



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)

第二章 分子电子结构 (Chapter 2 The Electronic Structures of Molecules)

第一讲 (II-m-1)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn

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

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



2. 分子电子结构

■ 已学过的(经验)规律与理论:

- 1) 八隅率
- 2) 路易斯结构 + (朴素) 价键理论
- 3) 价层电子对互斥理论 (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR)

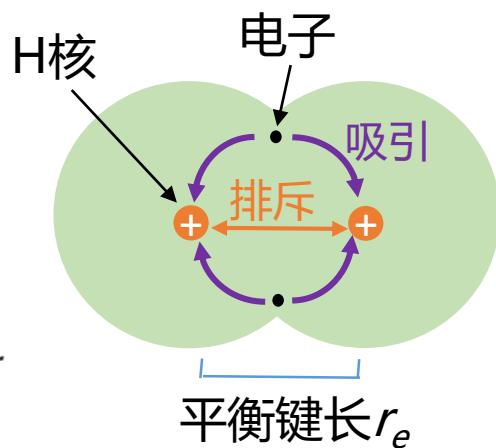
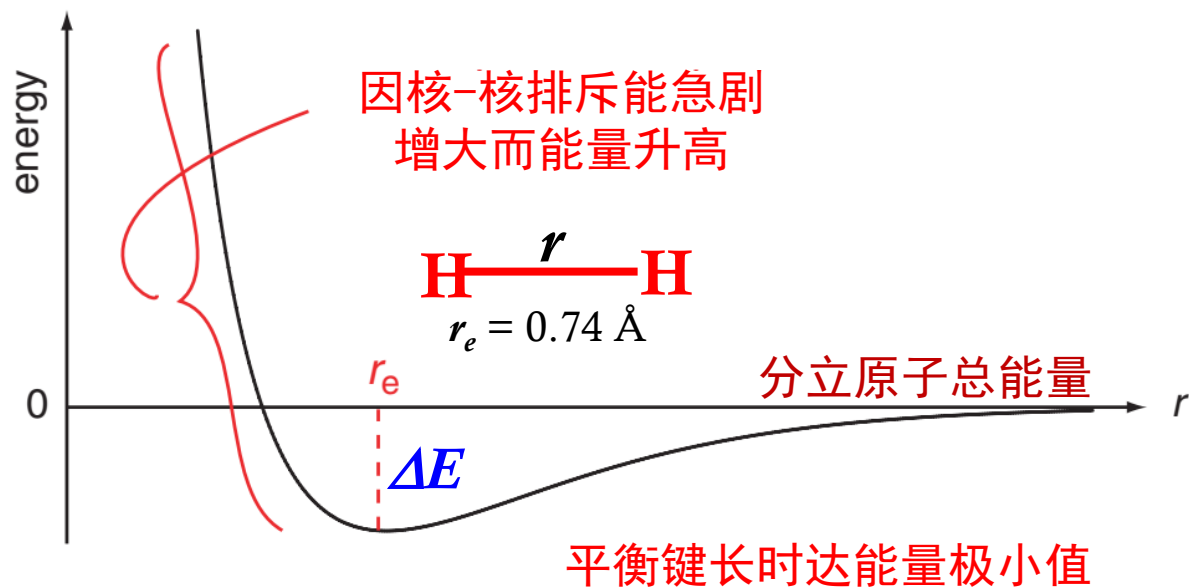
(Chemical structure and reactivity, pp3-14; 《结构化学基础》(第二版), 周公度等编, pp.220-222) -- 请课外阅读!

- 现代化学研究中所使用的各种仪器测量多基于量子力学原理!
- 有必要学习建基于量子力学的分子电子结构理论与研究方法!



2.1 同核双原子分子(homonuclear diatomics)

◆ 两个氢原子靠近到一定距离时就会成键，由此形成的 H_2 分子比两个分立氢原子的能量低。



- 分子中各原子核(N)与电子(e)无时无刻都在运动:
 $m_N \gg m_e \rightarrow v_e \gg v_N$
- 电子围绕原子核的共有化高速运动维持了分子骨架的(稳定)平衡结构
- 分子中原子核间的持续相对运动--分子振动

◆ 我们通过求解氢原子薛定谔方程获得描述电子运动的原子轨道波函数及相应能级；

◆ 类似地，我们将了解分子中电子运动行为及其能量，找到其波函数——“分子轨道”。



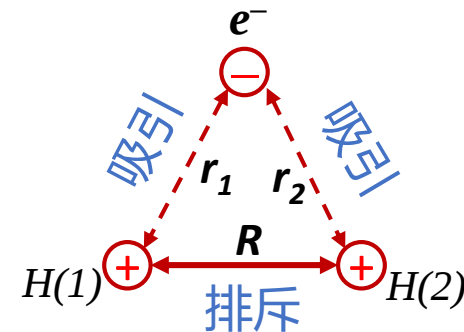
2.1.1 分子轨道 (molecular orbitals)

- ◆ 考虑最简单的分子 -- 单电子分子 H_2^+

假定核间距 R 不变, 可写出该分子薛定谔方程;

此所谓“分子轨道”

可以精确求解(过程繁琐), 得到一系列波函数和对应的能量!



- ◆ 对于多电子分子, 仍无法直接求解其薛定谔方程!

- ◆ 量子力学中有专门方法(自洽场方法)计算轨道系数和能量, 这里仅学习定性分子轨道理论(qualitative molecular theory – toy models)!

- ◆ LCAO-MO方法: 分子轨道(molecular orbital, MO)可近似表示为组分原子的原子轨道相结合的形式, 即原子轨道线性组合(LCAO)方法。

对 H_2^+ 有: $\text{MO} = c_1 \times \text{A.O.}(\text{atom1}) + c_2 \times \text{A.O.}(\text{atom2})$

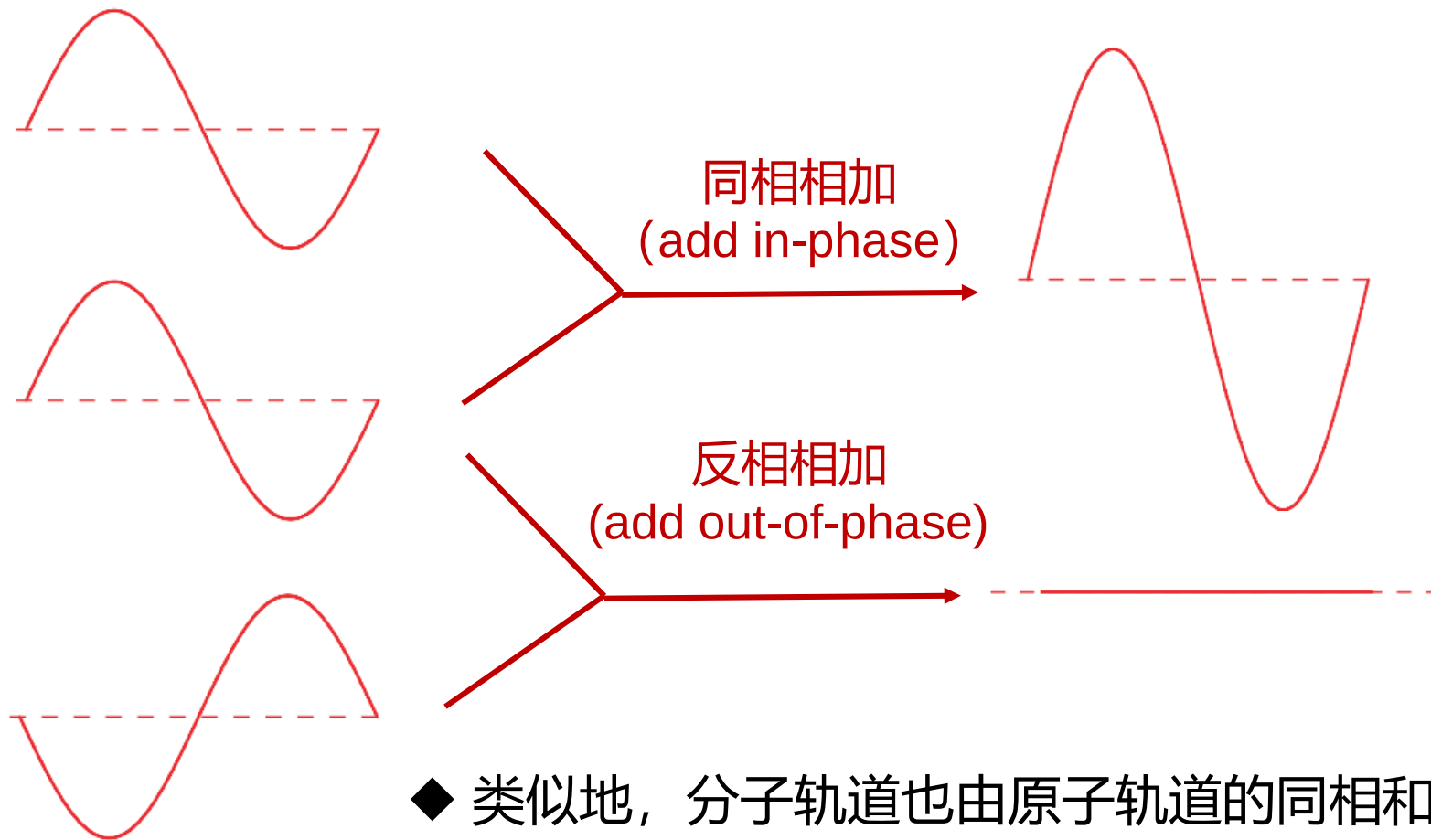
组合系数, 其绝对值隐含了该AO对MO贡献的相对大小
(原子轨道) 波函数组合如何进行?

$$\Psi_{MO} = \sum_i c_i \phi_i$$



2.1.2 波函数组合

◆ 波有两种不同的叠加方式—**相长**相加或是**相消**相加。例：正弦波的叠加



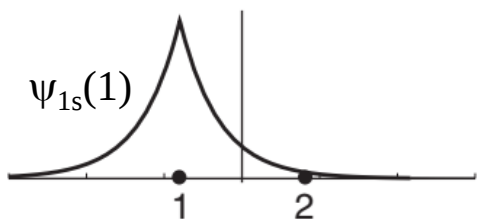
• 涨潮时海崖边的巨浪

◆ 类似地，分子轨道也由原子轨道的同相和反相相加来形成。

◆ 例如：两个氢1s原子轨道形成 H_2^+ 分子轨道！

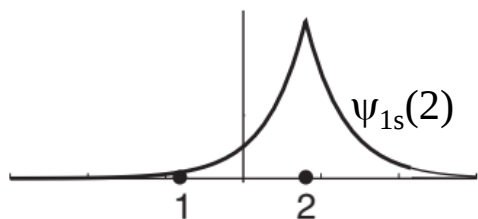


同相相加 (in-phase addition)



1s AO on atom 1

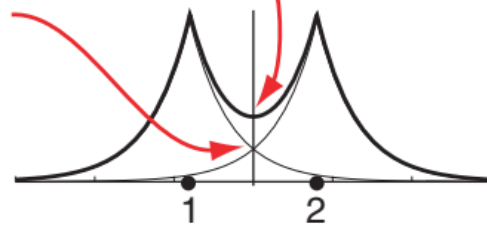
+



1s AO on atom 2



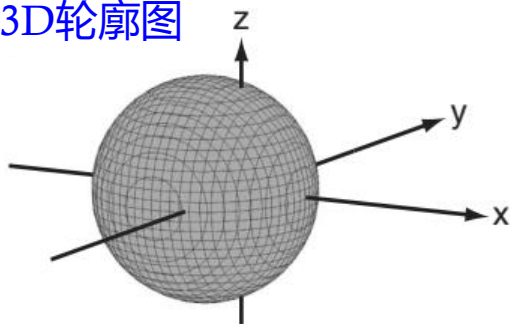
MO值大于
AO值



分子轨道

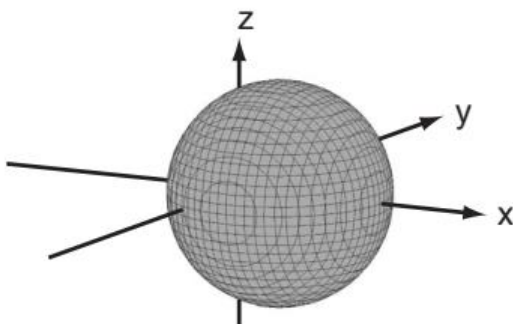
- 原子核间，两个原子轨道发生同相重叠
- 回顾波函数物理意义
- 核间区域有更高的电子出现几率!
- 核间电荷密度增加!

3D轮廓图

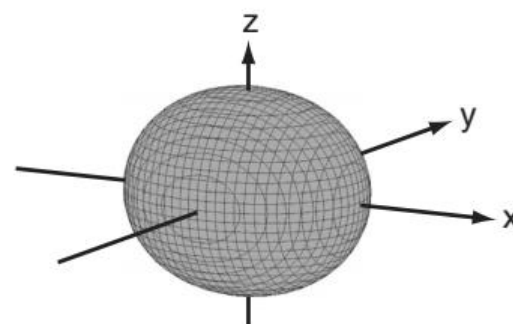


AO

+



AO



MO1

速描 (+黄/-白) --更简洁直观!



+



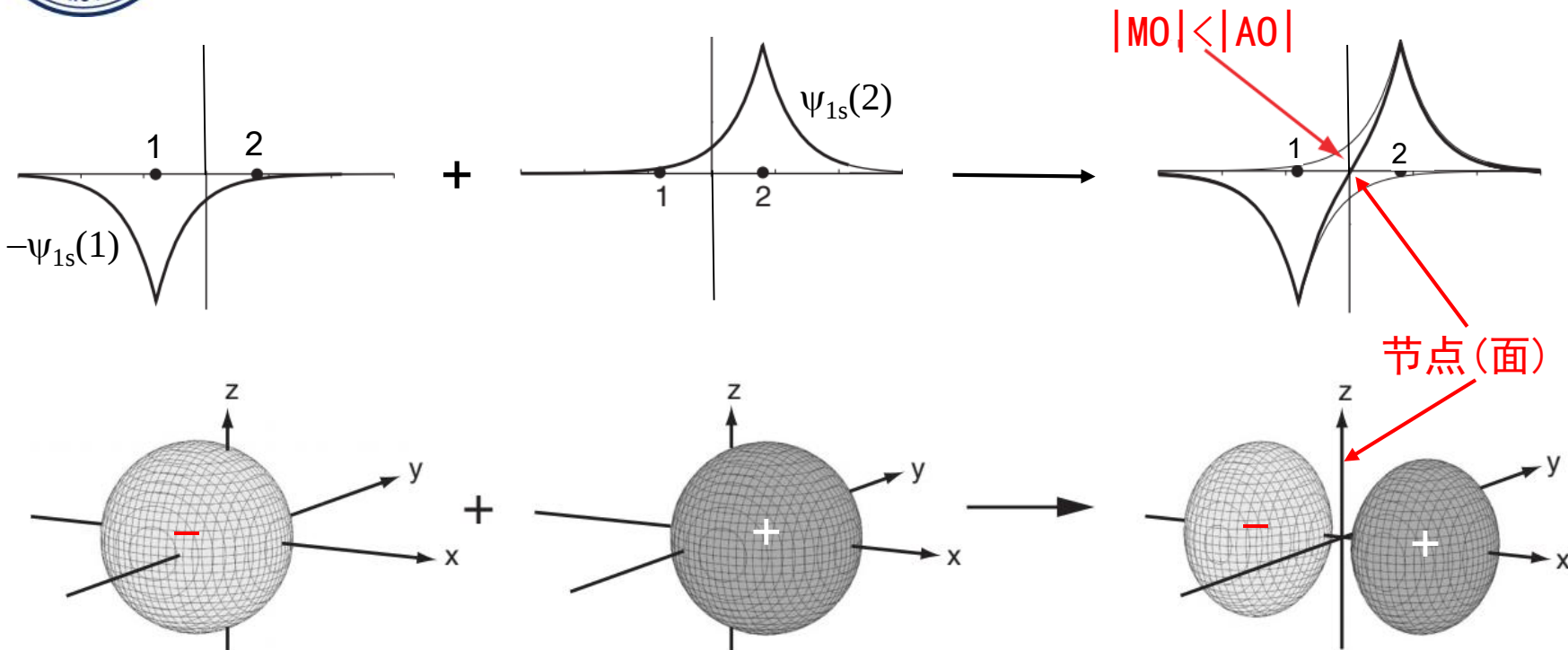
Q: 试用公式表示
该分子轨道

$$MO1 = A[\psi_{1s}(1) + \psi_{1s}(2)]$$

↑
归一化因子(当前不要求)



异相相加 (out-of-phase addition)



- 两原子核间：原子轨道反相重叠
- 核间区域电子出现几率降低，电荷密度减少！
- 波函数在键中心出现垂直键轴的节面！

速描(+黄/-白)



等同于一个波函数减去另一个同相波函数



Q: 把该分子轨道的组成用公式表示

$$MO2 = A[\psi_{1s}(2) - \psi_{1s}(1)]$$



两个氢原子1s原子轨道相互靠近

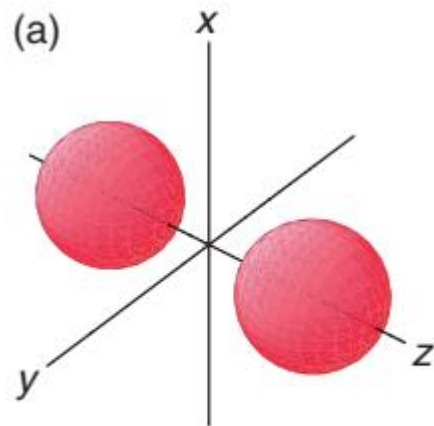
◆ 用orbital viewer演示实验!

(a) 同相重叠

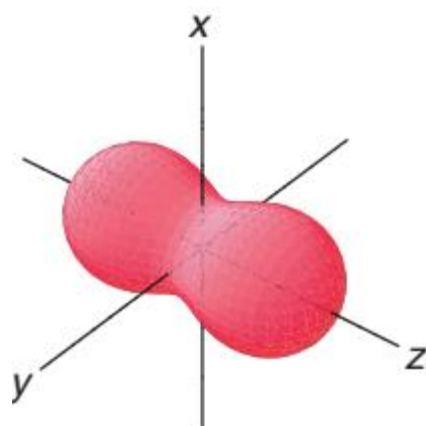
In-phase (constructive) overlap

$$\varphi_{1s}(2) + \varphi_{1s}(1)$$

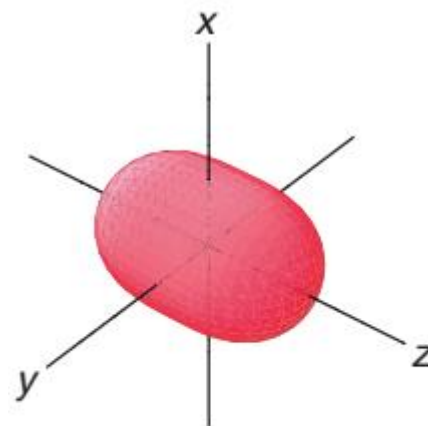
核间距 R



$$R = 6 a_0$$



$$R = 4 a_0$$

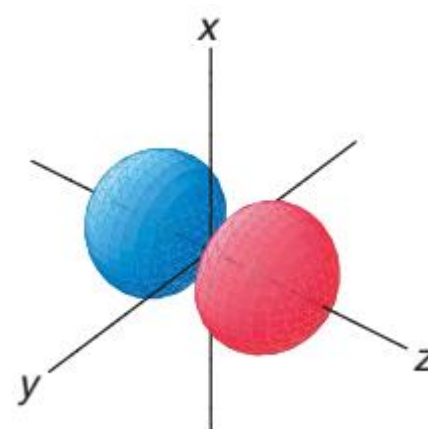
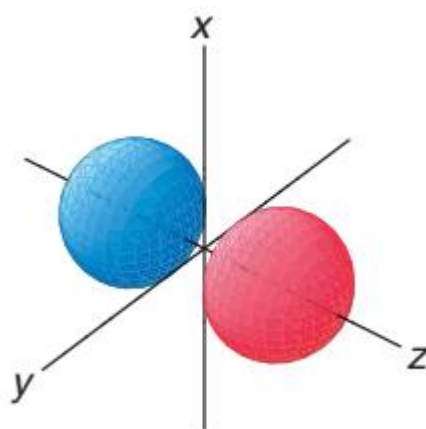
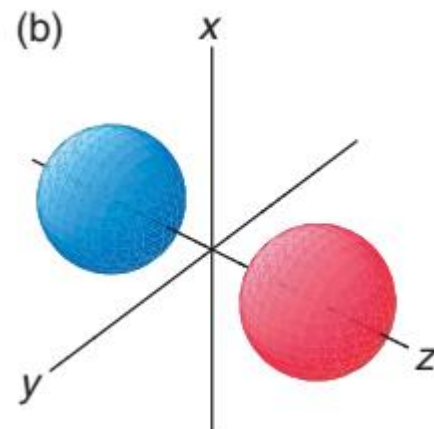


$$R = 2.5 a_0$$

(b) 反相重叠

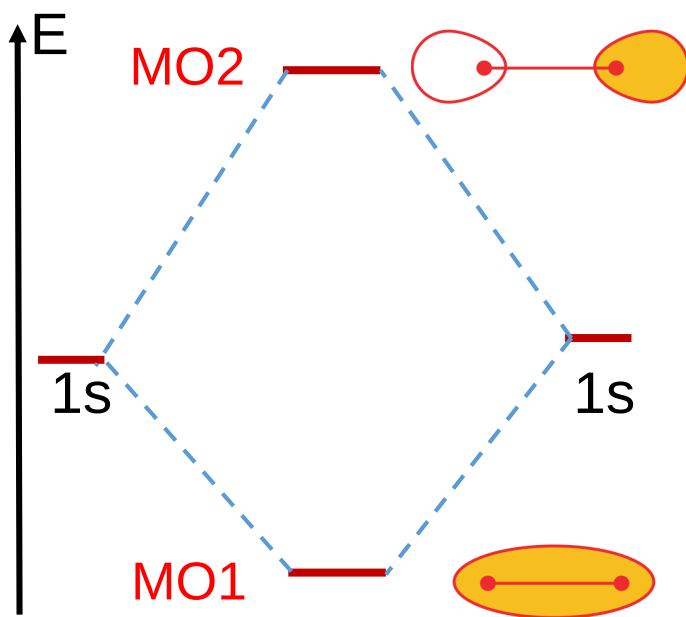
Out-of-phase (destructive) overlap

$$\varphi_{1s}(2) - \varphi_{1s}(1)$$



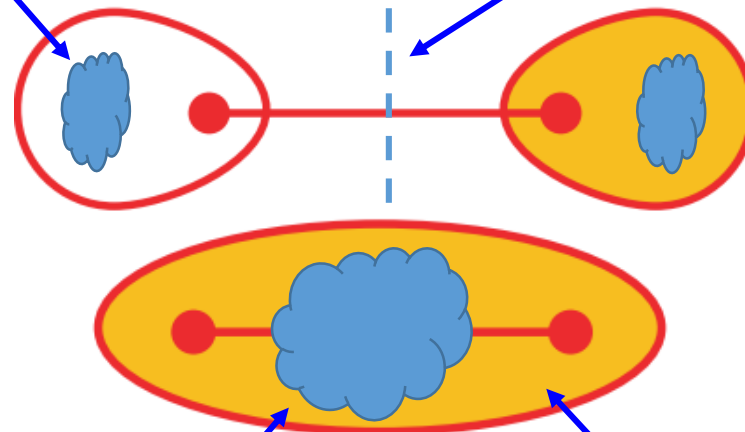


2.1.3 H_2^+ 分子轨道



非核间区域电荷密度增多对核
吸引导致两核分离！

存在核间节面，
电子动能升高！



核间电荷密度增多，核-电子相
互作用增强，势能降低！

电子运动范围增大
而动能降低！

- 两个H原子1s 轨道：同相相加形成的分子轨道MO1比分立原子轨道的能量低；
异相相加形成的分子轨道MO2比分立原子轨道的能量高；
- 电子占据MO1会产生**成键稳定效应**，MO1即称为**成键分子轨道** (bonding molecular orbital)；
- 若电子占据MO2，体系能量反而高于分立原子，导致两个原子分离，MO2为**反键分子轨道** (antibonding molecular orbital)。



几个要点:

- 两个原子轨道结合形成两个分子轨道
(n 个原子轨道组合形成 n 个分子轨道)

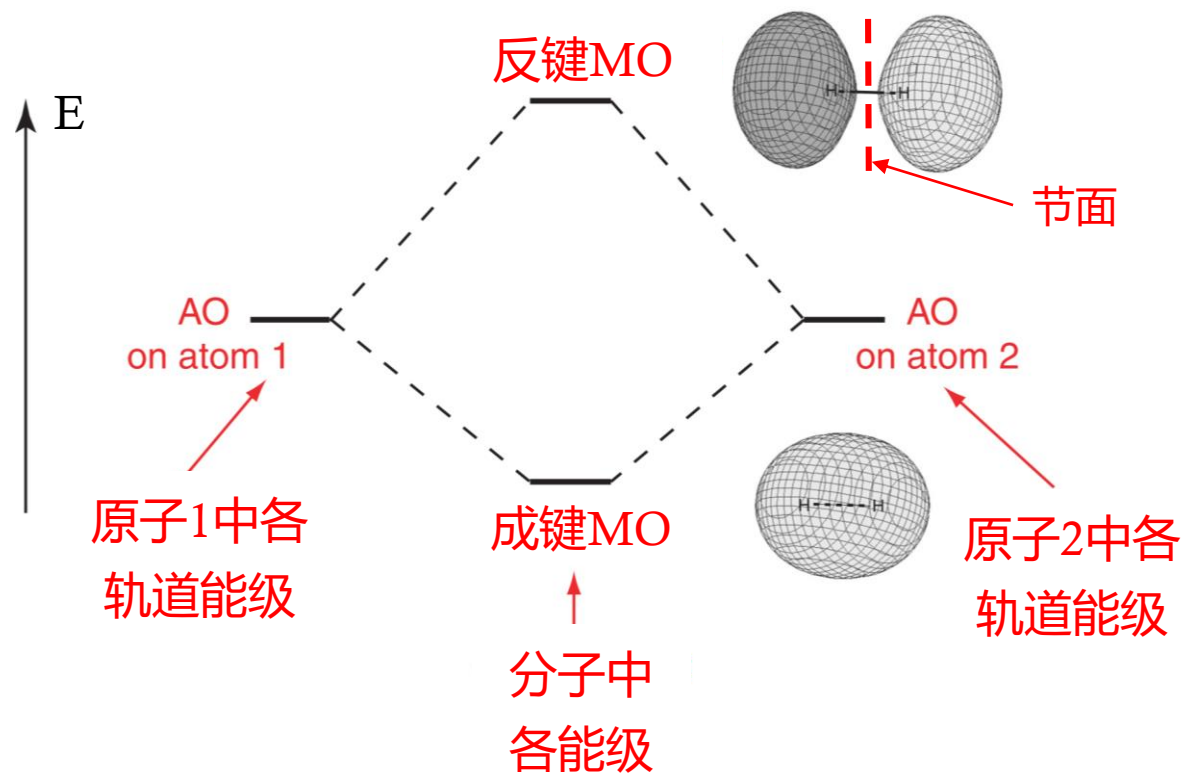
轨道数守恒!

- 成键MO能量比AO低;
反键MO能量比AO高。
- 两个原子轨道形成的反键MO, 必有一个垂直键轴的节面!
- 分子轨道描述分子中电子运动。
- 对于分子基态, 电子以能量由低到高的原则占据分子轨道, 每个分子轨道最多容纳两个自旋反向的电子。

Qualitative molecular orbital theory -- Toy Models

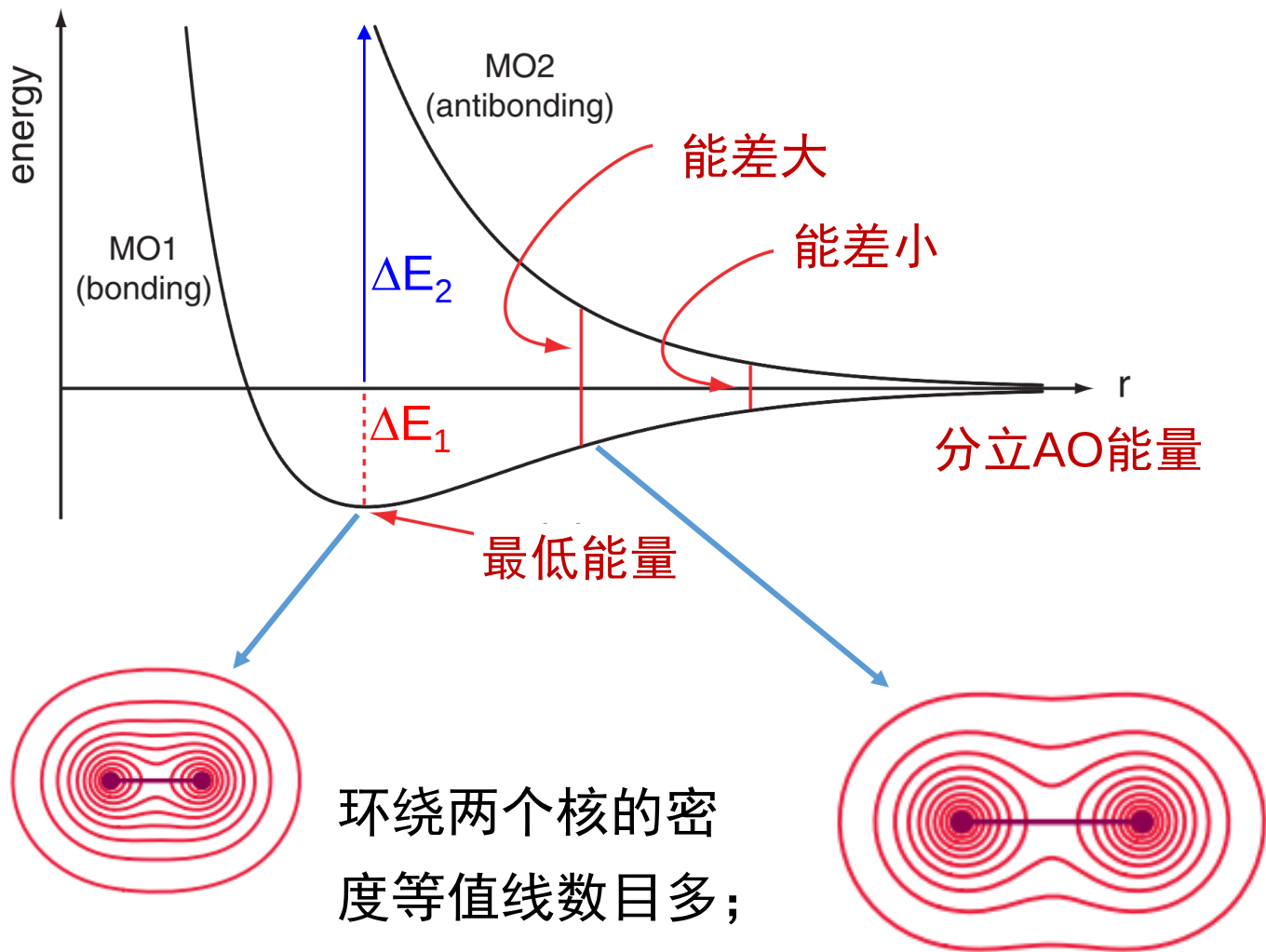


分子轨道图(示意图)





分子轨道能量随核间矩变化规律



➤ 成键轨道：

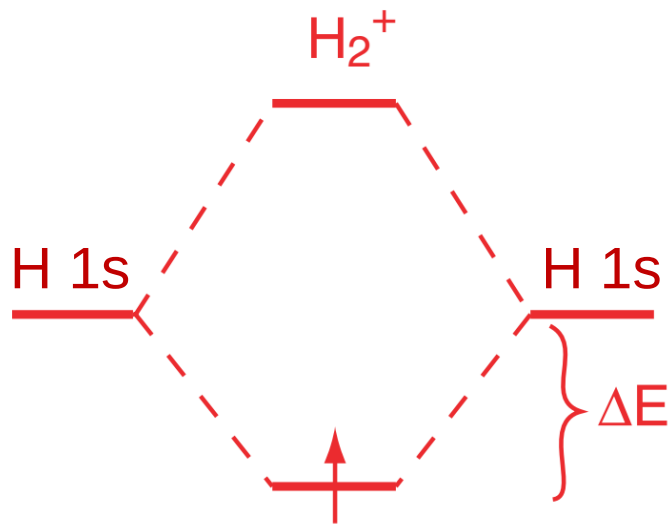
- 平衡距离下，成键最强，**能量最低**；
- 核间距 $> r_e$ ，原子轨道间重叠减弱，成键作用逐渐减弱，**能量逐渐升高**；

➤ 反键轨道：？

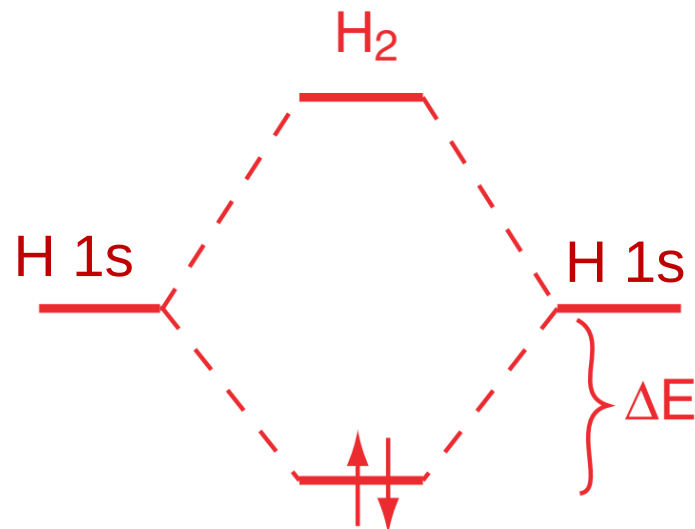
- 随核间距减少能量逐渐升高，与成键轨道间的能差增大；
- **$\Delta E_2 > \Delta E_1$**



H_2 和 H_2^+ 的稳定性



H_2^+ 分解为H和 H^+ 需要消耗能量 ΔE !



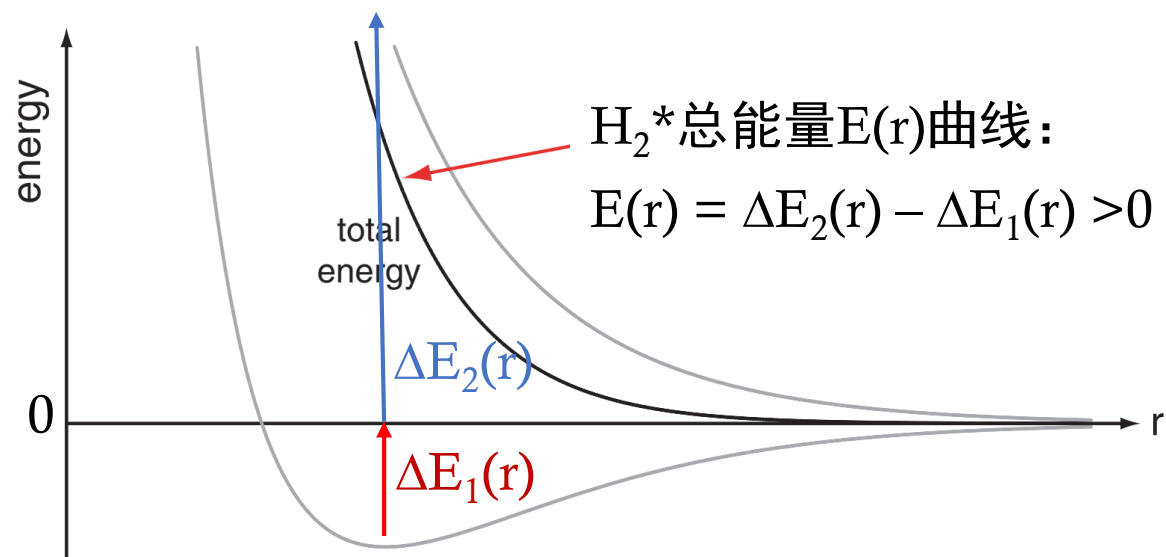
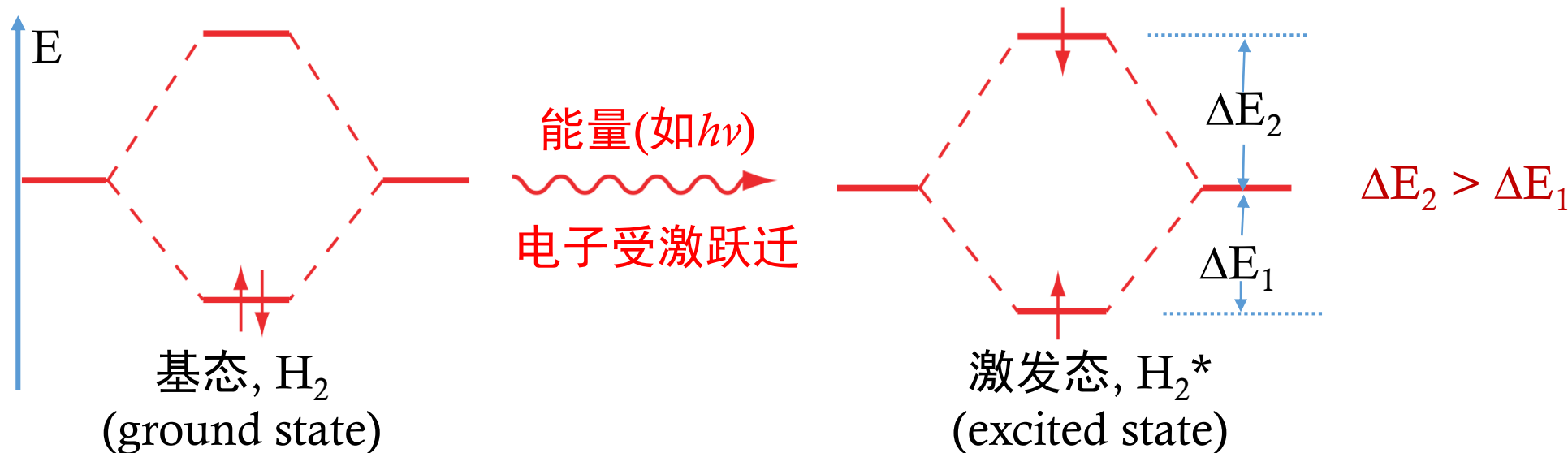
H_2 分解为两个H 原子需要消耗能量 $\sim 2\Delta E$!



关键结论: 成键轨道电子越多, 键越强, 越难发生解离!



H₂分子激发态



H₂*的总能量:

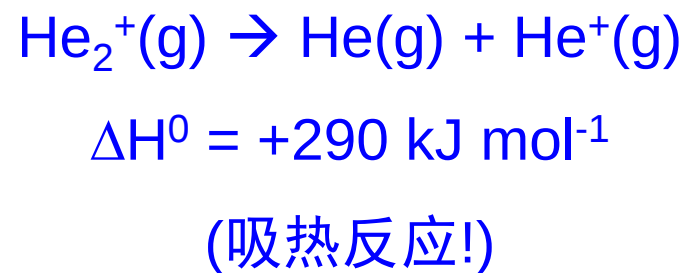
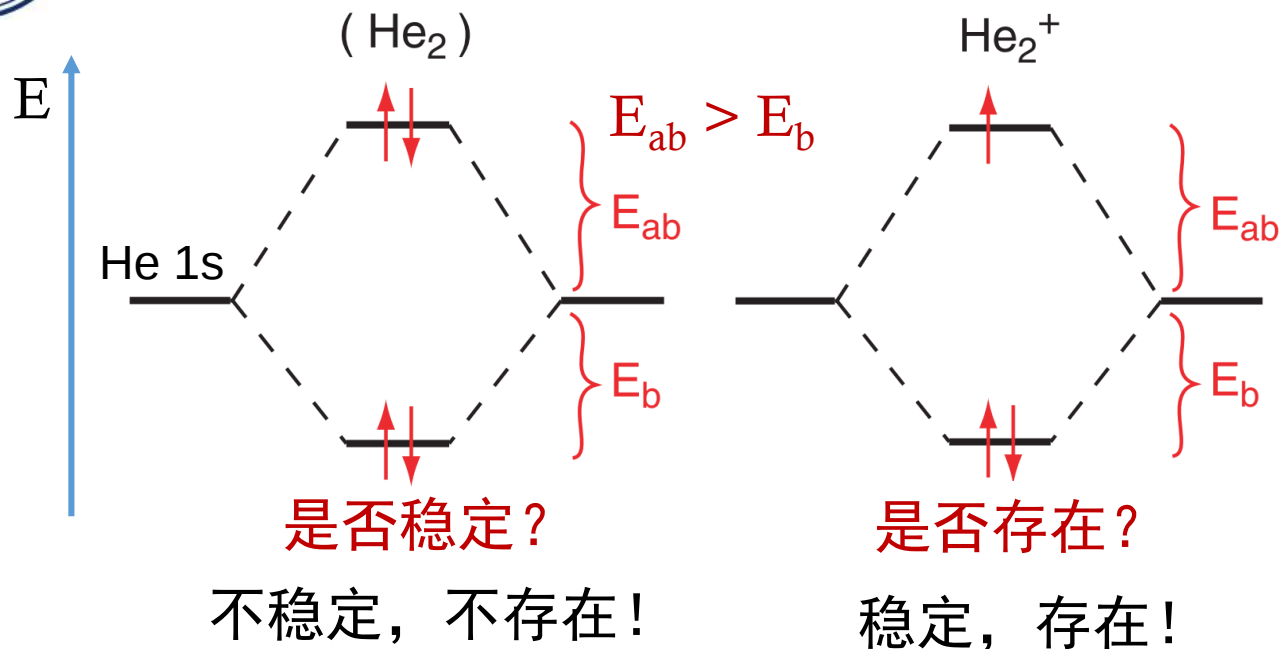
- 明显高于分立原子总能量;
- 随核间距增大逐渐降低;
- 直至变为分立原子。

→ H₂* 相对于分立原子而言不稳定!

→ H₂*自然分解为原子! -- 光解离



2.1.4 He_2 vs He_2^+



■ 引入定性判断分子稳定性的简便概念—**键级**:

键级(bond order) = (成键轨道电子数 - 反键轨道电子数) / 2 > 0 , 稳定; ≤ 0 不稳定!

$$\text{He}_2: \text{键级} = (2-2)/2 = 0$$

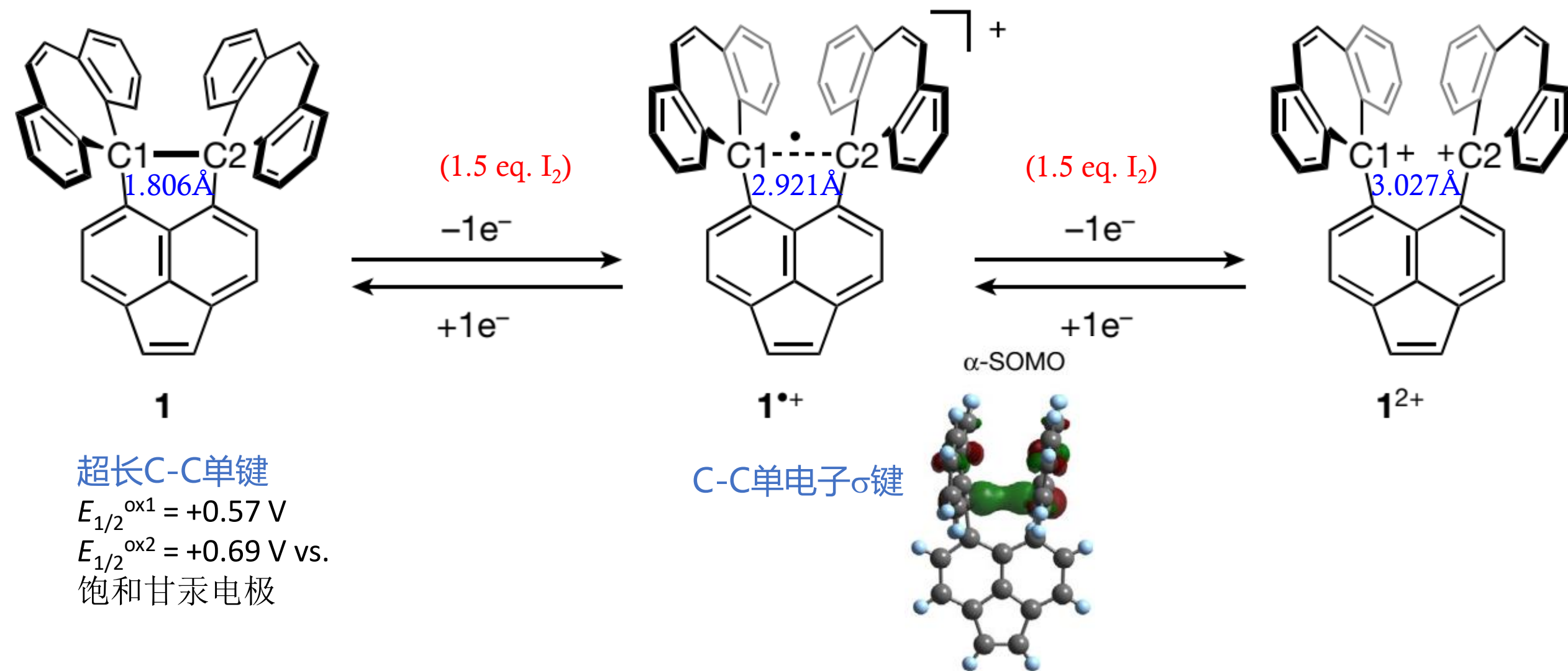
$$\text{H}_2: \text{键级} = (2-0)/2 = 1$$

$$\text{He}_2^+: \text{键级} = (2-1)/2 = 0.5$$

$$\text{H}_2^*: \text{键级} = (1-1)/2 = 0$$



C-C单电子共价键





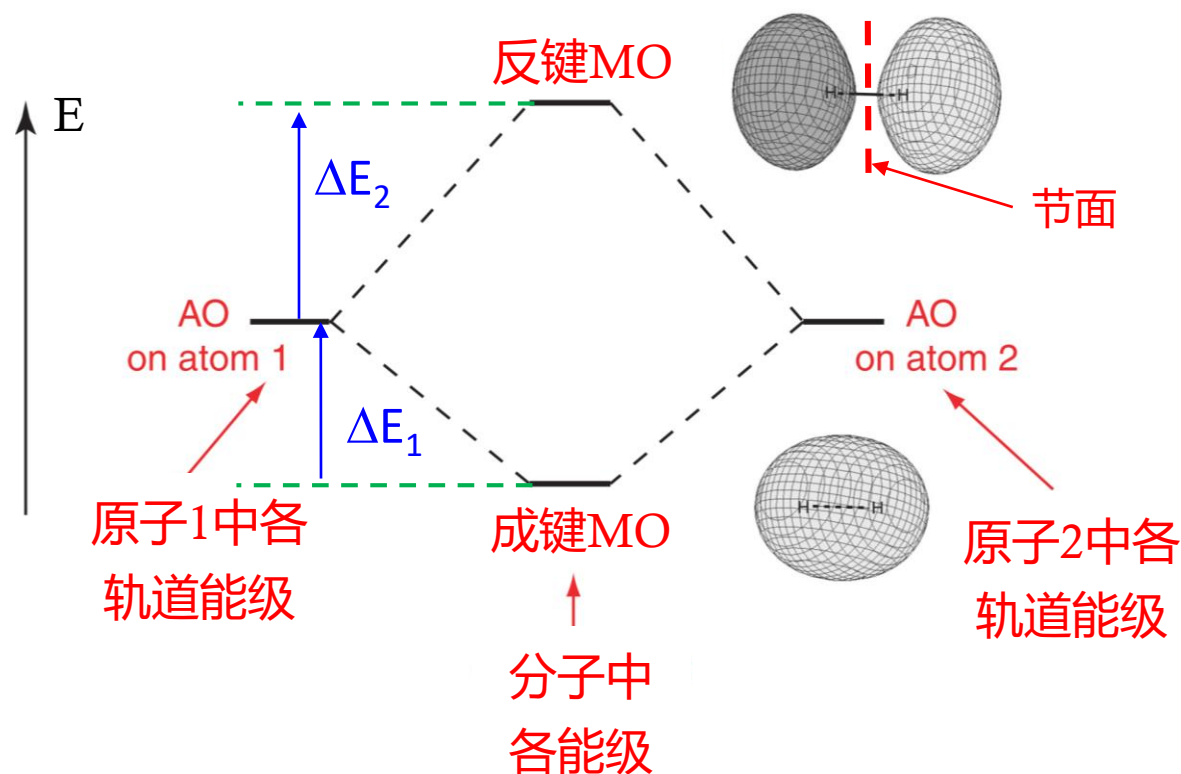
思考题:

- 两个原子轨道结合形成两个分子轨道
- 更多价层原子轨道: n 个原子轨道组合形成 n 个分子轨道—轨道数守恒!

Q: 倘若考虑 X_2 中 X ($X=H$ 或 He)原子的 $2s$ 、 $2p$ 等原子轨道亦两两组合形成相应分子轨道, 这些分子轨道有何物理意义?



分子轨道图(示意图)

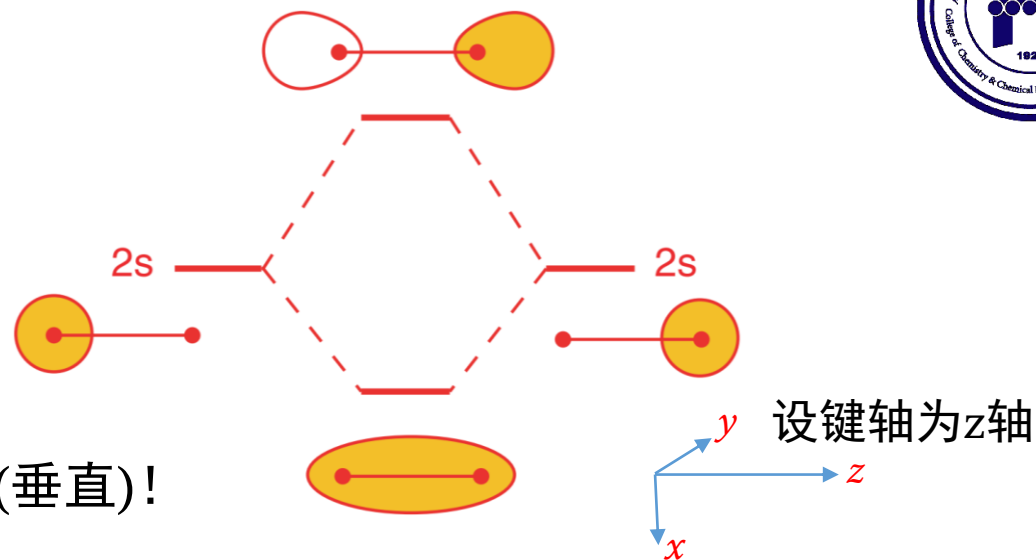




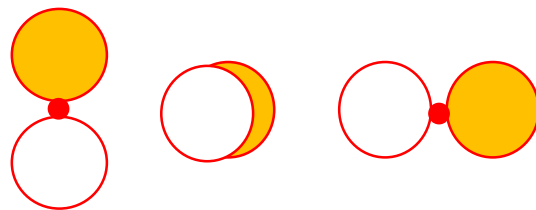
2.1.5 其它类型原子轨道组合

(第二周期元素原子价层AOs)

- 两个2s轨道组合：同相、反相加分别形成成键和反键分子轨道，与两个1sAOs的组合相似；
- 两个2p轨道结合：须注意原子轨道方向的适配
 - * 原子中三个2p轨道(p_x 、 p_y 、 p_z)互相正交(垂直)！

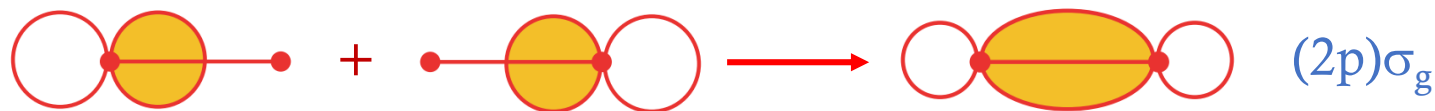


a) 两个 $2p_z$ 轨道结合：



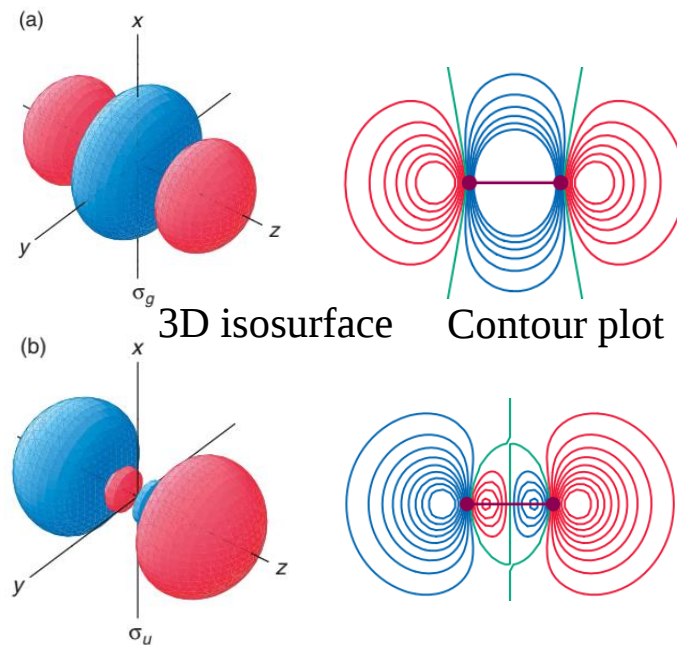
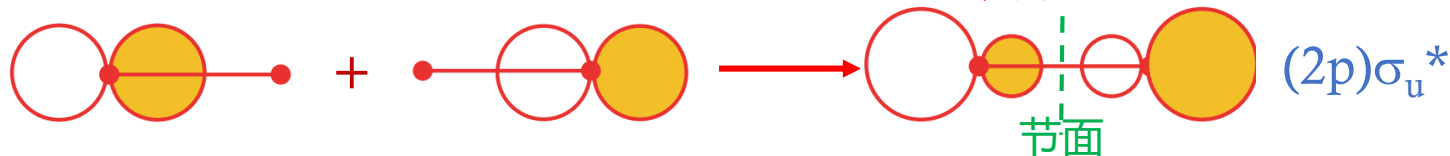
同相相加(黄+/白-)

成键MO



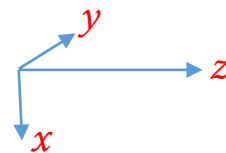
反相相加

反键MO

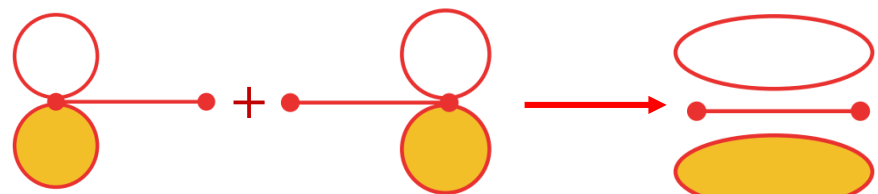




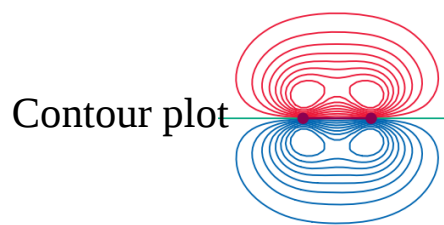
b) 两个 $2p_x$ 轨道结合:
同相相加 (黄+/白-)



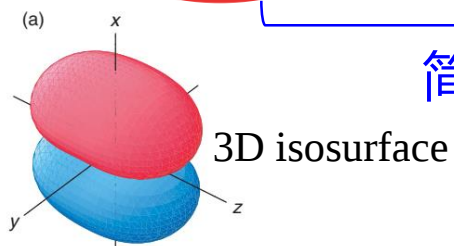
c) 两个 $2p_y$ 轨道结合:
同相相加



成键MO
($2p$) π_u

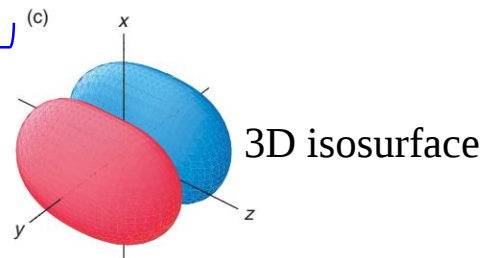


Contour plot



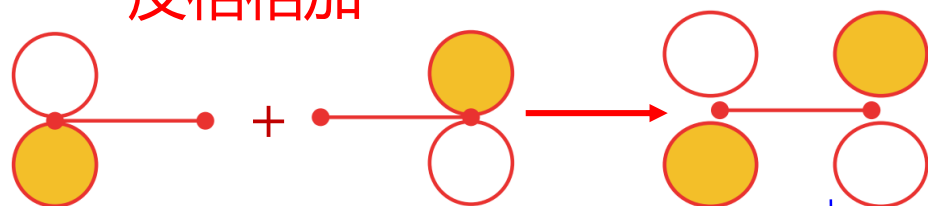
3D isosurface

简并轨道!

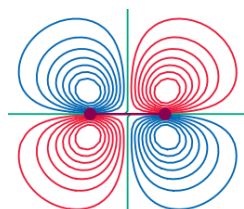


3D isosurface

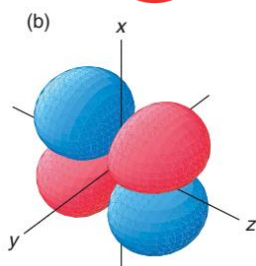
反相相加



反键MO
($2p$) π_g^*



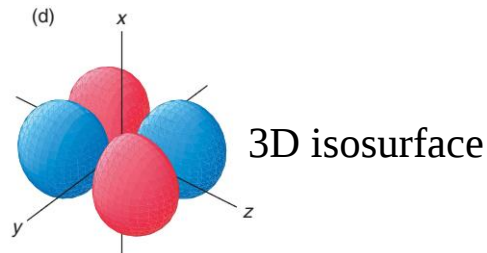
Contour plot



3D isosurface

简并轨道!

反相相加



3D isosurface

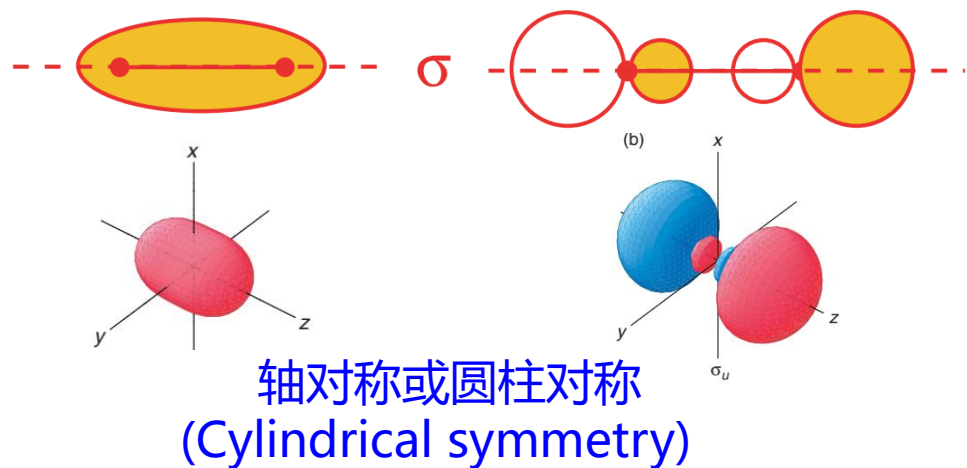


2.1.6 分子轨道符号

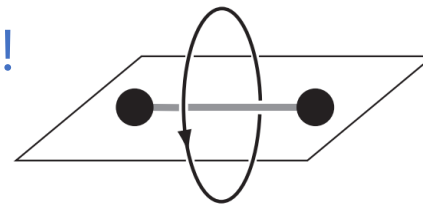
➤ 分子轨道中的符号(σ, π, g, u 等)与其波函数对称性对应!

➤ 第一个符号与波函数相对键轴的对称性有关

i) σ : 波函数在键轴旋转操作下**不变(对称)**, 且在包含键轴的镜面反映操作下**不变(对称)**。



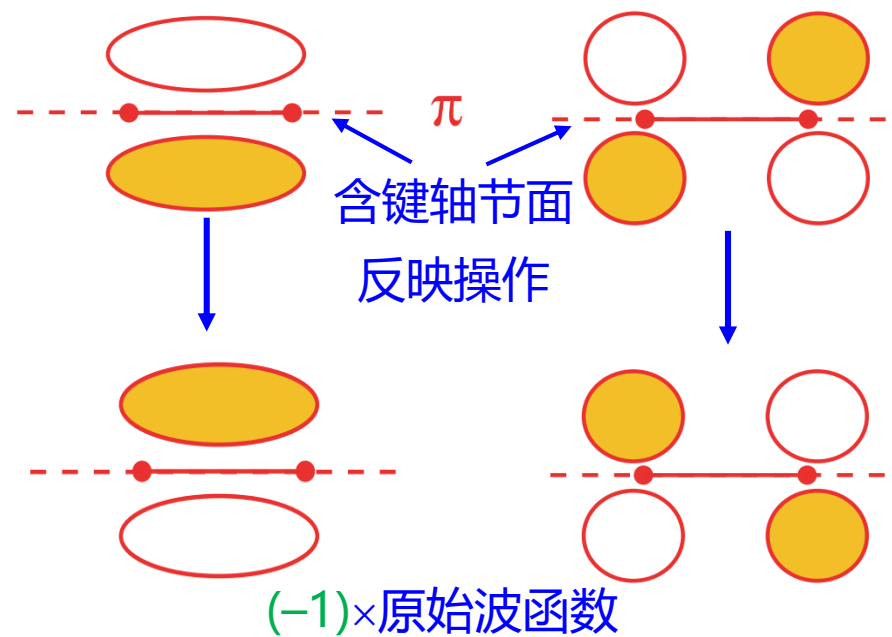
iii) 波函数有2、3个包含键轴的**节面**, 分别标记为 δ 、 ϕ ; (d、f轨道成键时能够产生!)



同核双原子分子

- 键轴— C_∞
- 包含键轴的镜面 σ (?个)
- 反演中心 i

ii) π : 波函数有1个包含键轴的**节面**, 或者说波函数在包含键轴的**镜面反映操作**下**改变符号(反对称)**。

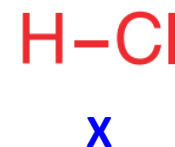
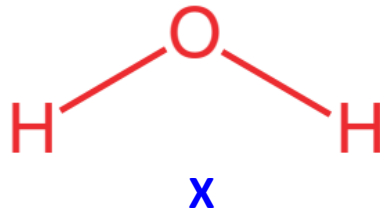
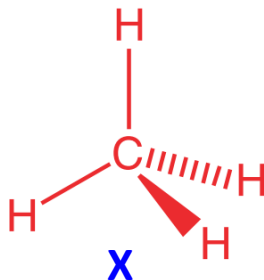
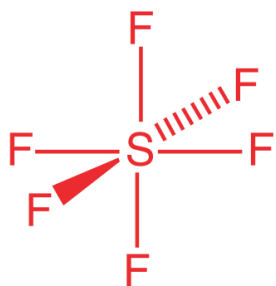




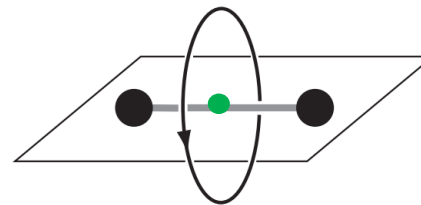
2.1.6 分子轨道符号

- 分子轨道符号与其波函数对称性相关!
- 第二个符号与波函数的宇称性(*parity*, 奇偶性)相关:
 - i) 波函数中心对称, 为偶函数, 用符号 *g* 表示;
 - ii) 波函数中心反对称, 为奇函数, 用符号 *u* 表示;

无对称中心的分子不得使用此类符号!

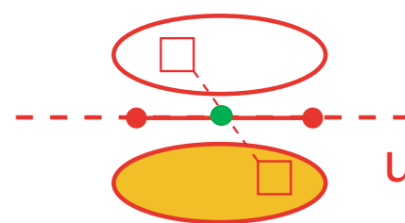


- 反键轨道可用*加以标识, 如 π_g^* , σ_u^* 等
- 若需体现组分AO类型, 可在前面缀上原子轨道符号, 如 $(2p)\sigma_g$; (一般不太建议加AO符号!)
- 用一般性标记, 依能量由低到高用数字依序标记同一对称性MO, 例如: $1\sigma_g, 2\sigma_g, \dots$

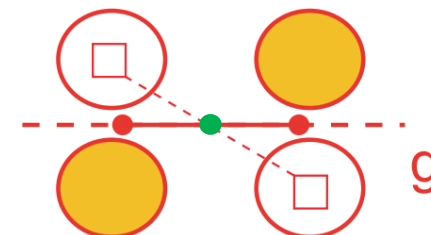


同核双原子分子

- 键轴—(无穷次)旋转轴
- 包含键轴的对称面
- 对称(反演)中心



$$\hat{i}\psi_{\pi_u} = (-1)\psi_{\pi_u}$$

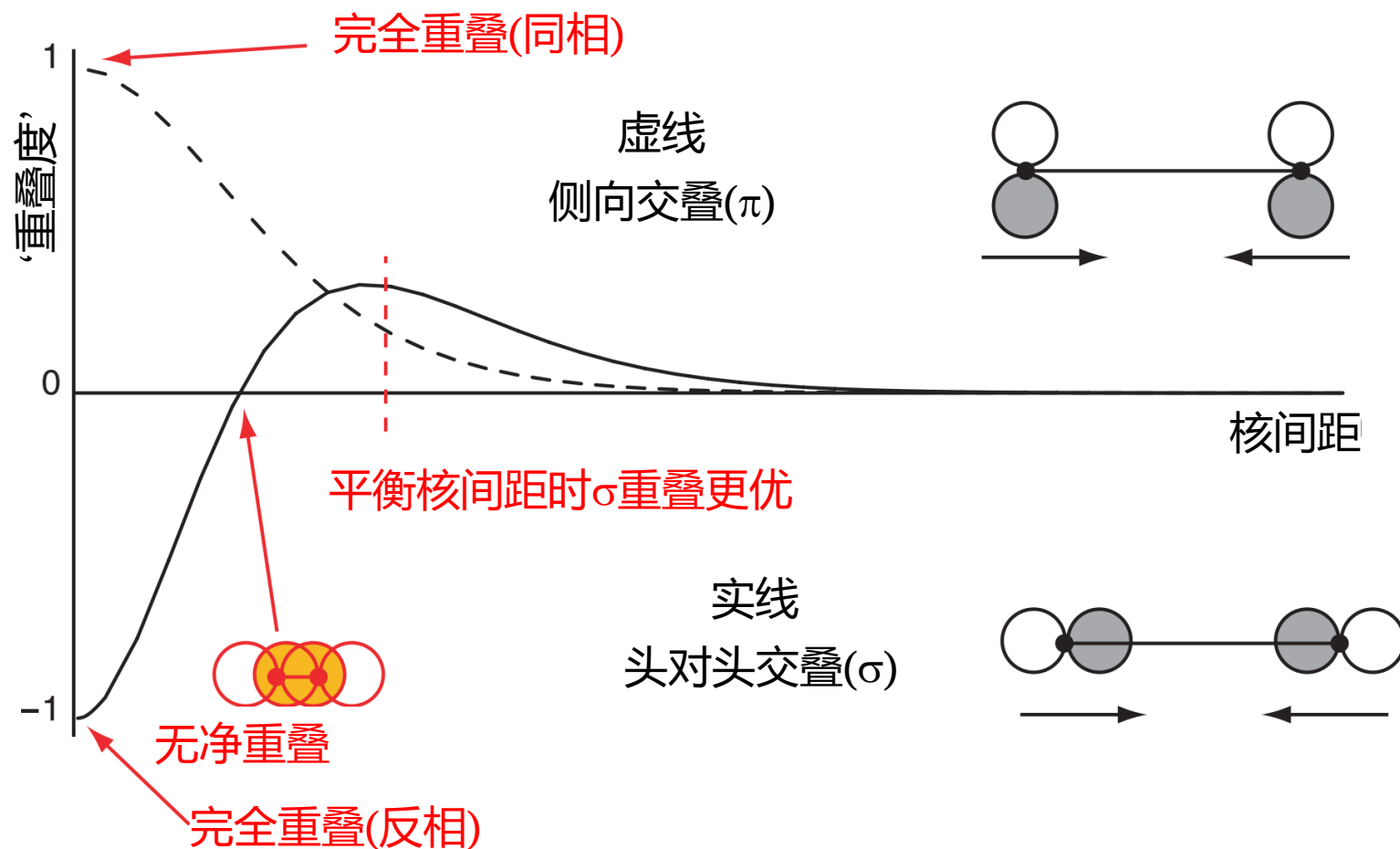


$$\hat{i}\psi_{\pi_g} = (+1)\psi_{\pi_g}$$



2.1.7 p轨道不同成键方式的交叠差异

- 在典型键长下，两个原子p轨道形成 σ -MO的**头对头重叠**比形成 π -MO的**肩并肩重叠**更有效。



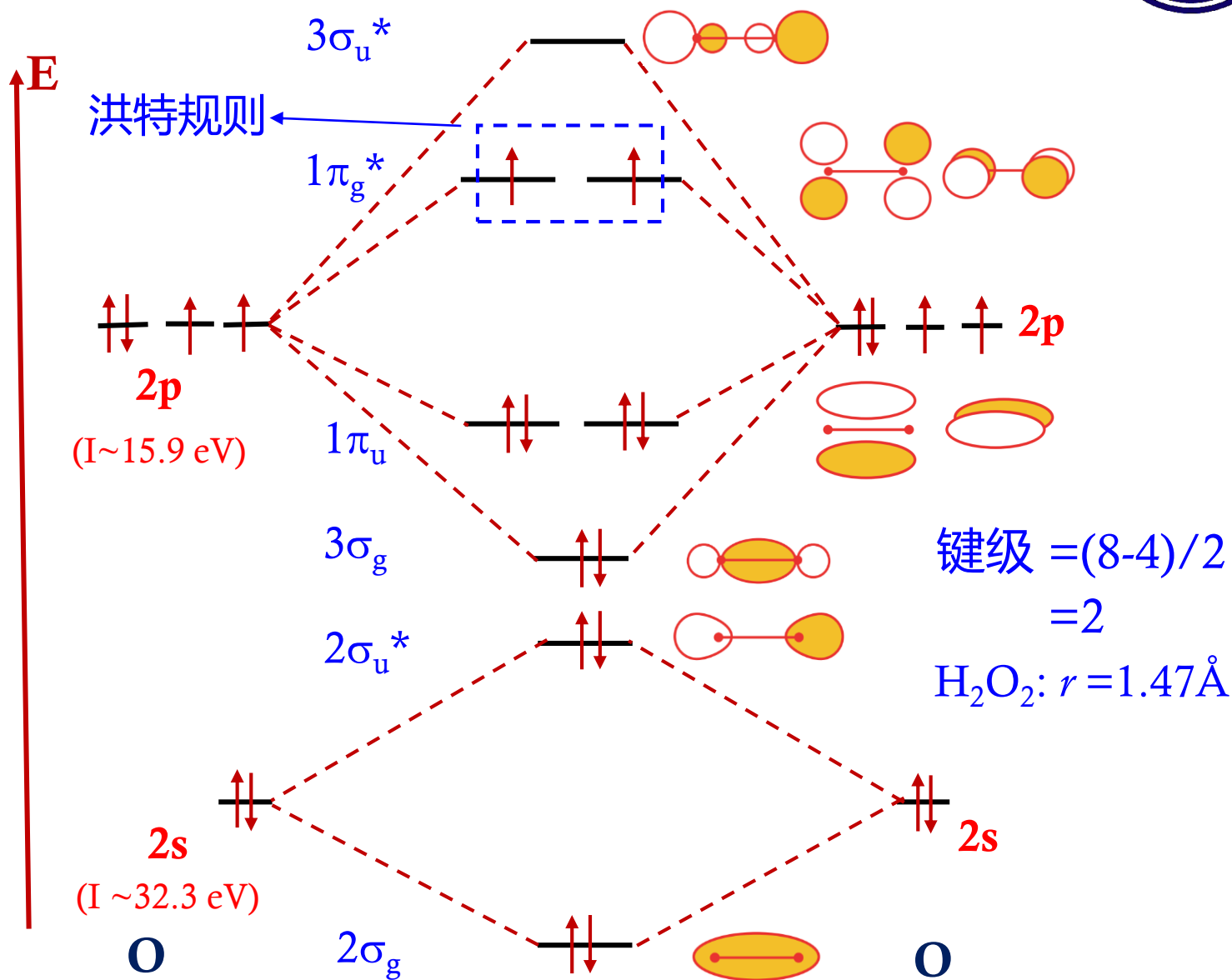
- 重叠越有效，成键越强，成键分子轨道越稳定，能量越低；相应的反键分子轨道能量就越高。
- 由此形成分子轨道的能量由低到高的顺序为：

$$\sigma < \pi \ll \pi^* < \sigma^*$$



2.1.8 O₂分子轨道能级图

- 平衡键长(1.21Å)下O原子内层1s轨道极为收缩, 不参与成键, 但组合成分子的 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 分子轨道;
- 价层AO总数: $N(\text{VAO}) = 4 + 4$
→ 形成价层MO数: $N(\text{VMO}) = 8$
- 价电子总数: $N(\text{VE}) = 6+6=12$
- 2s、2p能差大! 不考虑原子间的2s和2p交叉相互作用。
- 分子基态的电子组态为:
 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$
- 有未成对电子, 顺磁性!
(paramagnetic) – ESR活性!





检验O₂磁性的简单实验



- 液氧被磁铁吸引!

<https://www.bilibili.com/video/BV1iw41197mR/>

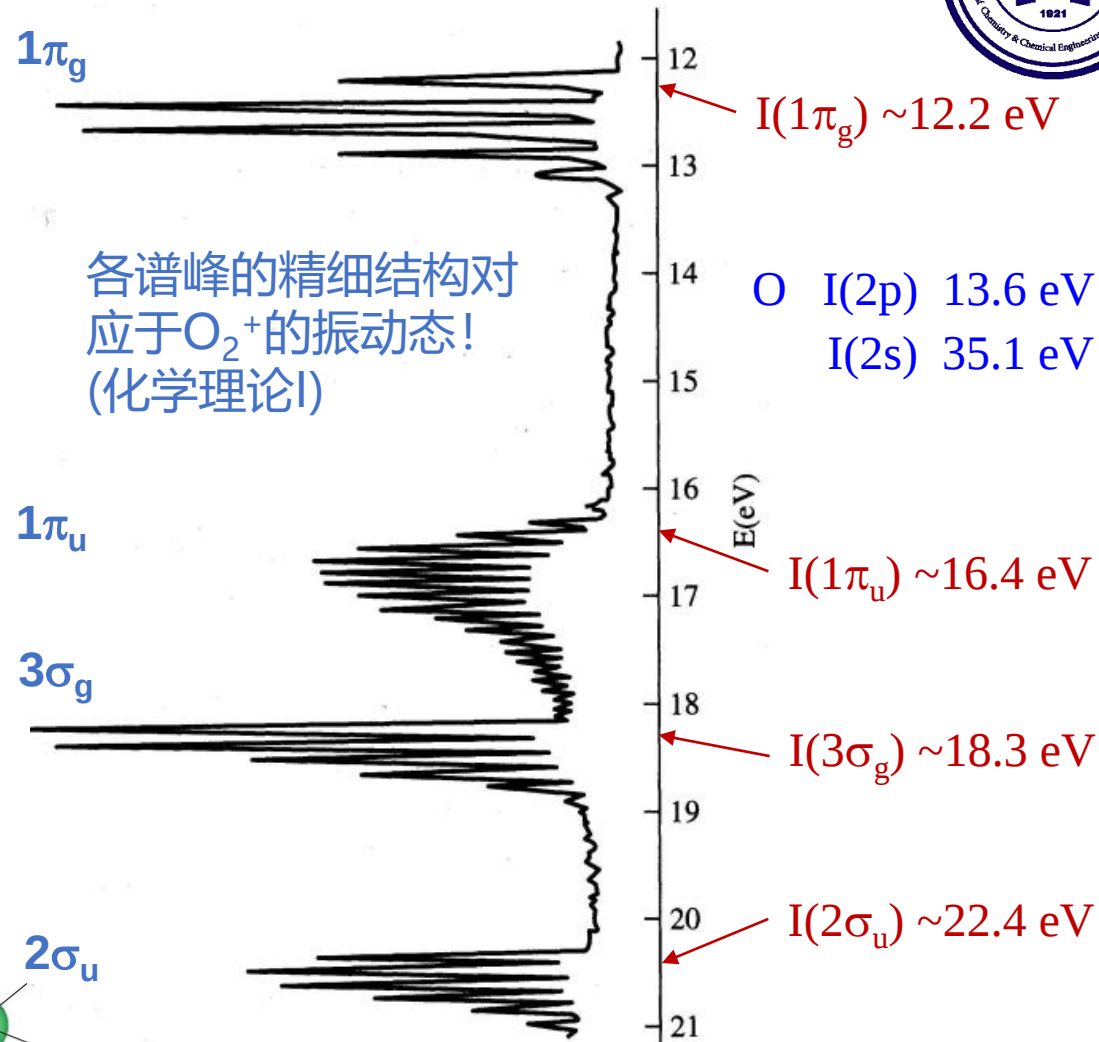
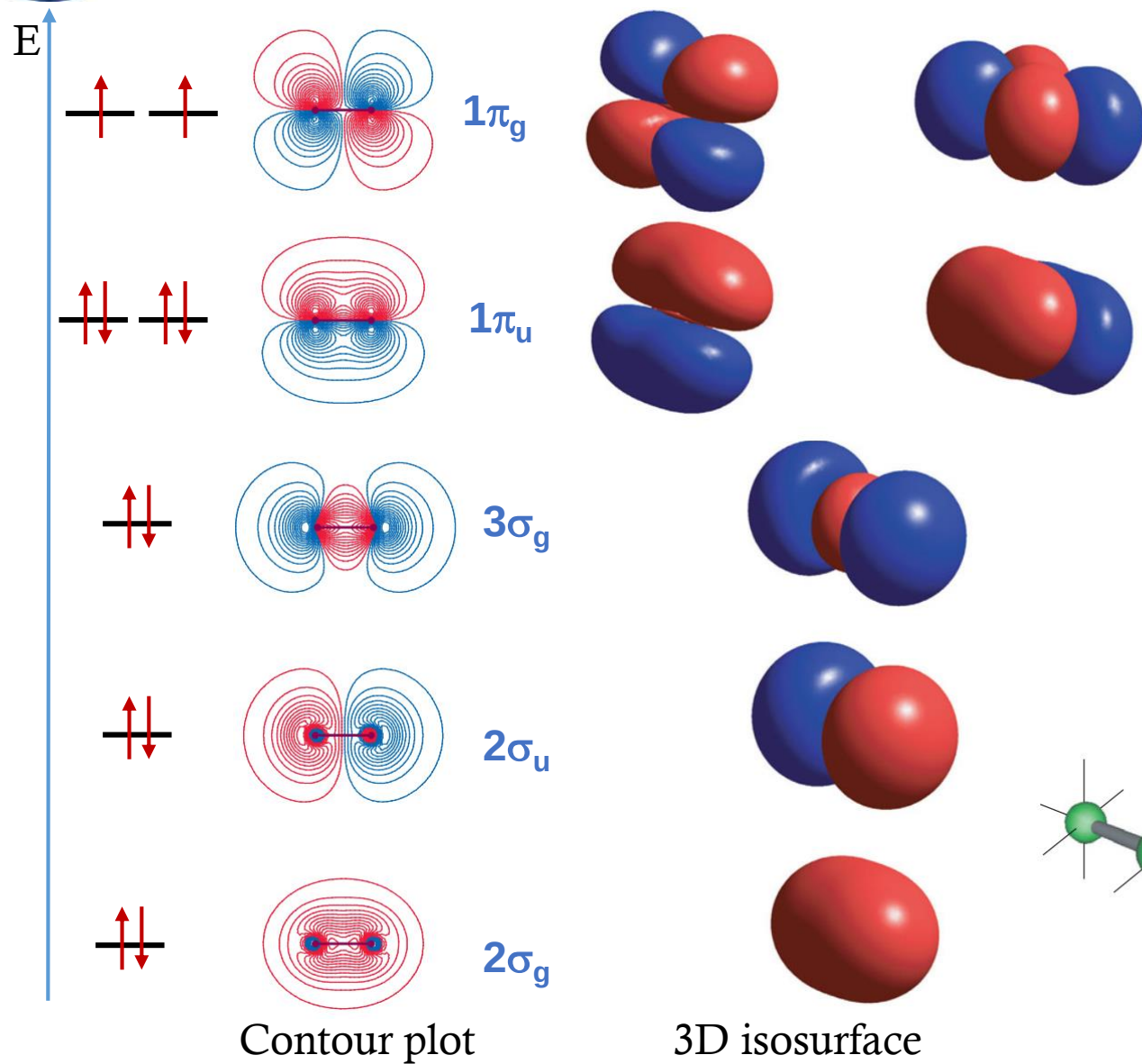
<https://www.bilibili.com/video/BV1Gv41157s7>

https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=Lt4P6ctf06Q

W.T. Borden *et al.*, **Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent?**, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139** (26): 9010–9018. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04232>



O₂ 的分子轨道与紫外光电子能谱



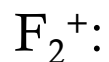
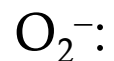
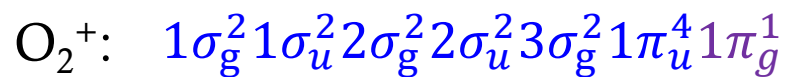
Q: 写出上述电离所产生O₂⁺的电子组态?

PES of O₂ (21.2 eV UV)

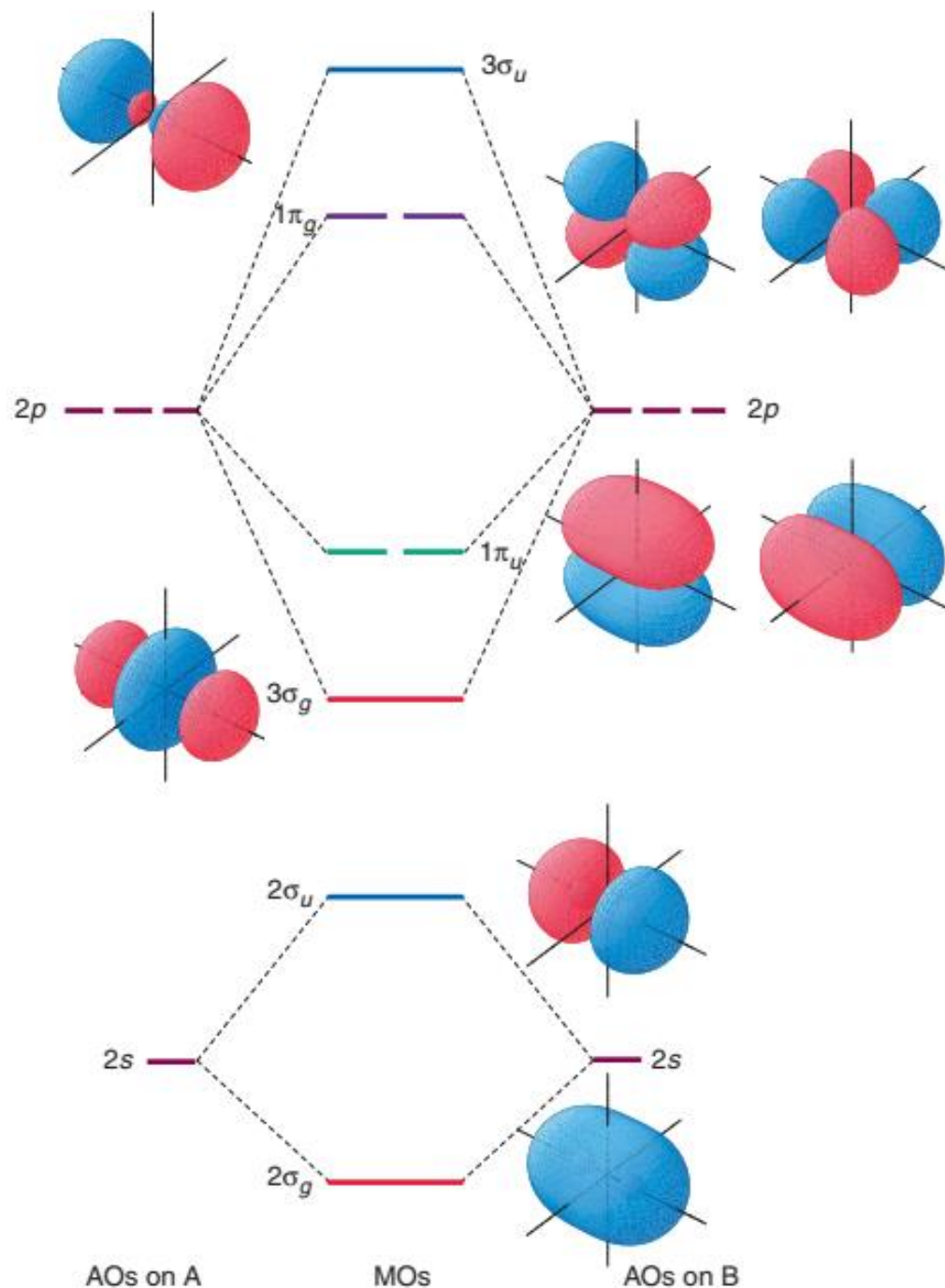


第二周期元素同核双原子分子的分子轨道图

- 2s-2p间能差大时适用!
- 暂不考虑电子占据状况
- 据图可快速写出以下各分子(离子)的基态电子组态:



分子轨道理论





作业:

- 习题: 11-12
- 复习: pp. 99-125, PW&JK;
- 预习: pp. 126-164, PW&JK; pp.80-106, Clayden