



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)

第二讲 (II-m-2)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn



第二周期元素同核双原子分子的分子轨道图

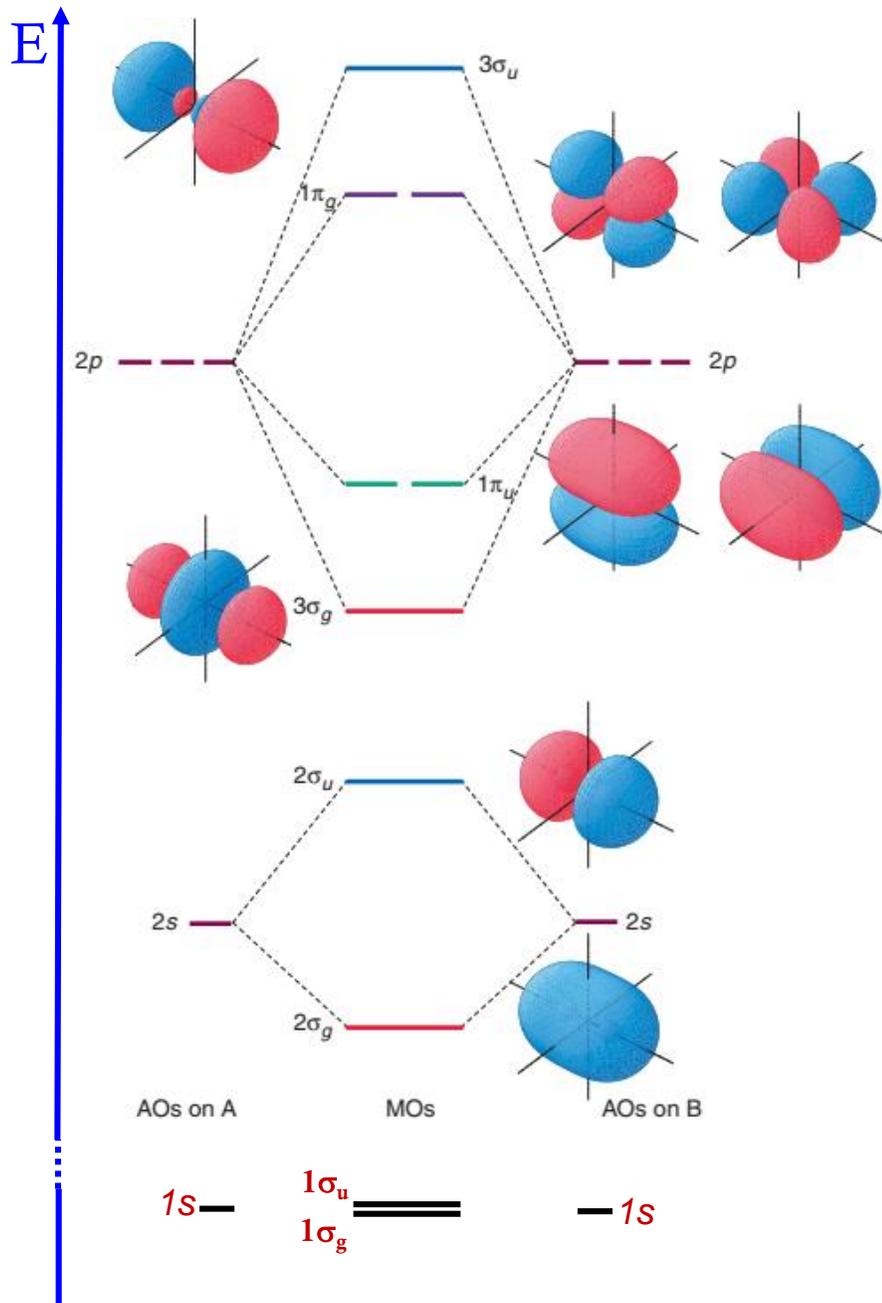
- 两个同种原子轨道 (的波函数) 是如何组合形成两个分子轨道 (的波函数) :

两AO同相相加 → 成键MO

两AO反相相加 → 反键MO

重叠(成键)越强, 成-反键MO间能差越大!

- 2p轨道间以不同重叠方式成键所得MO的能级高低顺序为: $\sigma < \pi \ll \pi^* < \sigma^*$
- Q: F_2 分子的分子轨道能级图亦如此, 是否具顺磁性? (快速回答!)
- 只有当组分原子的2s-2p能差大时适用! ?





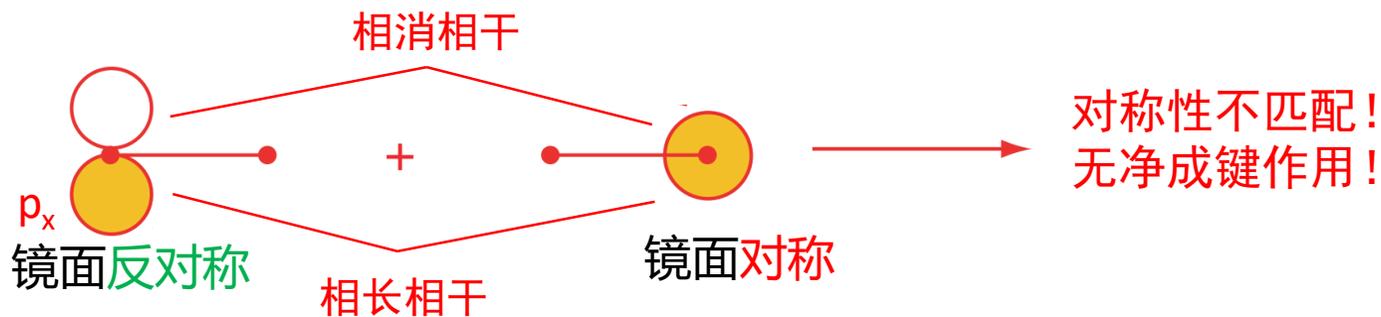
2.2 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

1) 对称性匹配 (首要条件!)



两AOs相对于键轴的旋转操作及包含键轴的镜面操作均对称!

Q: 画出其反键MO?



两AOs相对于包含键轴镜面的反映操作对称性正好相反!

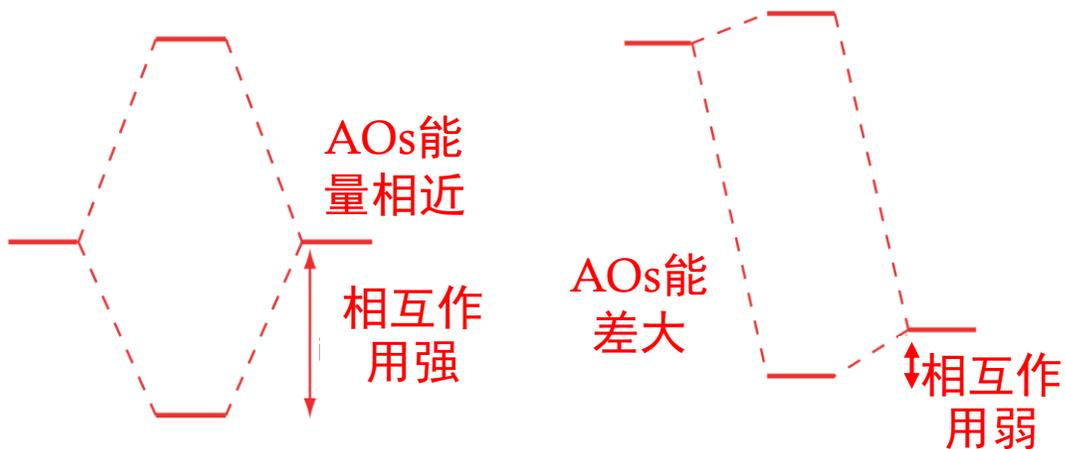


两AOs相对于包含键轴的同一个镜面的反映操作对称性不匹配!



2.2 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

2) 能量相近



C $2p_z$ 与C $2p_z$

能量相近(同)

较为收缩

→ 成键强



Ge $4p_z$ 与Ge $4p_z$

能量相近(同)

较为弥散

→ 成键弱

3) 参与成键的轨道大小也会影响其重叠程度:

- 轨道尺寸越大, 轨道间相互作用越弱;
- 轨道尺寸差异越大, 相互作用越弱。

$1s - 1s > 2s - 2s > 3s - 3s$ etc

$2s - 2s > 2s - 3s > 2s - 4s$ etc

一些共价键的键能数据:

Cl-Cl: 247 kJ/mol

Br-Br: 193 kJ/mol

I-I: 151 kJ/mol

HCl: 431 kJ/mol

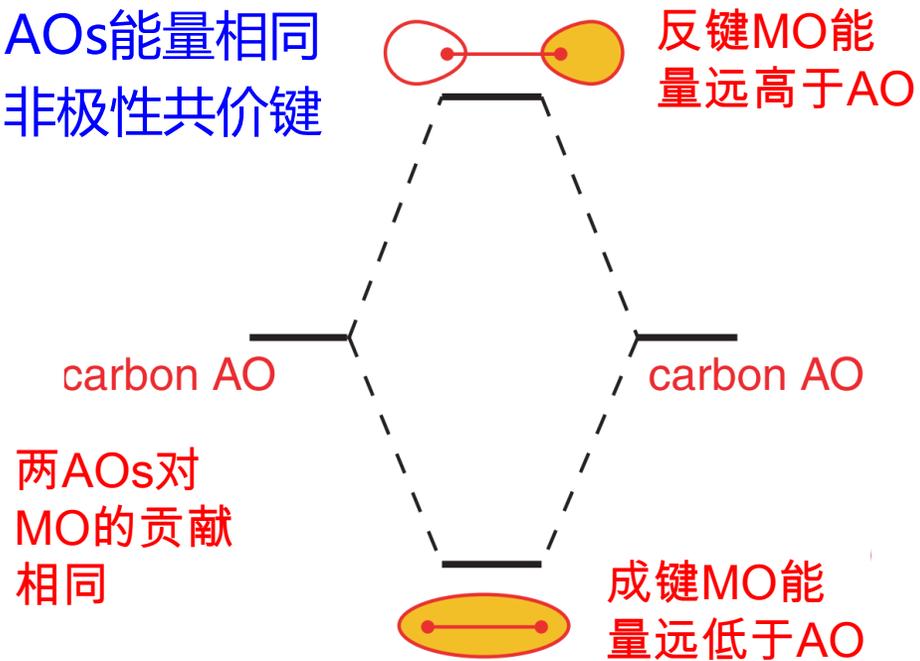
HI: 299 kJ/mol



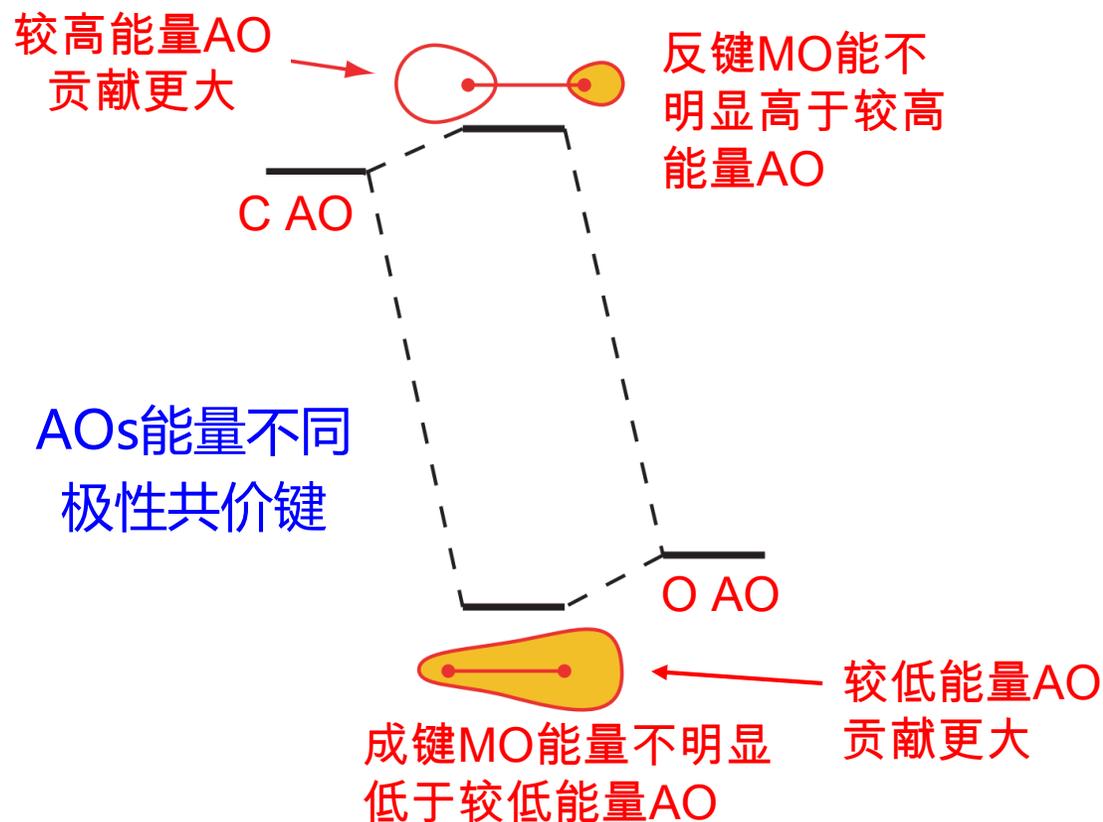
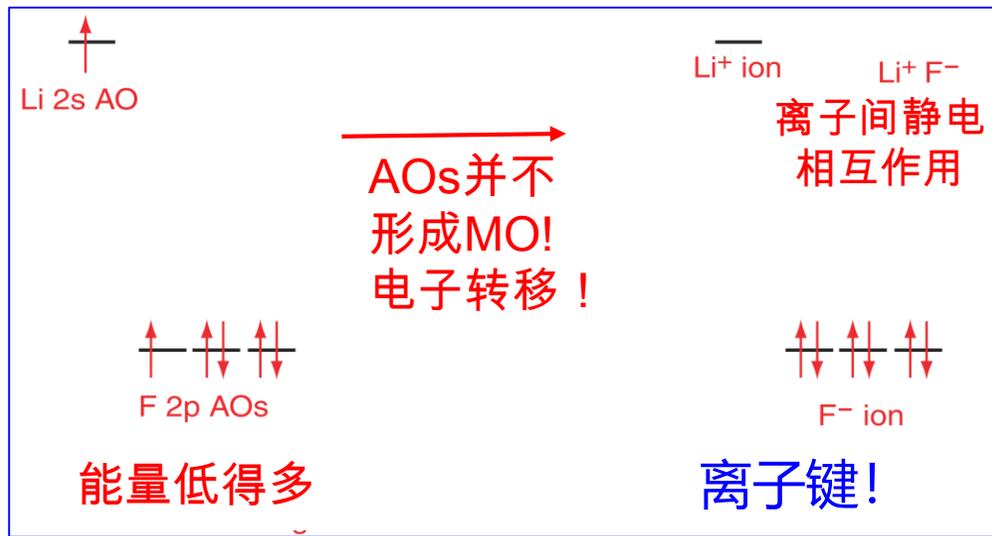
2.3 异核双原子分子

- 1) 异核原子的AO能级差异，其重叠情况自然有别于同核双原子分子！
- 2) 原子轨道对分子轨道的贡献不再均等！

AOs能量相同
非极性共价键



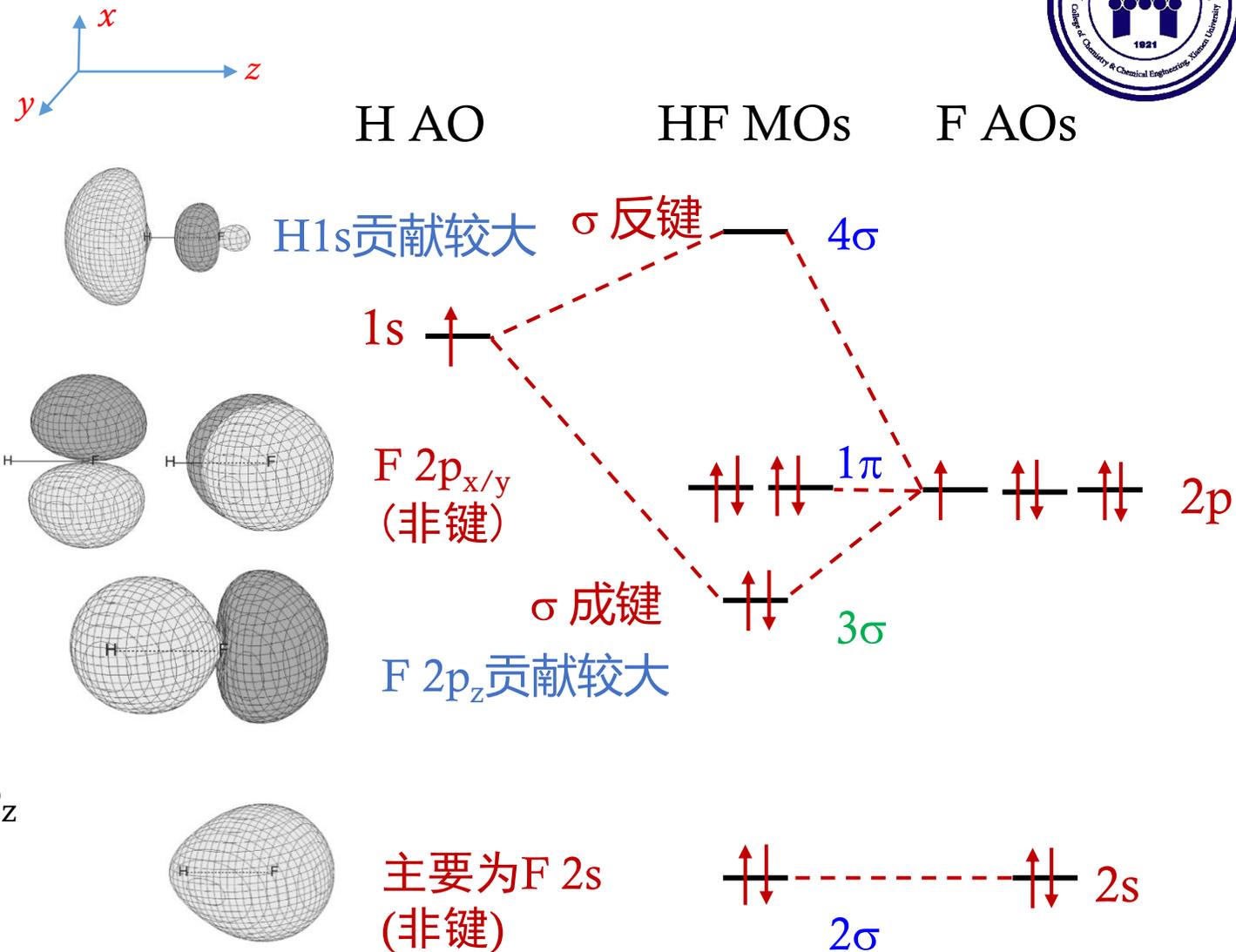
两个原子同等贡献形成分子轨道—非极性共价键，成键电子为两个原子共享！





2.3.1 HF分子轨道图

- H: 1s (I ~13.6 eV);
- F: 2s (I ~46.4 eV), 2p (I ~18.6 eV);
- F 1s 不参与成键 (\rightarrow 1 σ MO)
- 键轴为 z 轴; N(VE) = 1 + 7
- 轨道占据情况
- 键级(B.O.) = ?
- 标记轨道、电子组态: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$
- HF 的 3 σ 成键 MO 电子密度主要在 F 2p_z
- \rightarrow HF 键极性: (+)H-F(-)
- HF: $I(1\pi) \sim 16.05 \text{ eV}^\dagger < I(\text{F } 2p)$
 $I(3\sigma) \sim 19.12 \text{ eV}^\dagger > I(\text{F } 2p)$

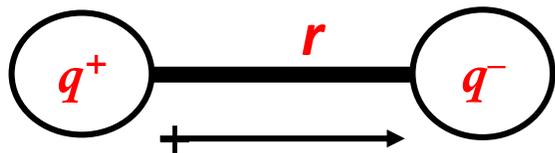


[†]NIST webbook



2.3.2 极性键&偶极矩

- 极性共价键, $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$
- 电荷不均匀分布导致分子有电偶极矩 (electric dipole moment):



$$\vec{\mu} = \vec{r}q = 4.8 \times \vec{r}(\text{\AA}) \times q(e) \text{ D}$$

单位: Debye, $\text{C}\cdot\text{m}$ (SI);

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

- HF: $r = 0.92 \text{ \AA}$, $\mu = 1.82 \text{ D}$ (实验观测值)
 $\rightarrow \delta = 0.412$

Molecule	μ (D)
LiH	5.88
HF	1.82
HCl	1.08
HBr	0.82
HI	0.44
CO	0.112
NO	0.153
ICl	0.65
BrCl	0.57
KBr	10.41
KCl	10.27

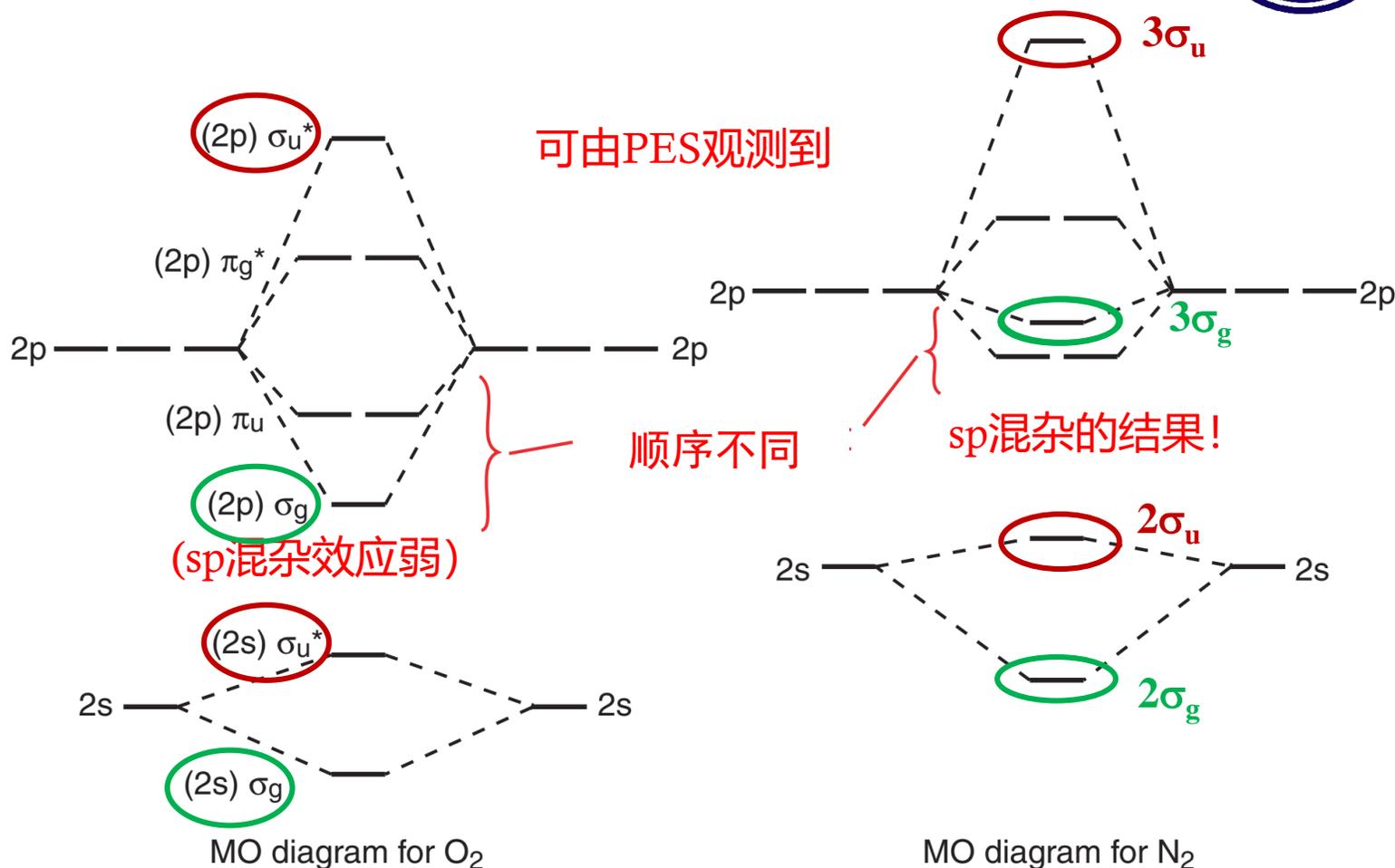


2.4 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

➤ sp混杂---同核双原子分子

- B、C、N等原子的2s-2p能隙较小*(N ~ 12.4, C~8.8, B~5.7 eV vs. O 16.4 eV) ;
 - 一个原子的2s可与另一原子2p轨道有较强相互作用!
- 2s、2p轨道同时参与σ键 MO—sp混杂!

Energy ↑



如何考虑这类sp混杂?
分步法!

同种原子轨道组合



一级近似MO

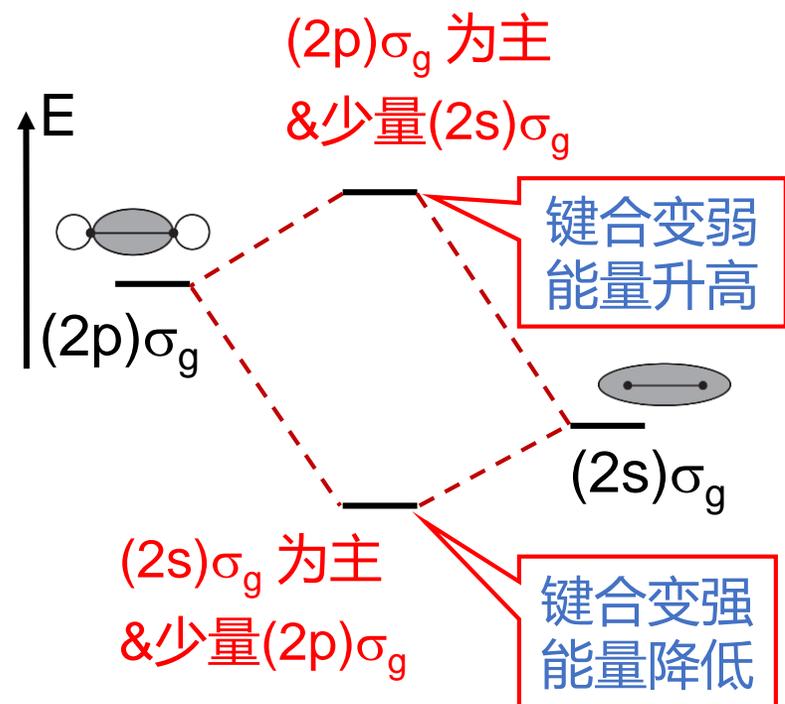
相同对称性
σ-MOs组合

更准确的MOs

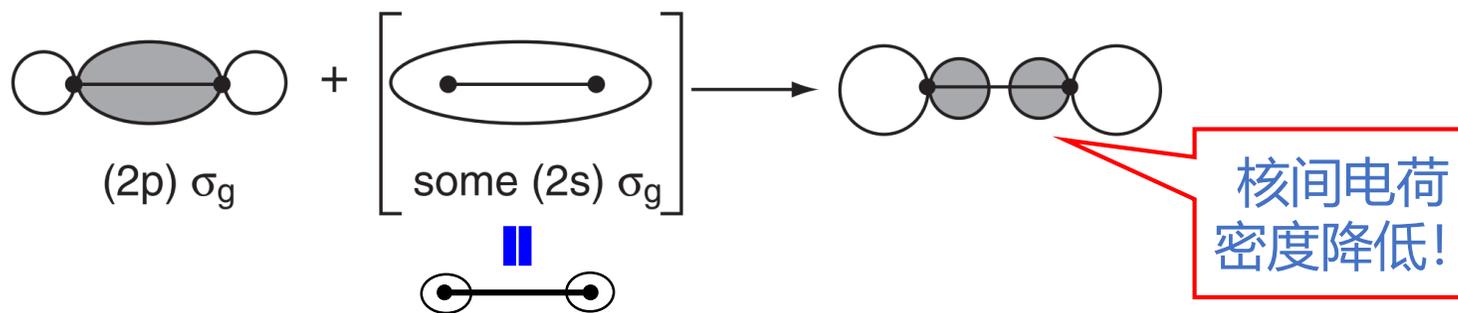


2.4 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

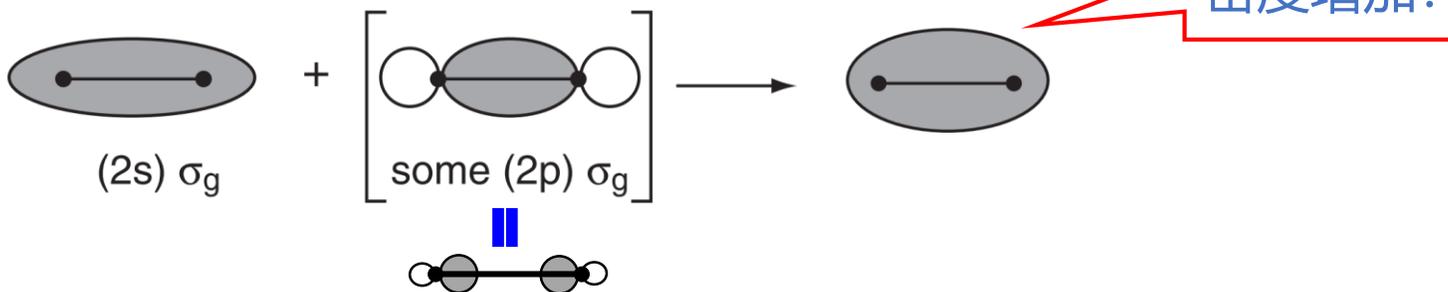
- 将一级近似下**对称性相同、能量相近**的 $(2s)\sigma_g$ 和 $(2p)\sigma_g$ MOs组合; 类似地, 将 $(2s)\sigma_u^*$ 和 $(2p)\sigma_u^*$ MOs组合!
- 一级近似下同类MO的能量越近, 相互作用越强, sp 混合后形成的新分子轨道能级分裂程度越大!



异相混合(Out-of-phase mixing)

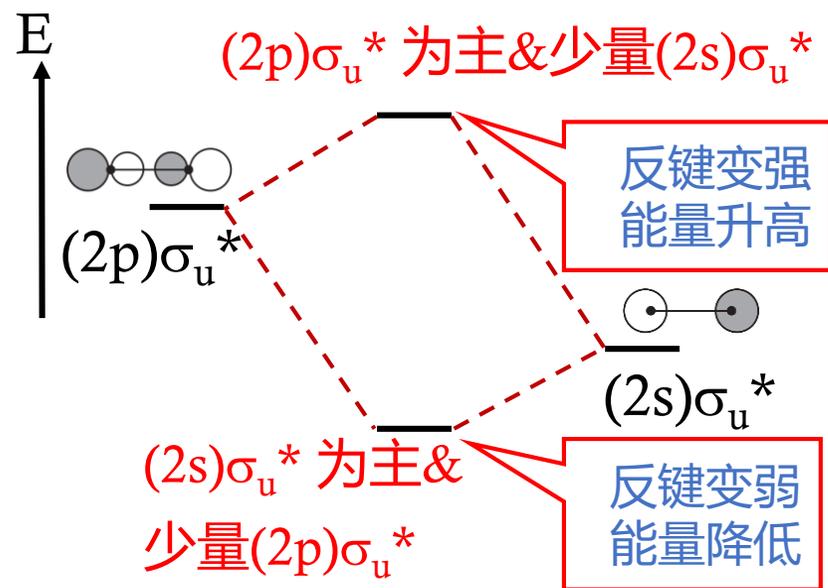


同相混合(In-phase mixing)

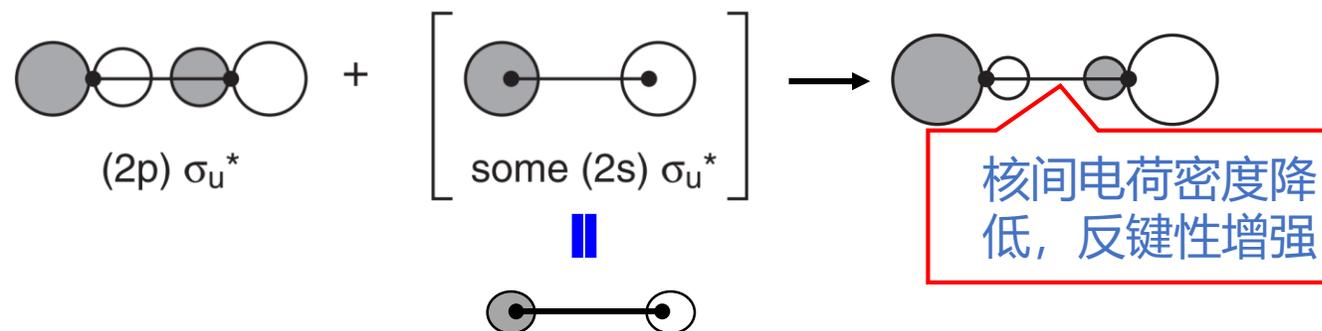




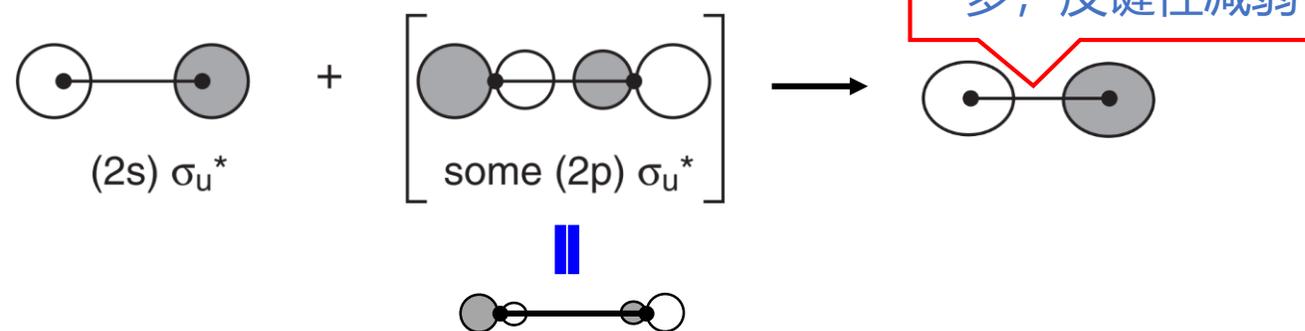
- $(2s)\sigma_u^*$ 和 $(2p)\sigma_u^*$ 分子轨道的混合亦相似



异相混合(out-of-phase mixing)

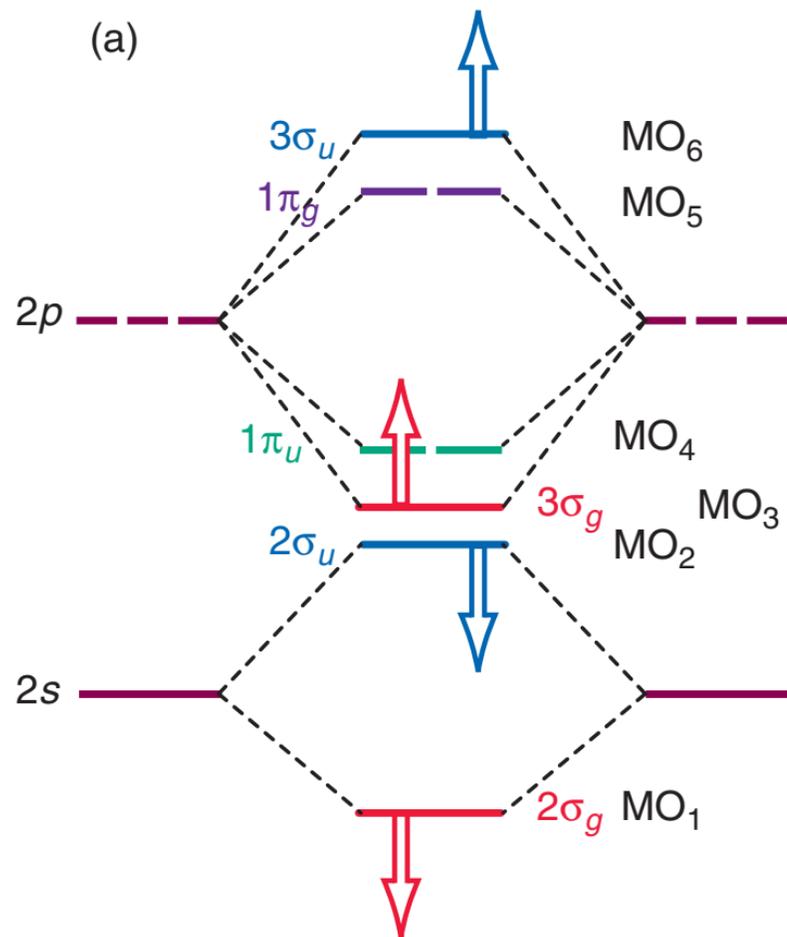


同相混合(in-phase mixing)

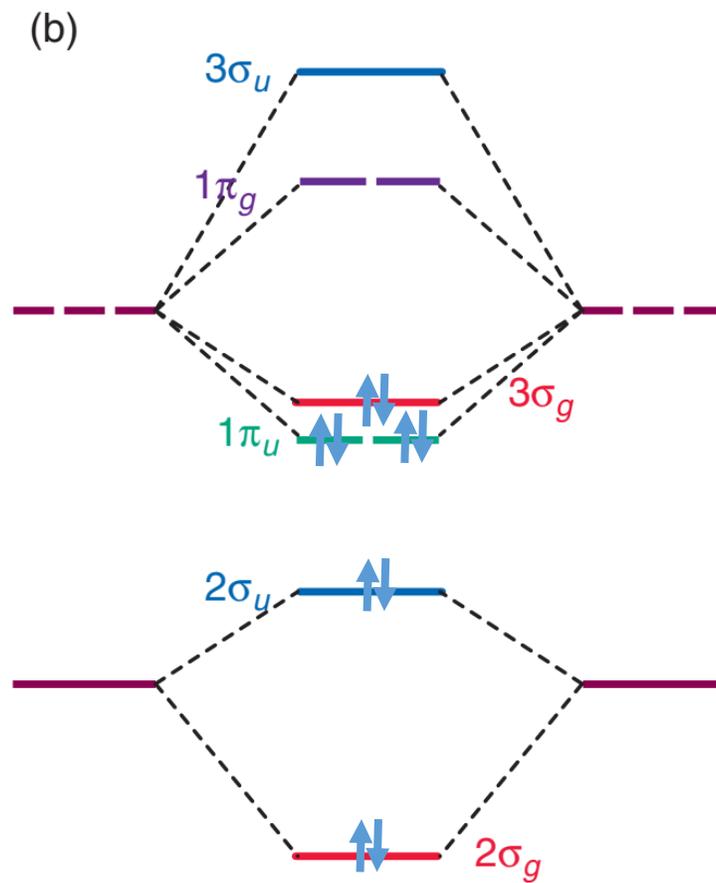




sp混杂前后分子轨道能级变化



sp混杂前(一级近似)



sp混杂后

基态电子排布(组态): $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

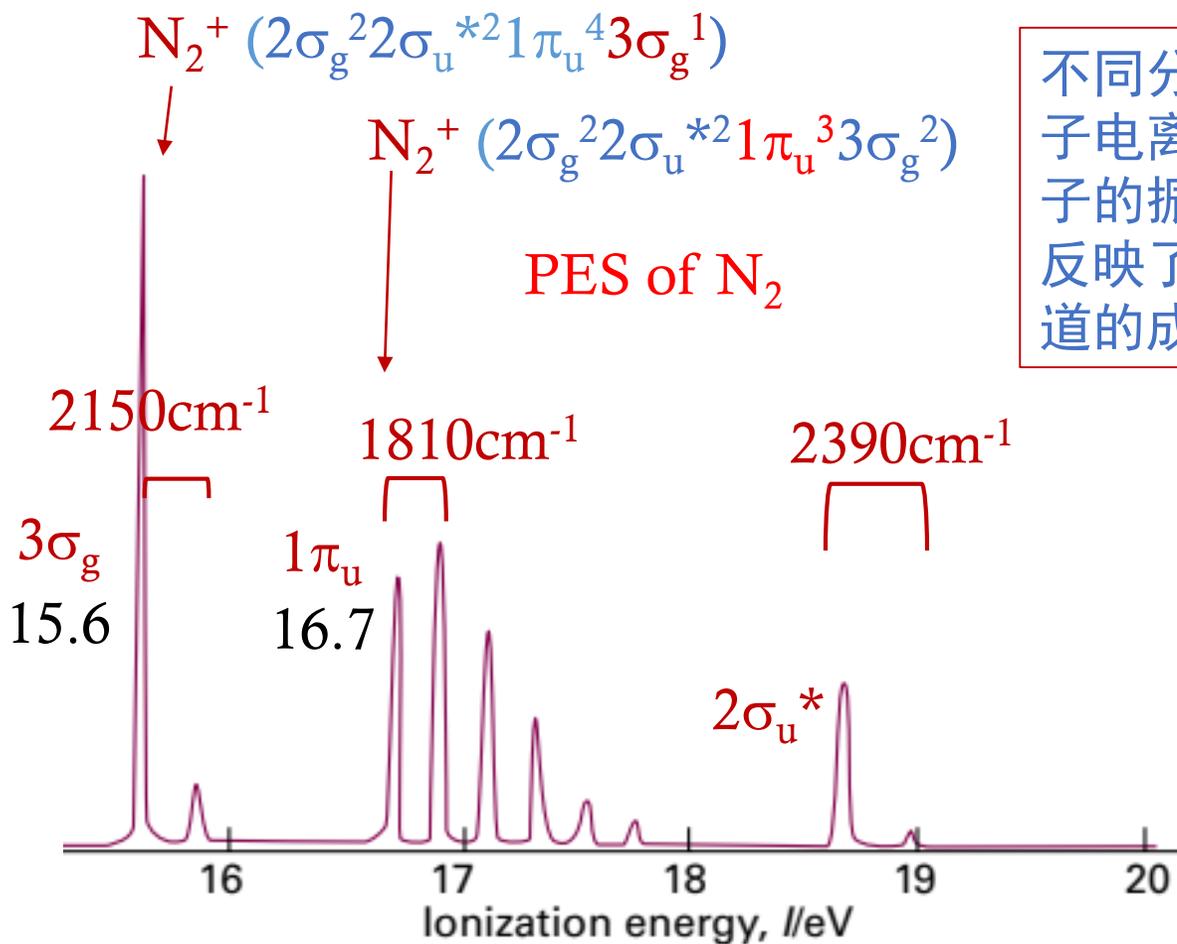
- sp混杂对称性许可, 程度高低有差异而已!
 - sp混杂后分子轨道符号中不宜标明原子轨道!
 - N_2 : $N(\text{VE}) = 10$
 - HOMO $\sim 3\sigma_g$
 - B.O. = $(8-2) = 3$
 - VB结构: $\text{:}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{:}$
 - sp混杂较为显著:
- X_2 ($X = \text{Li, Be, B, C, N}$)**



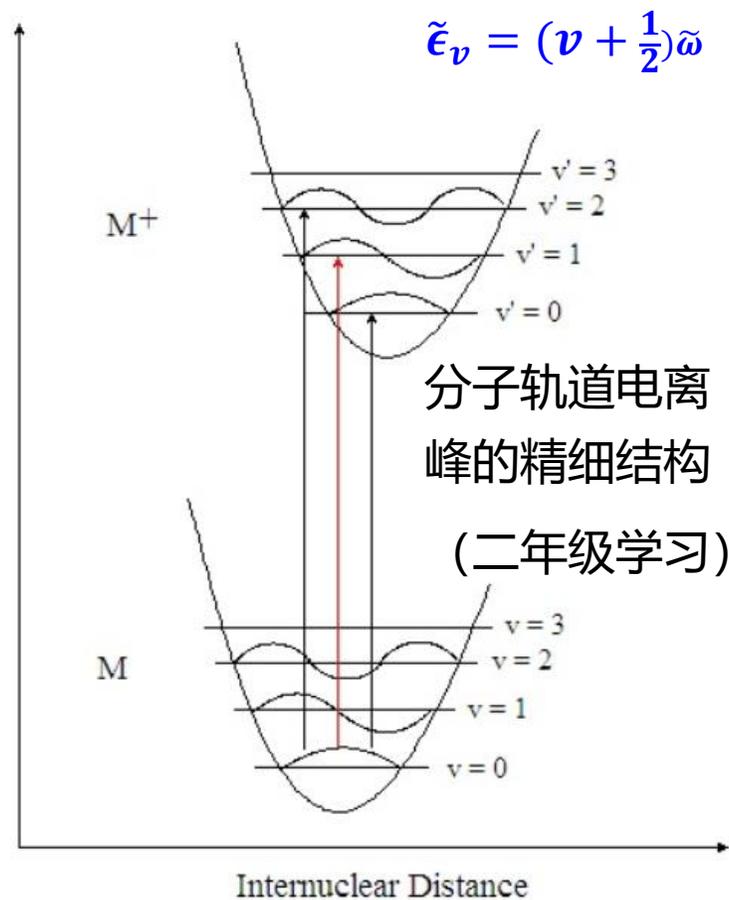
PES of N₂



- N₂分子基态电子排布(组态): $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ $\omega(\text{N}_2) = 2345\text{cm}^{-1}$
- PES(21.2 eV UV): 各峰均有振动精细结构—相应电子态正离子的振动激发态

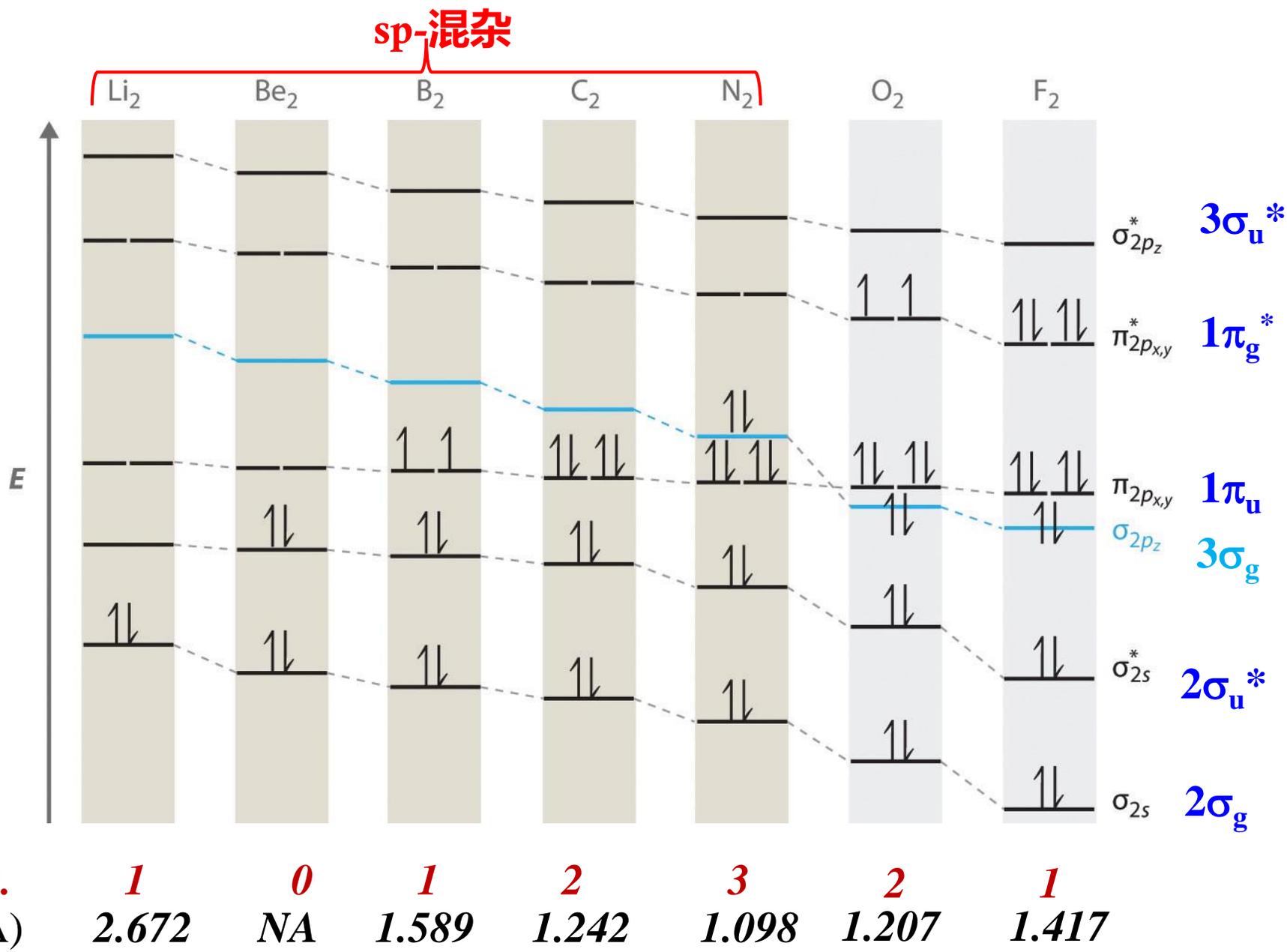


不同分子轨道的电子电离所产生正离子的振动频率变化反映了相应分子轨道的成/反键特性!





X₂分子轨道能级图

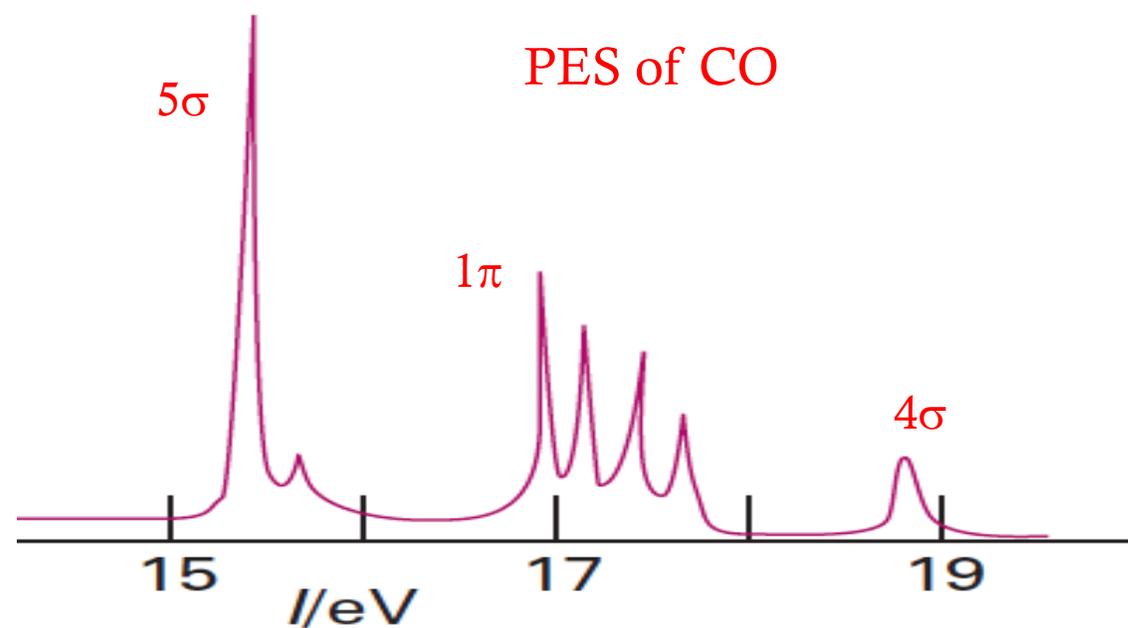
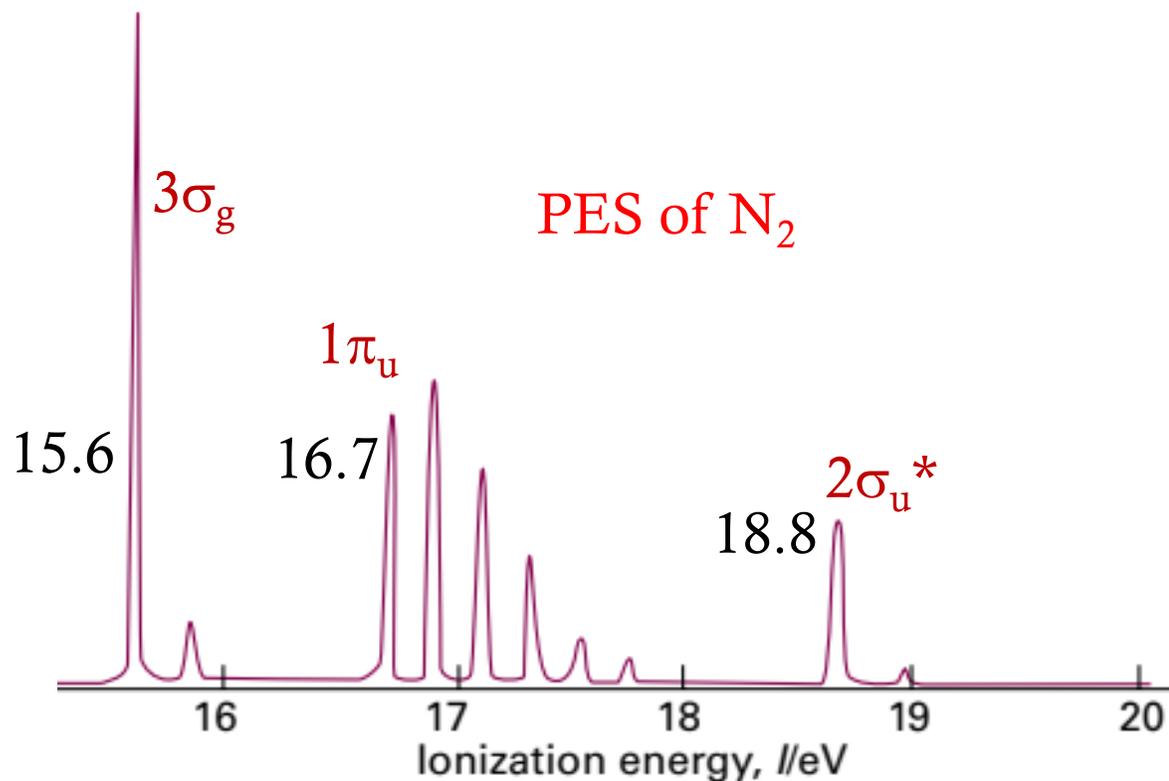




sp-混杂—异核双原子分子：CO --N₂的等电子体



- N₂电子排布(组态): $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$
- CO: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ 与N₂为等电子体—电子数相同、成键方式相似
(请自行绘制CO的分子轨道能级相关图!)

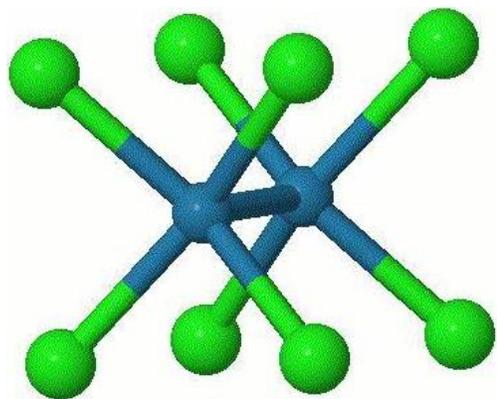




2.5 d轨道成键—金属-金属多重键

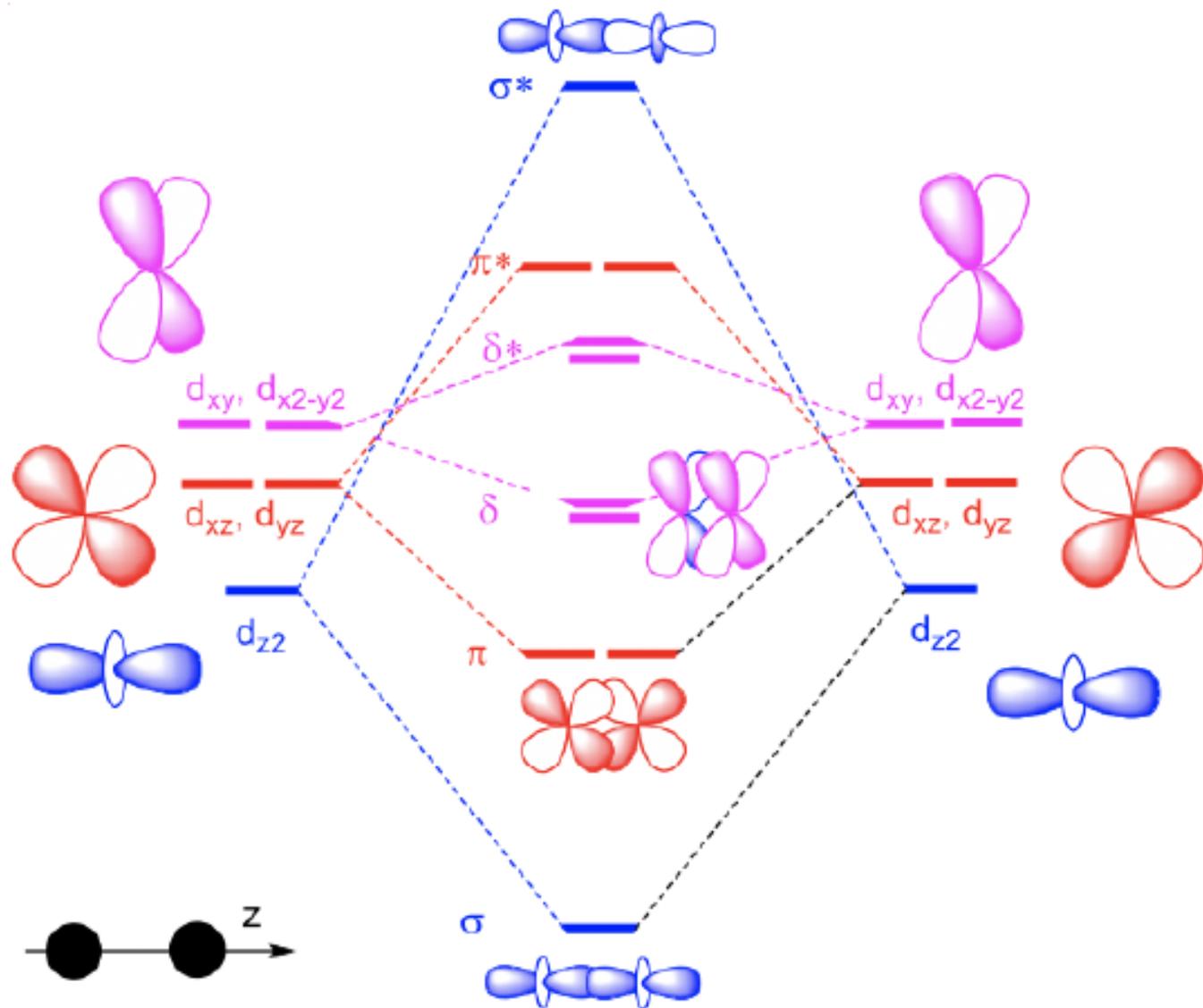


- ◆ 过渡金属d原子轨道间成键
- ◆ 首例金属-金属多重键化合物



Q1 Re-Re四重键如何形成?

Q2 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 有哪些对称元素?



[1] Cotton, F. A.; Harris, C. B. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 330.



作业:

- **习题: 13, 15, 17, 18**
- 复习: pp. 126-164, PW&JK; pp.80-106, Clayden
- 预习: pp. 164-178, PW&JK;