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$ $s, p, d, f, g, \dots$	亚层, 定义了轨道角动量大小 及轨道类型
• 亚层中哪个AO?	磁量子数 m_l ($-l \leq m_l \leq l$)	$0, \pm 1, \dots, \pm l$	轨道角动量方向(轨道的空间取向)

➤ 每个原子轨道都由一组量子数(n, l, m_l)定义!

- n – 电子运动的能量量子化!
- l, m_l – 电子运动的空间量子化!

- Q1: 单个亚层(l)的原子轨道数为 ? .
- Q2: 单个主量子层(n)的原子轨道数为 ? .



各量子数的可及取值

◆每个 AO都由一组量子数(n, l, m_l)定义!



能层	主量子数 n	l ($0 \leq l \leq n-1$)	m_l ($-l \leq m_l \leq l$)	原子轨道 (AO)
----	-------------	--------------------------------	-----------------------------------	--------------

◆ 单个亚层(l)的原子轨道数为 $2l+1$.

◆ 单个主量子层(n)的原子轨道数为 n^2 .

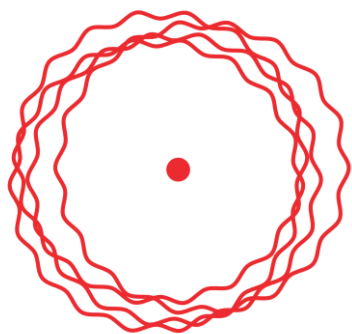
$$N(\text{AO})_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

E	N	4	3 2 1 0	?
	M	3	2	5个3d ($3,2,0$)、($3,2,1$)、($3,2,-1$)、($3,2,2$)、($3,2,-2$)
			1	3个3p ($3,1,0$)、($3,1,1$)、($3,1,-1$)
			0	3s ($3,0,0$)
	L	2	1	3个2p ($2,1,0$)、($2,1,1$)、($2,1,-1$)
			0	2s ($2,0,0$)
	K	1	0	1s ($1,0,0$)



1.2.3 电子运动角动量：轨道角动量和自旋角动量

◆ 电子在某个原子轨道中(空间)**运动**具有的角动量，称为**轨道角动量**(矢量)；

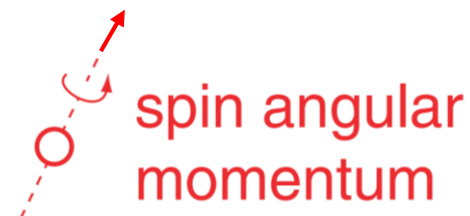


轨道
角动量

- 轨道角动量量子数 **l** : $s (l=0) < p (l=1) < d (l=2) < f (l=3) < g (l=4)$
- 轨道角动量大小 $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 约化普朗克常数)
- 轨道角动量方向与磁量子数 **m_l** ($-l \leq m_l \leq l$) 相关
(m_l 定义了轨道角动量在 **z** 轴或磁场方向分量)

◆ 电子还因**自旋**而具有**内禀的自旋角动量** (spin angular momentum):

- 电子自旋是现代量子力学中最难理解和最难想象的概念！
- **其大小**由自旋量子数 **s** 来定义，单个电子 $s = 1/2$
- **其方向**由**自旋磁量子数** m_s 定义，与自旋角动量在 **z** 轴(或磁场方向)的分量相关，依惯例有 $m_s = +1/2$ ($\uparrow$) 和 $m_s = -1/2$ ($\downarrow$)。



(便于理解的假想经典图像；
但是电子自旋是电子的内禀
运动，并非如图所示的围绕
质心自转!)

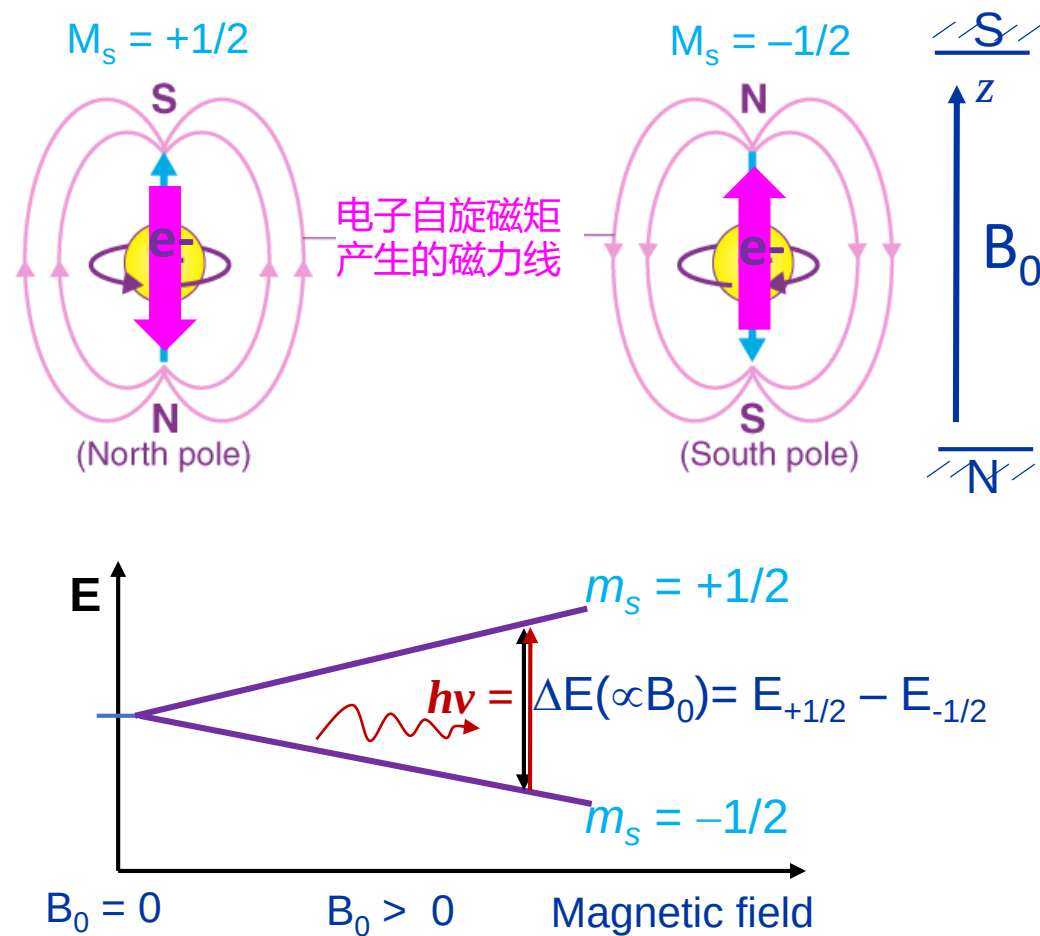


1.2.3 电子运动角动量：轨道角动量和自旋角动量

◆ 电子自旋产生磁(偶极)矩 (magnetic moment):

- 电子自旋磁矩方向与电子自旋角动量方向相反！无外场时，两种自旋态能量简并！
- 有外加磁场时，电子自旋磁矩与外磁场相互作用，不同自旋磁矩方向的电子发生能量分裂，自旋磁矩与外磁场方向平行的电子($m_s = -1/2$)能量更低！
- 因此，未成对电子受外磁场作用，具顺磁性 (paramagnetic); 光激发下可发生电子自旋态的共振跃迁，即得电子自旋共振(ESR)谱！
- 自旋配对电子的磁矩互相抵消，不产生ESR信号！
— 抗磁性 (diamagnetic) ！

◆ 原子或分子中的未成对电子会显著影响其磁性质！ e.g, O_2 , 过渡金属配位化合物等





◆与电子自旋相似的是核自旋 (核磁共振谱**NMR**见Part II);

- 氢原子(^1H):

核自旋角动量的大小由核自旋量子数 I (单个质子 $I=1/2$) 定义,

方向有 $m_I = +1/2$ ($\uparrow$) 和 $m_I = -1/2$ ($\downarrow$);

核自旋同样产生磁偶极矩(与自旋角动量同向)!

- 氘原子(^2H):

核自旋量子数 $I = 1$, 其 $m_I = +1, 0, -1$ 三个可及取值。

- 核电荷数和质量数均为偶数的核 $I = 0$.



1.2.4 小结

- 准确描述原子中一个电子的状态(量子态)需要四个量子数:

n (主量子数-----说明能量相对高低)

l (角动量量子数-----说明轨道角动量大小)

m_l (磁量子数-----说明轨道角动量方向)

m_s (自旋磁量子数-----说明电子自旋角动量方向)

告诉我们电子(运动)所在轨道

告诉我们电子自旋状态

- 泡利不相容原理: 原子中任一电子的量子态必然与其它电子不同!

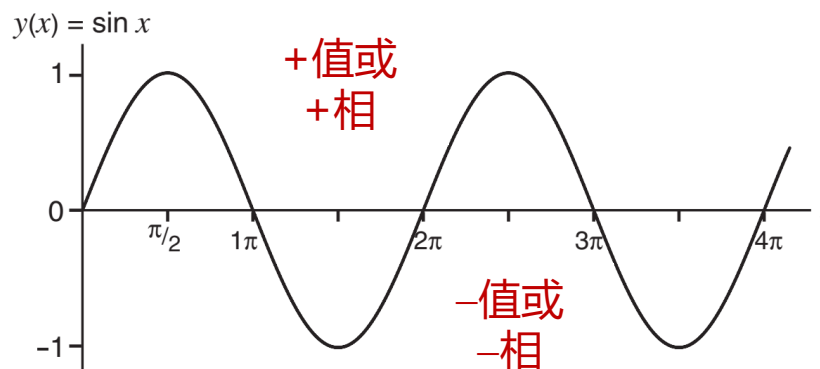
(Any electron in an atom has a *unique set* of four quantum numbers)

or 两个电子填充在同一原子轨道时自旋方向必须相反!



1.3 原子轨道与波函数

➤许多自然与社会现象都可以用数学函数来描述，如钟摆或全球人口变化；



描述水面波纹的正弦函数

- 量子力学提供了迄今为止对原子和分子电子结构最佳解释；
- 量子力学使用函数描述原子(及分子)中电子的运动，即所谓的**波函数 ψ** ；
 - 它是坐标变量的函数， **$\psi(x,y,z)$**
 - 电子运动性质取决于其所处的原子轨道，因此，可用描述原子轨道的三个量子数来进一步定义其波函数： **$\psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$**

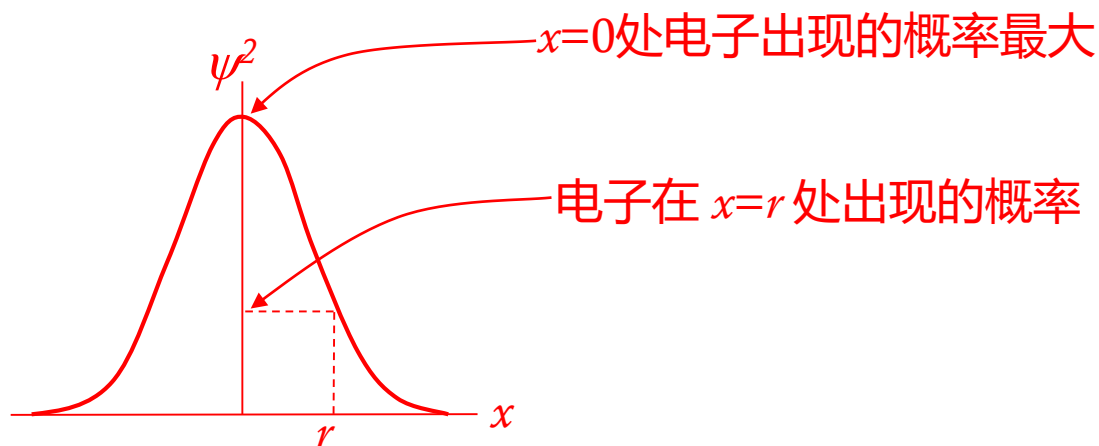


波函数物理意义的波恩诠释

➤ 电子(轨道)波函数 ψ : ψ^2 为电子的概率密度分布函数

ψ^2 定义了电子在空间各处出现的概率大小。

例：一维波函数 $\psi(x)$



注：因电子波函数可为复数形式，
因此，更准确的几率密度分布函数表示应该为 $|\psi|^2$

➤ 电子的运动并非像波那样向空间扩散，但是其在空间出现的概率像波！



Max Born(1882-1970)

1954年诺贝尔物理奖得主，
一大批诺奖得主的老师



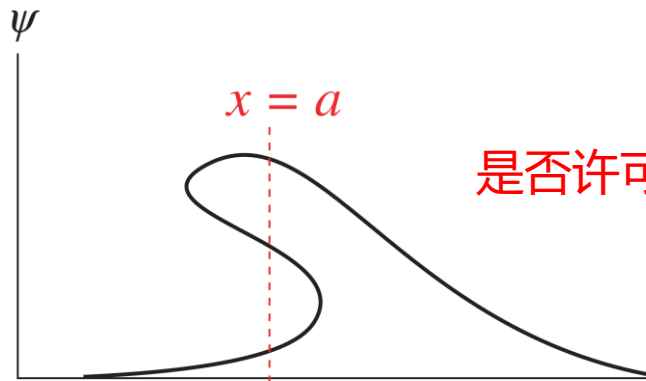


波函数的性质



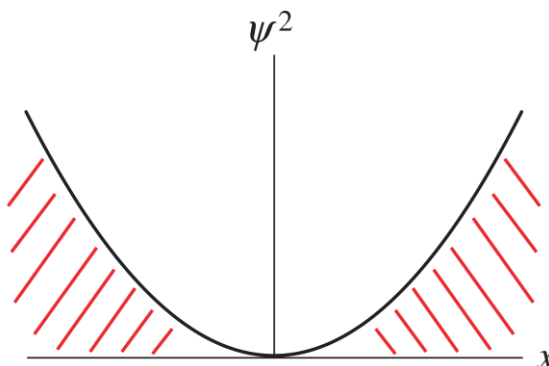
➤ 波函数 ψ 的性质（限制条件）：

- 单值性
- 非发散（平方可积）

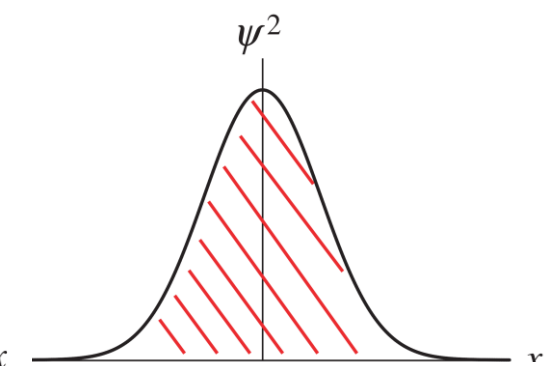


是否许可？

$x=a$ 处有三个可及取值，不允许！



阴影面积无限，不好！—几率，必须有限！ X



阴影面积—电子在可及空间内出现的总几率—由积分得到：

$$\text{i. e., } \int \psi^2 d\tau = \infty$$

$$\text{i. e., } \int \psi^2 d\tau = A$$

$$= 1 \quad (\text{电子必然在该空间内})$$

- 归一性：某个电子的波函数 ψ 的平方 ψ^2 为其几率密度分布函数，满足：

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

则称波函数 ψ 为归一化波函数！

- 每个电子波函数都有对应的能量，可以由薛定谔方程来计算其能量。



1.3.1 薛定谔方程 (The Schrödinger Equation)

➤ 理解一个量子力学体系的第一步 -- 建立体系的薛定谔方程!

➤ 薛定谔方程(通式): $\hat{H}\psi = E\psi$

算符(operator): 把一个函数转换为另一个函数, e.g., $\frac{d\sin x}{dx} = \cos x$

函数(function): 把一个数值转换为另一个数值, e.g., $y=f(x)$

哈密顿算符 (体系的总能量算符) $\hat{H}$

波函数 ψ

波函数对应的能量(常数) E

➤ “解”薛定谔方程: 找到合适的函数 ψ , 且有对应常数 E , E 为与波函数 ψ 相关联的能量。

➤ 薛定谔方程解的特点: 非单一解 (且待二年级《化学理论I》分解!)

➤ 能量 E 包含动能(T)和势能(V), 哈密顿算符 $\hat{H}$ 因此也包含 $\hat{T}$ 和 $\hat{V}$ 。

H原子,
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

拉普拉斯算符:
$$\nabla^2 \text{ (pronounced 'del-squared')} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

电子的动能算符 $\hat{T}$

电子的势能算符 $\hat{V}$



1.3.2 氢原子薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2 \psi}{4\pi\epsilon_0 r} = E\psi$$

$\hbar$ = 约化普朗克常数, $\hbar/(2\pi)$

m_e = 电子质量 & e = 单位电量

ϵ_0 = 真空介电常数

r = 电子-核间距 = $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

➤ 可精确求解, 得到一系列由三个量子数(n, l, m_l)来定义的解:

$\psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$ 即为氢原子 (或类氢离子) 的原子轨道波函数!

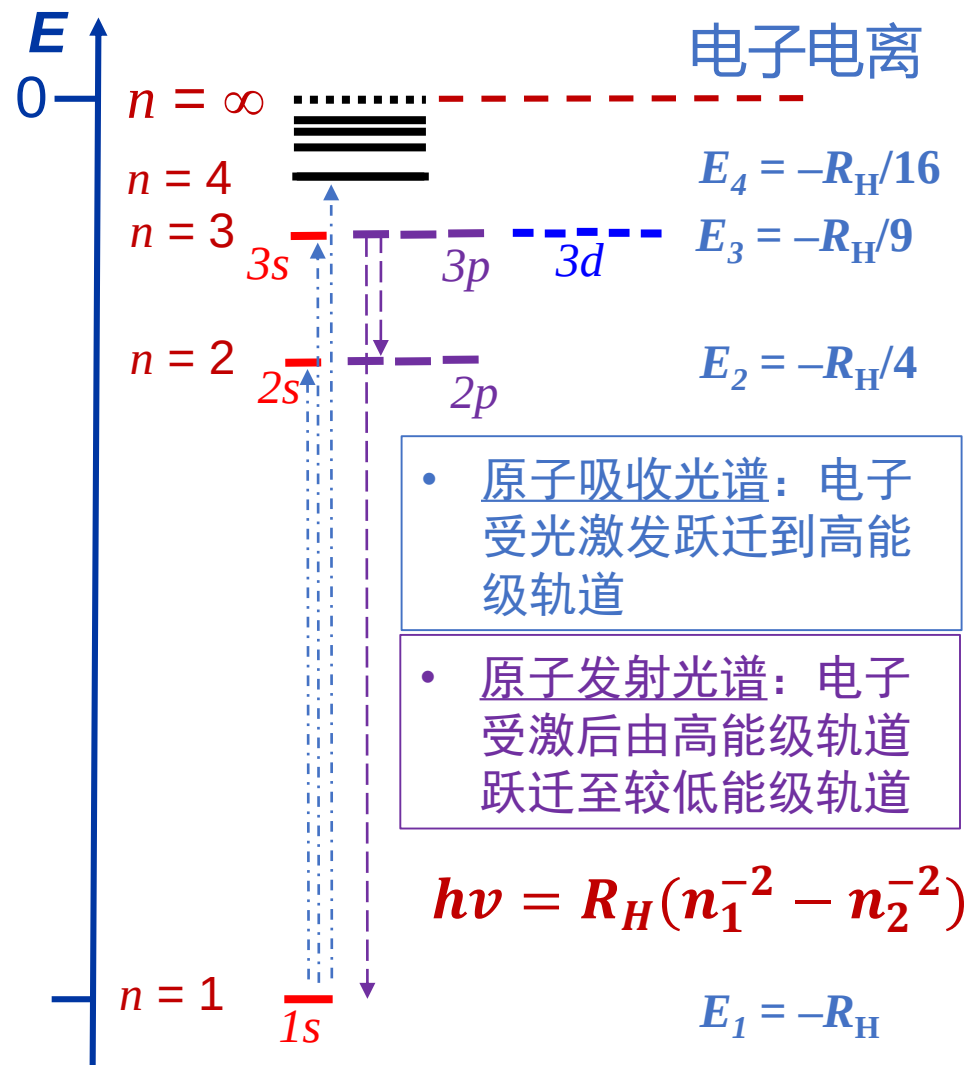
(量子数以及各量子数间的关联要求与取值范围由此得来! 核电荷为 Z 的类氢离子亦有相似解)

➤ 波函数 $\psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$ 对应的能量 E_n : $E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2}$
核电荷数 (H: $Z=1$)
主量子数

$$R_H = m_e e^4 / (8\epsilon_0^2 h^2) \sim \text{里德堡(Rydberg)常数} \\ = 13.61 \text{ eV} = 109677 \text{ cm}^{-1}$$



1.3.3 H原子轨道能级分布与原子光谱



$$E_n = -R_H \times \frac{Z^2}{n^2} \quad \psi_{n,l,m_l}(x, y, z), \quad Z(\text{H})=1$$

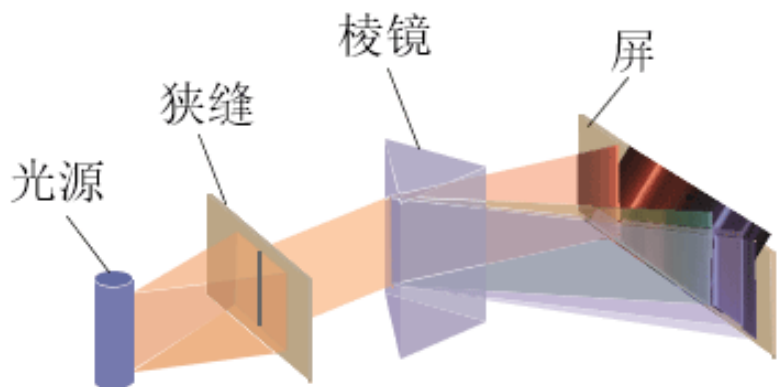
◆氢原子(或类氢离子)原子轨道能量仅与主量子数相关,换言之,核外电子的能级与主量子数对应!

- 各能级能量为负值 (物理意义?)
- 主量子数越大, 能级能量越高, 最终趋近于零!
- **基态**: 电子处于主量子数 $n=1$ 的原子轨道时, 体系能量最低, 故谓之**基态**, 基态能量为 E_1
- **能级简并度** g : 主量子数 $n(\geq 1)$ 能级的简并原子轨道总数为 $\sum_{l=1}^{n-1} (2l+1) = n^2$ 。若不考虑电子自旋, 能级的简并度 g 即为 n^2 ; 若虑及电子自旋, 则 $g=2n^2$ 。

拓展阅读: 追求对**氢原子光谱**的准确理论解释是现代量子力学在上世纪前期飞速发展的引擎之一! 请自行查阅早期文献!



氢原子(发射)光谱的早期观测结果 (19世纪后期)



◆ 最早观测到四条谱线 (可见光!)

◆ Balmer经验公式 (瑞士, 1885)

$$\lambda = Bn^2 (n^2 - 4)^{-1} \quad B = 364.56 \text{ nm}$$

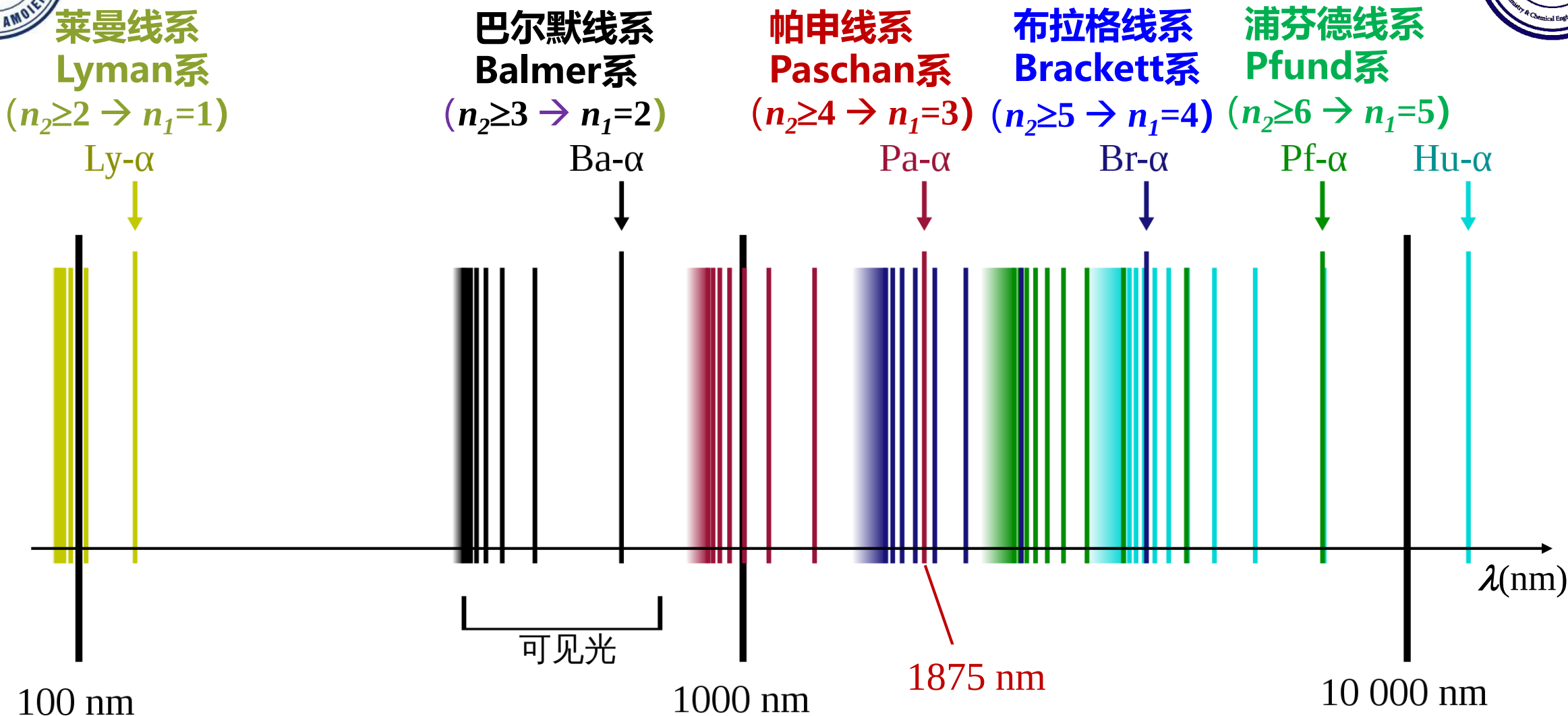
◆ Rydberg公式 (瑞典, 1889)

$$\lambda^{-1} = R(2^{-2} - n^{-2}) \quad R = 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$
$$n = 3, 4, 5, 6$$





氢原子的发射光谱(线系分布)



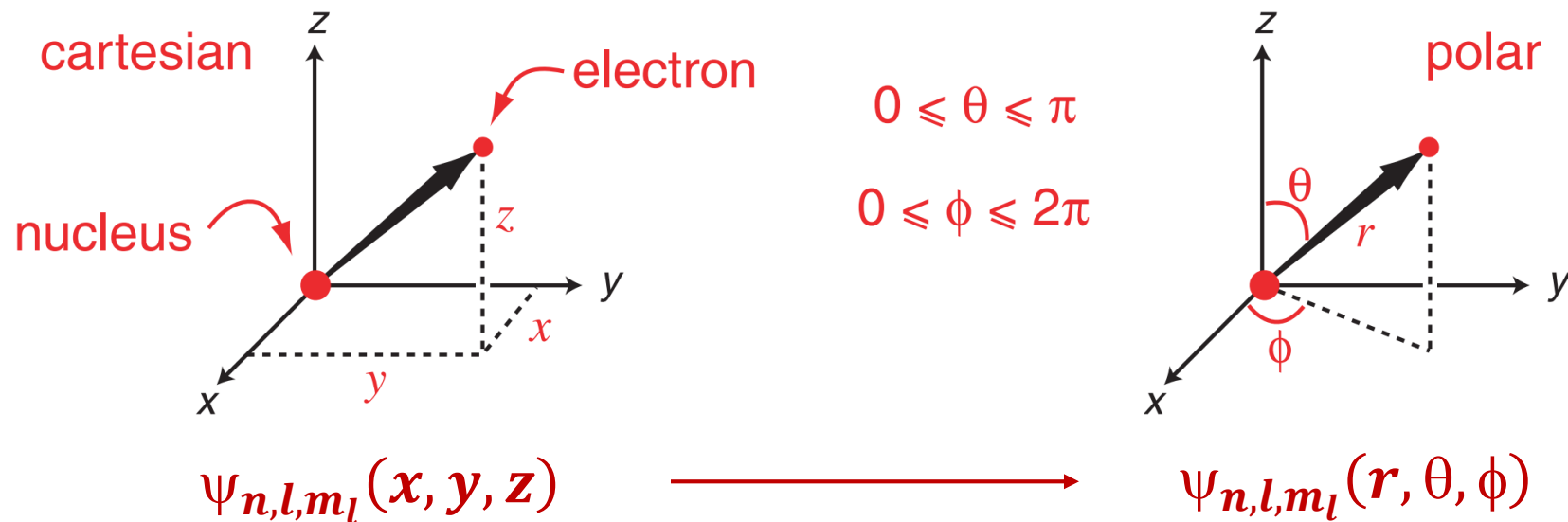
$$\tilde{\nu} = \tilde{R}_H (n_1^{-2} - n_2^{-2})$$

$$\tilde{R}_H = 109677 \text{ cm}^{-1} \text{ (里德堡常数)}$$



1.3.4 H原子轨道的各种表示

- 精确求解薛定谔方程得到的氢原子或类氢离子AO波函数，其数学形式相对复杂！
- 为便于解薛定谔方程及更容易理解波函数，一般采用球极坐标系：



- 氢原子轨道波函数因此可表示为两个独立函数（径向函数 **R** 和角度(球谐)函数 **Y** ）的乘积：

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

球谐函数(spherical harmonics)
也可表示为 $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$

接下来将了解1s-3d 等常见AOs的波函数特征！



若干H原子轨道函数 $(\rho = Zr/a_0)$ (无须记忆!)

玻尔半径

type

n=1

n=2

n=3

s

$$e^{-\rho}$$

$$(2 - \rho)e^{-\rho/2}$$

$$(27 - 18\rho + 2\rho^2)e^{-\rho/3}$$

与角度变量无关!

p_z

p_x

p_y

径向函数
 $R_{n,l}(r)$ 相同

$$\rho e^{-\rho/2} \cos\theta$$

$$\rho e^{-\rho/2} \sin\theta \cos\phi$$

$$\rho e^{-\rho/2} \sin\theta \sin\phi$$

相同
 $R_{n,l}(r)$

$$\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \cos\theta$$

$$\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin\theta \cos\phi$$

$$\rho(6 - \rho)e^{-\rho/3} \sin\theta \sin\phi$$

d_{z²}

d_{xz}

d_{yz}

d_{x²-y²}

d_{xy}

相同
 $R_{n,l}(r)$

$$\rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\rho^2 e^{-\rho/3} \sin 2\theta \cos\phi$$

$$\rho^2 e^{-\rho/3} \sin 2\theta \sin\phi$$

$$\rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \cos 2\phi$$

$$\rho^2 e^{-\rho/3} \sin^2\theta \sin 2\phi$$



作业

- 习题： 1-3
- 复习： pp. 35-38, pp. 43-45, PW&JK
- 预习： pp. 39-42, pp.46-77, PW&JK