



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)

第三讲 (II-m-3)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn



2.6 多原子分子

- 多原子分子的分子轨道情况相对复杂!
- 运用分子轨道理论理解更大分子中电子运动波函数, 仍然可以使用原子轨道线性组合(LCAO) 的方法来预测其分子轨道形式。

• 分子轨道: $\psi_j = \sum_i c_{i,j} \phi_i$

第j个分子轨道 第i个原子轨道

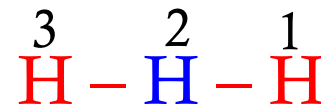
- 轨道数守恒: n 个原子轨道组合得到 n 个分子轨道!
- 组合两原则: 组成分子轨道的原子轨道必须对称性匹配且能量相近!
- 对称性规则: 正则分子轨道波函数相对于分子所许可的对称操作 $\hat{R}$ 要么对称, 要么反对称! !

多原子分子的正则分子轨道一般具有多中心(离域) 特性,
即分子轨道一般由多个原子的原子轨道组合形成!

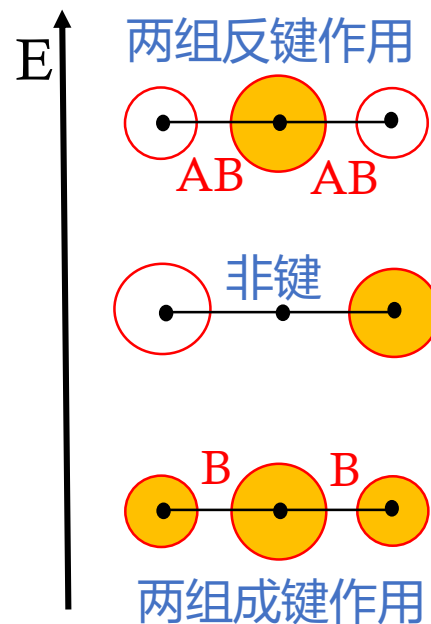
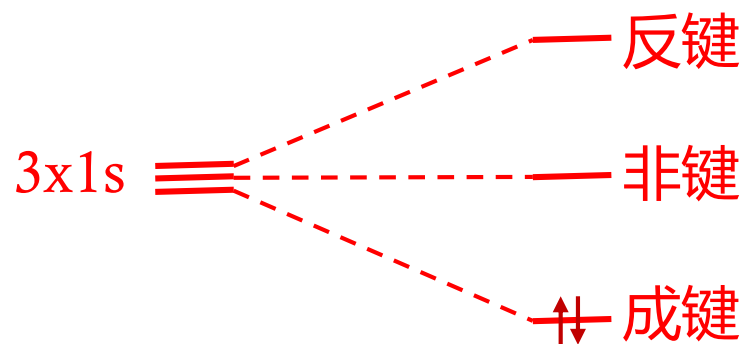
$$\hat{R}\psi_j = A\psi_j \quad A = 1 \text{ or } -1$$



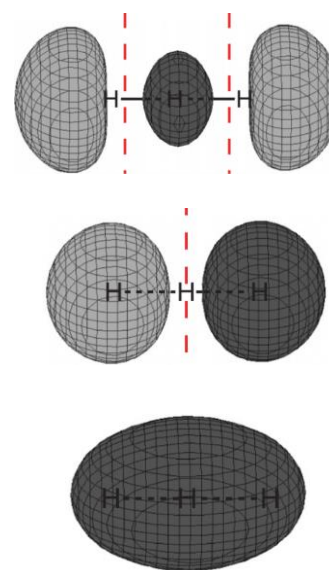
2.6.1 H_3^+ 离子 (直线型)



➤ 3个直线排列H原子的1s轨道组合 → 形成 3个MOs



3d 轮廓图



垂直键轴
的节面数?

2个节面

1个节面

无节面

节面数依序增多

➤ 每个MO均离域于整个分子!

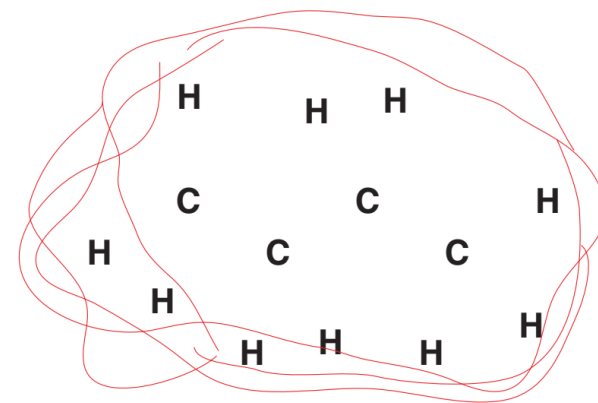
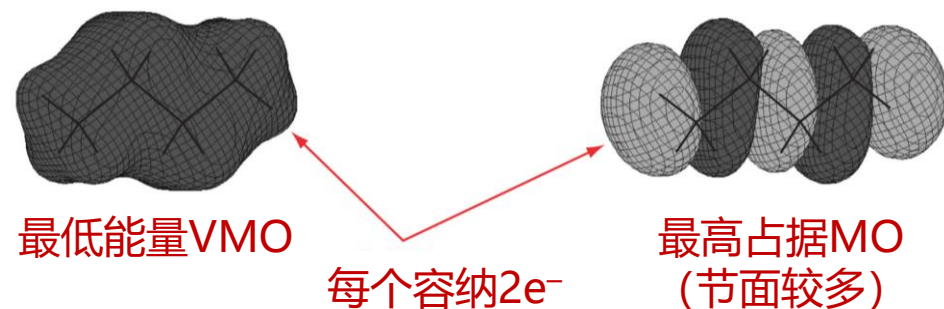
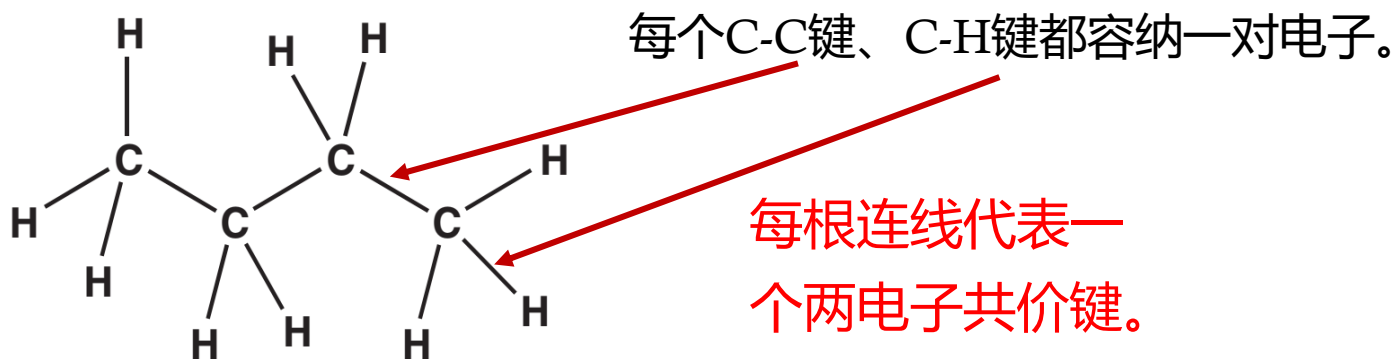
一维体系MO波函数的节面数规律:
随能级单调上升!



2.6.2 更大的分子 -- 丁烷 (C_4H_{10})

$$N(\text{VAO}) = 4 \times 4 (\text{C}) + 10 \times 1 (\text{H}) = 26 \quad N(\text{VE}) = 26 \quad \longrightarrow \quad N(\text{VMO}) = ?$$

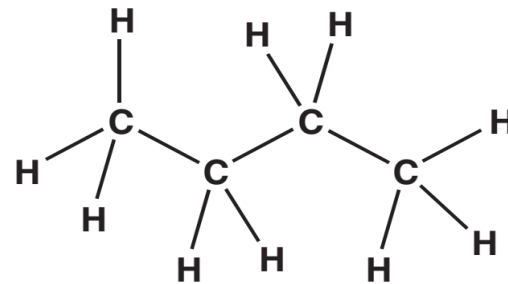
- 26 个MOs能量不同，均离域于所有14个原子！
- 对这样的复杂分子，离域分子轨道图像不太便于想象，需要借助量子化学计算软件。
- 经典Lewis结构式：两个原子通过一对电子键合在一起
- 朴素价键图像：两原子的原子轨道重叠成键——“直观”！
但缺乏电子能量信息，不便于判断化学反应性！



MO 图像—26个电子占据13个离域MOs, 每个MO容纳2个电子。



2.6.3 分子轨道的近似处理



➤ Example: 丁烷 (C_4H_{10}) $N(\text{VMO}) = 26$

- 实用做法：将两个原子间的键用近似的定域分子轨道(Localized molecular orbital, LMO)描述。

$$\text{LMO} = c_1 \times \text{A.O.}(\text{atom1}) + c_2 \times \text{A.O.}(\text{atom2})$$

同相相加 → 成键LMO
反相相加 → 反键LMO

例如，丁烷中每个C-C键、C-H键都可用一个成键(和反键)LMO来描述。

- 难题：AO与键的取向往往不一致，不利于AO间成键时的有效重叠。

例如，丁烷中 $\angle\text{HCH} \approx \angle\text{HCC} \approx \angle\text{CCC} \approx 109.5^\circ > 90^\circ$ (C原子三个2p轨道间夹角)

- 规避难题：将原子轨道杂化(hybridization)，形成取向合适的杂化原子轨道(hybrid atomic orbitals, HAOs)，再与相邻原子的AO (或HAO) 有效重叠形成LMO。

Linus Pauling (1901-1994)于上世纪二、三十年代为价键理论提出杂化轨道理论，专著*The Nature of the Chemical Bond*，获诺贝尔化学奖(1954)&和平奖(1962)。

<http://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb06.html>





鲍林学术家族树(节选)

莱纳斯·鲍林 (Linus Pauling)

1954&1962 Nobel Prize

威廉姆·利普斯康姆 (William Lipscomb)

1976 Nobel Prize



罗阿德·霍夫曼 (Roald Hoffmann)

1981 Nobel Prize

卢嘉锡



张乾二



讲台上的我



在座的你们!

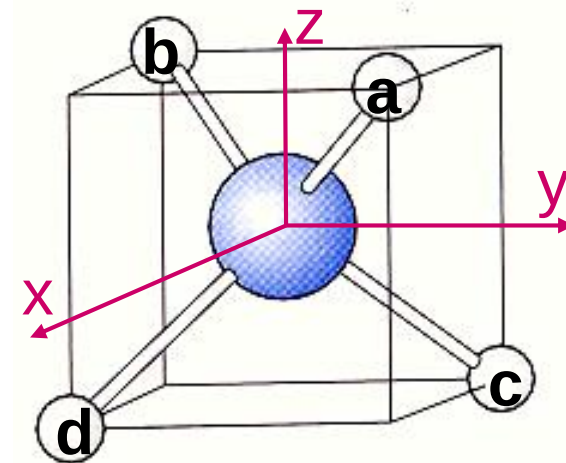
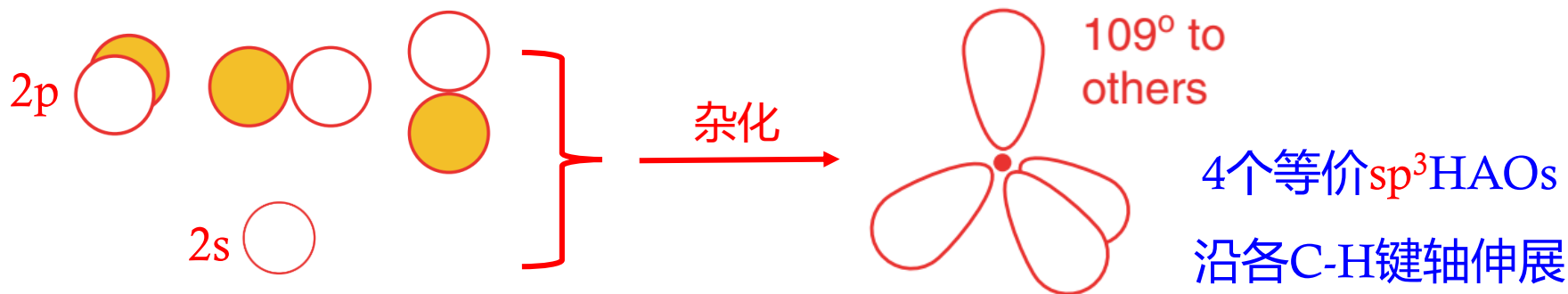
更加宽广的世界在等待你们!



2.6.4 原子轨道杂化与定域分子轨道(LMO) e.g. 甲烷 (CH_4)

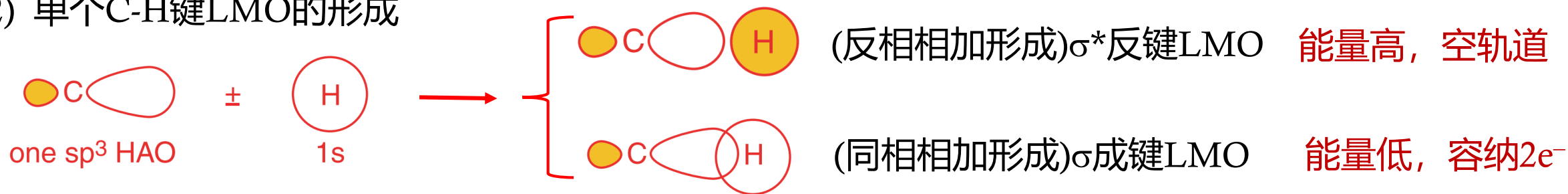
- $N(\text{VAO}) = 4(\text{C}) + 4 \times 1(\text{H}) = 8 \rightarrow N(\text{VMO}) = 8 \xrightarrow{N(\text{VE}) = 8} 4 \text{ 个占据MOs} \& 4 \text{ 个空MOs!}$

1) 中心C原子价层轨道 sp^3 杂化



$\angle \text{HCH} = 109.5^\circ$

2) 单个C-H键LMO的形成

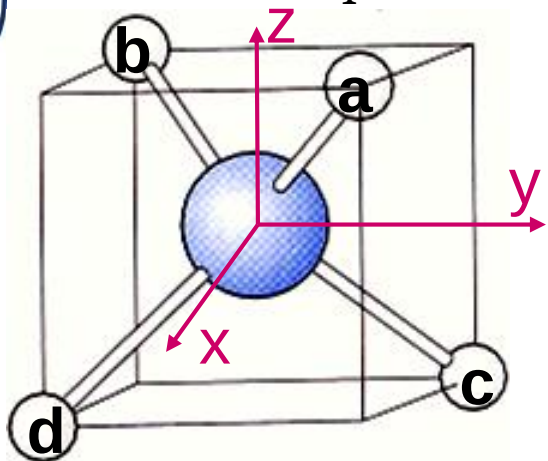


(+/-分别表示同/反相相加)

σ 键--LMO波函数具轴(圆柱)对称性!



2.6.5 CH₄的定域分子轨道图像与能谱

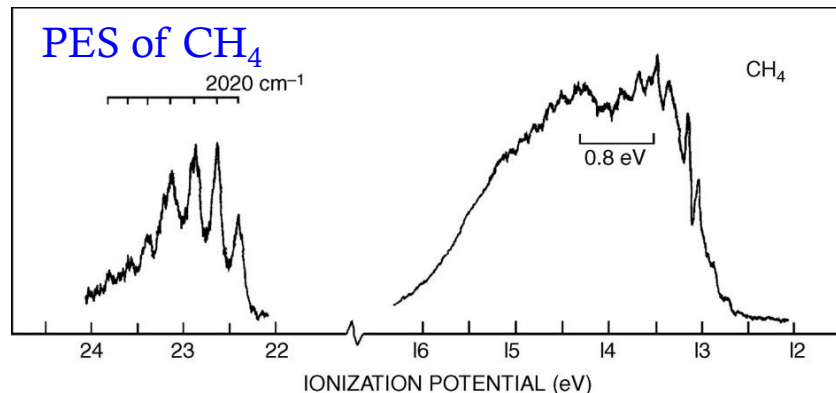


参与杂化AO的能量平均化:

$$E_{sp^3} = (E_{2s} + 3E_{2p})/4$$

$$\Delta E_{sp^3} = E_{sp^3} - E_{2s}$$

$$= 3(E_{2p} - E_{2s})/4 = \frac{3}{4}\Delta E_{2p-2s}$$

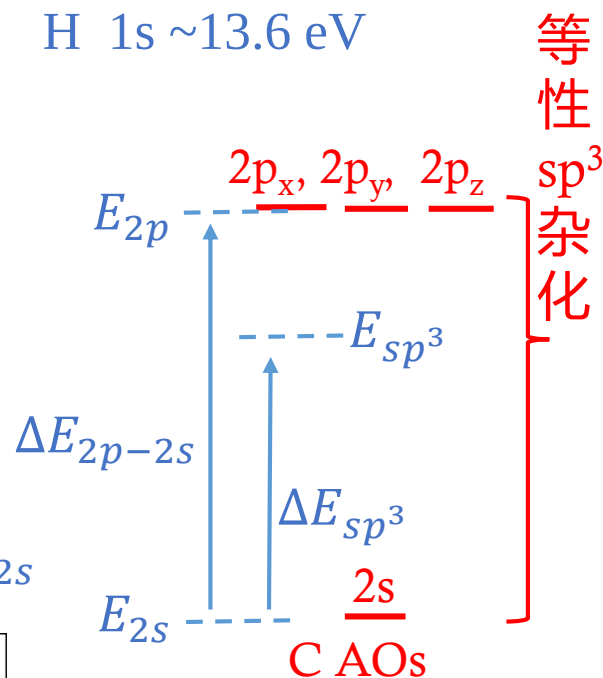


IE:

C 2p ~ 10.7 eV

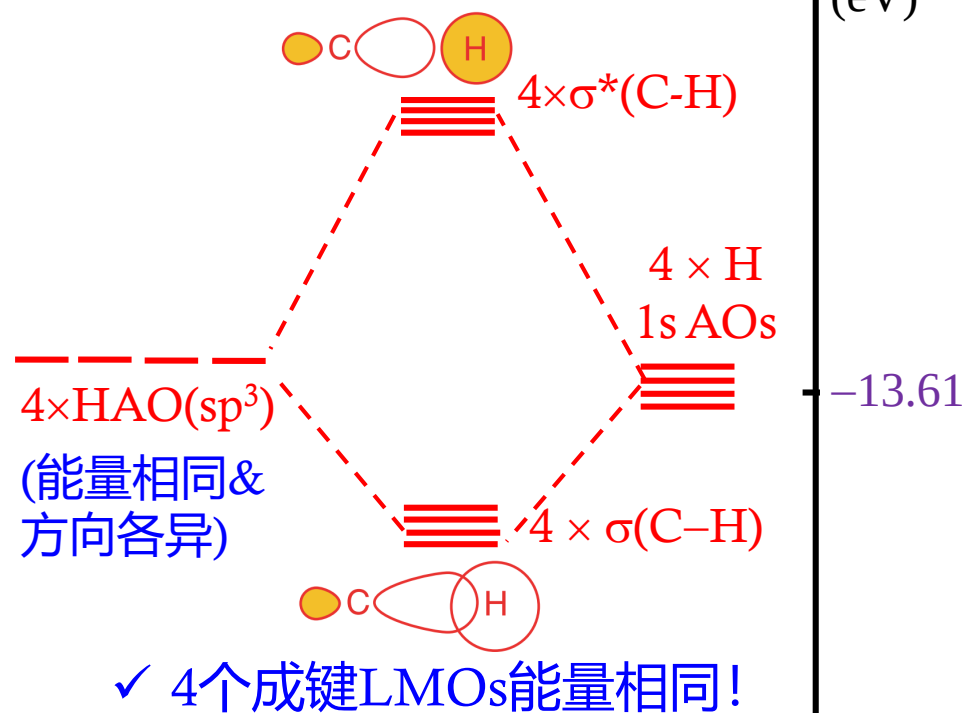
C 2s ~ 19.5 eV

H 1s ~ 13.6 eV



定域分子轨道图像

✓ 4个反键LMOs能量相同!



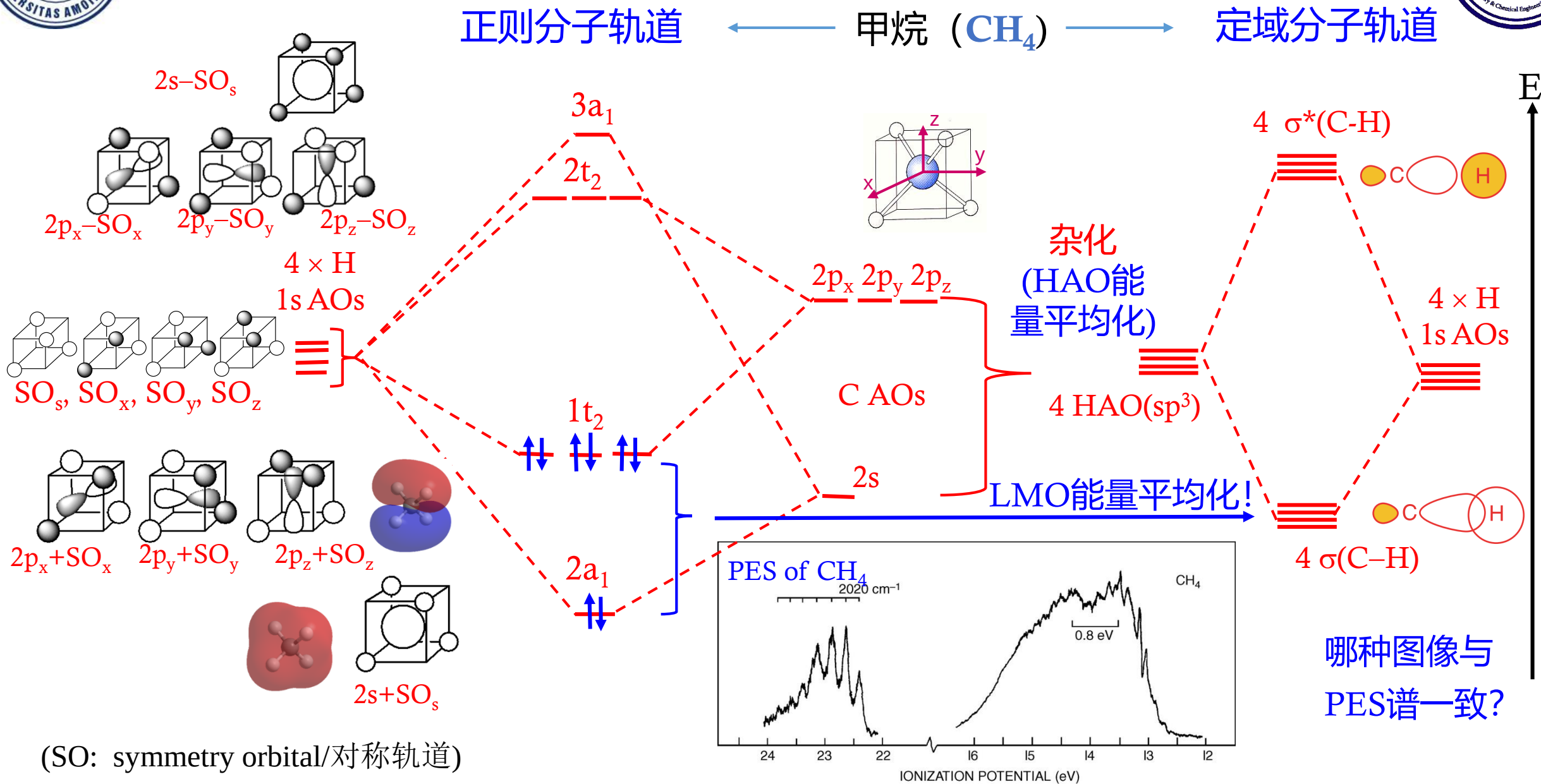
• LMO图像解释了4个C-H键的(键长)表观等价性!

• LMO图像不能合理描述分子中价电子的真实能量分布!

HAOs能量平均化 → LMOs能量平均化! (模型主观性!)



2.6.6 CH₄的定域分子轨道 vs. 正则分子轨道(CMO)





2.6.7 杂化&定域分子轨道图像的优缺点

◆ 优点

- 简化成键图像 – 符合所谓的“**化学直觉**”！；
- 给出了指向成键原子或孤对方向的杂化轨道；
- 给出了位于原子间或孤对电子的定域分子轨道；
- 便于描绘**化学反应机理** (下一章)!!

◆ 缺点

- 简单杂化不能给出**分子内电子运动不同能级的最佳分布图像**；
- **鼓励了电子定域化运动的虚假图像**，实际上，分子中电子运动离域于诸多原子甚至是全部原子！

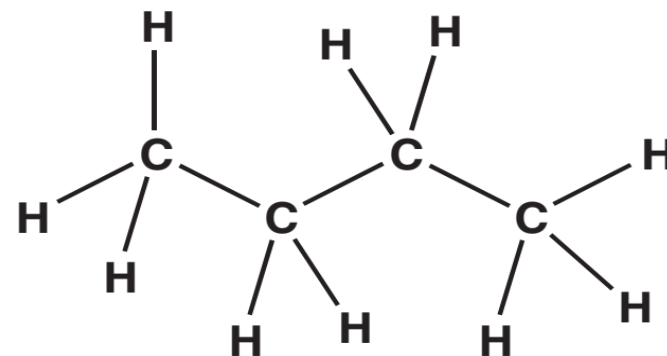
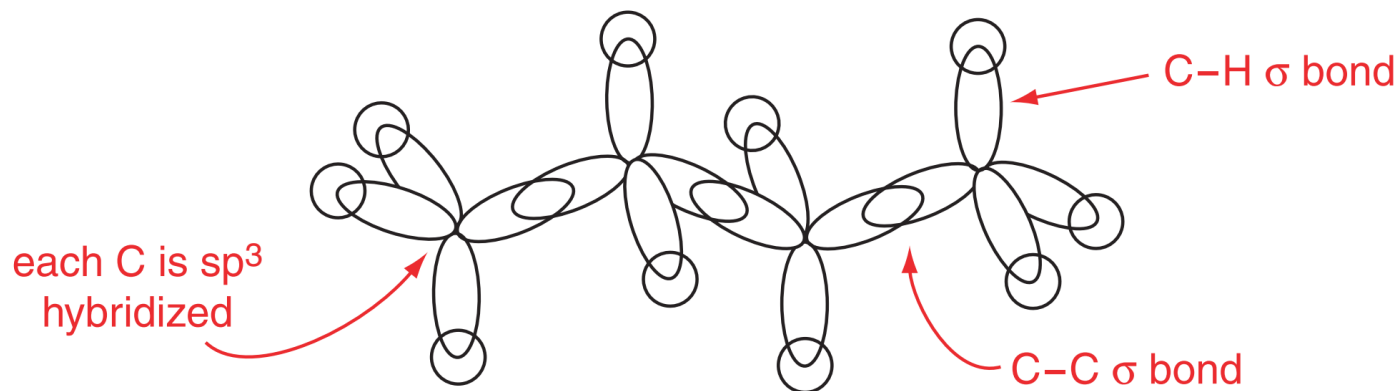
◆ **原子轨道杂化的本质： 基于分子结构来理解成键的**唯象**工具！！！！！！**

- 根据分子结构来确定原子的杂化轨道类型！
- **因此不应使用杂化轨道理论来判断分子结构！ -- 更简单的VSEPR理论更强大！**



2.6.8 丁烷的定域分子轨道描述

- 根据原子排列的几何结构判断原子杂化类型：每个碳原子均采取 sp^3 杂化；
- 碳原子的每个HAO与紧邻的H 1s 或 C HAO形成一个成键（和反键） σ 型LMO。



(仅画出了各C-H和C-C键的成键LMO！反键均略去)

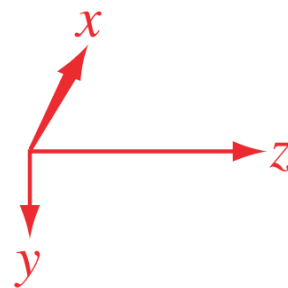
- 总计 **10** 个 $\sigma(\text{C-H})$ MOs & **10** 个 $\sigma^*(\text{C-H})$ MOs;
 3 个 $\sigma(\text{C-C})$ MOs & **3** 个 $\sigma^*(\text{C-C})$ MOs
- LMOs的能级分布图: ?(课后自行推敲!)



2.6.9 结构决定杂化类型

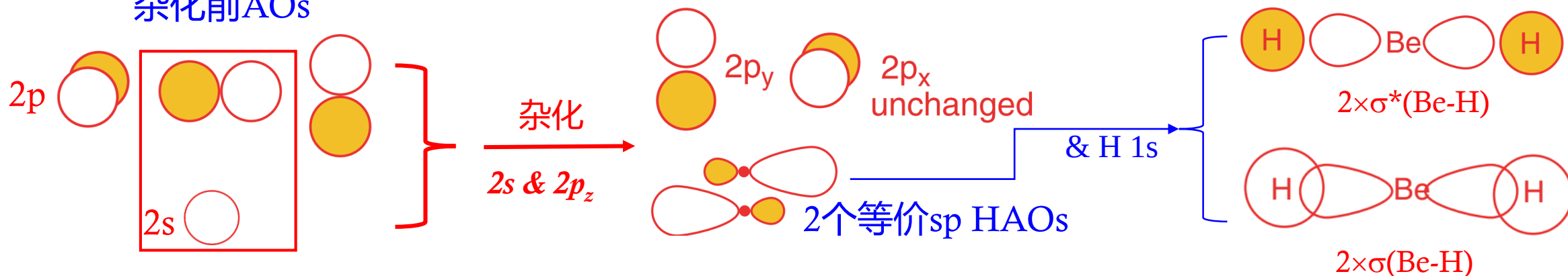
◆ sp 杂化 e.g., BeH_2

气态分子结构—直线形

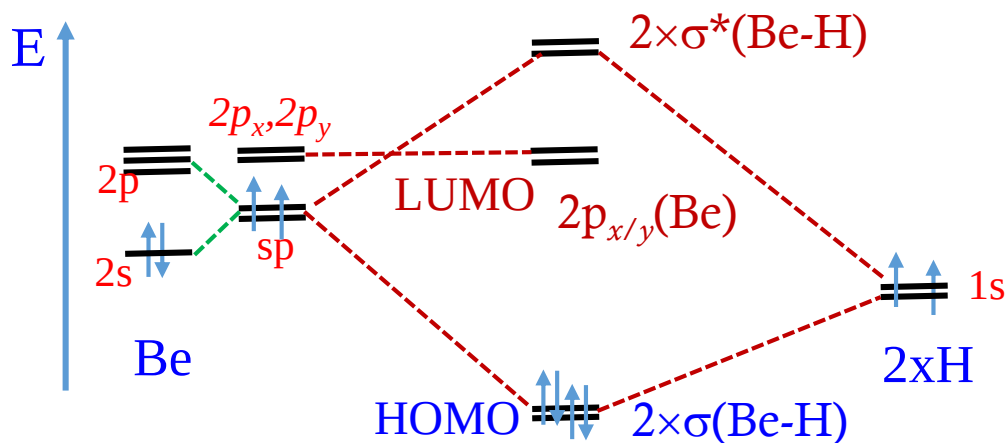


- 参与成键的中心原子AOs: **Be原子2s和2p_z**
- Be原子的2s和2p_z先杂化, 形成夹角为180°的两个 **sp HAOs**, 再分别与H 1s形成 $\sigma(\text{Be-H})$ 键:

杂化前AOs



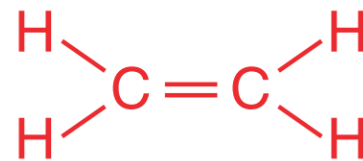
- 分子各LMO的能级分布
(继承+发展):



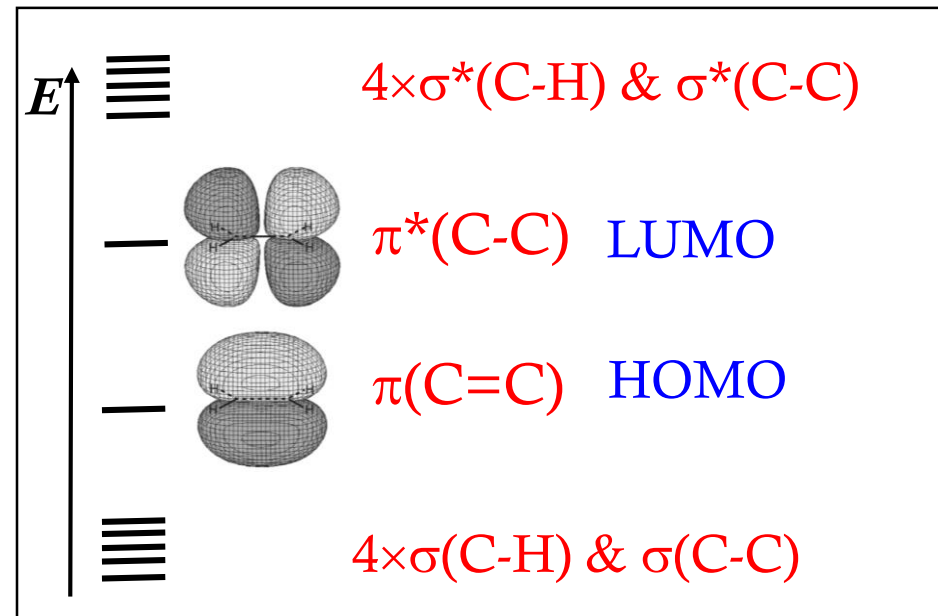
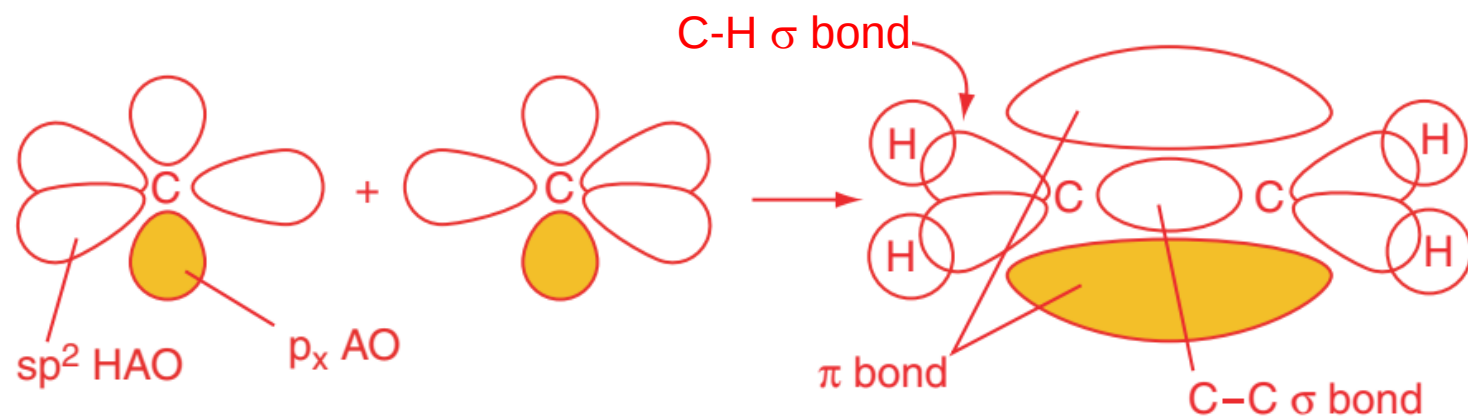
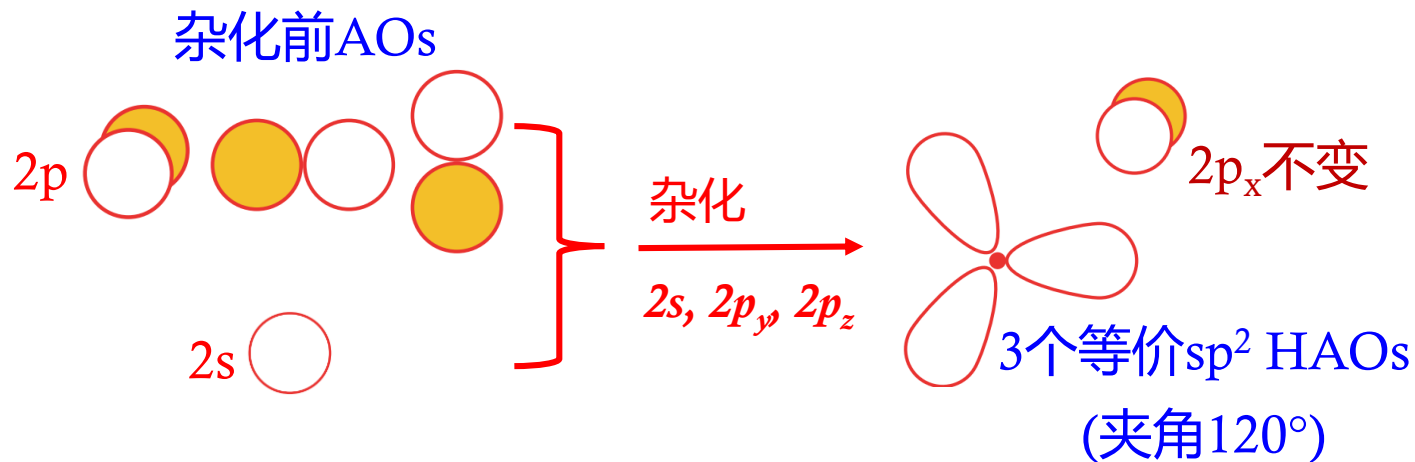
Q: BeH_2 通常以聚合物形式存在, 如何从电子结构层次理解?



Example: 乙烯 C_2H_4



- C原子 sp^2 杂化;



- 反键LMOs: ?
 $4 \times \sigma^*(C-H), \sigma^*(C-C), \pi^*(C-C)$
- 成键LMOs: ?
 $4 \times \sigma(C-H), \sigma(C-C), \pi(C-C)$

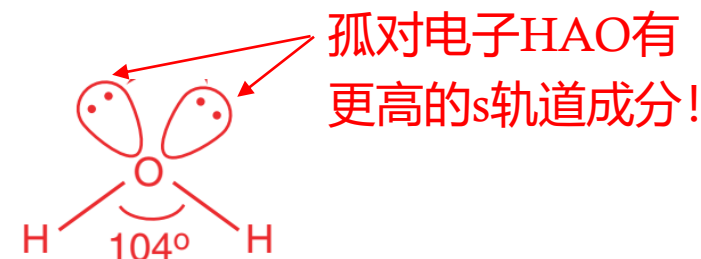
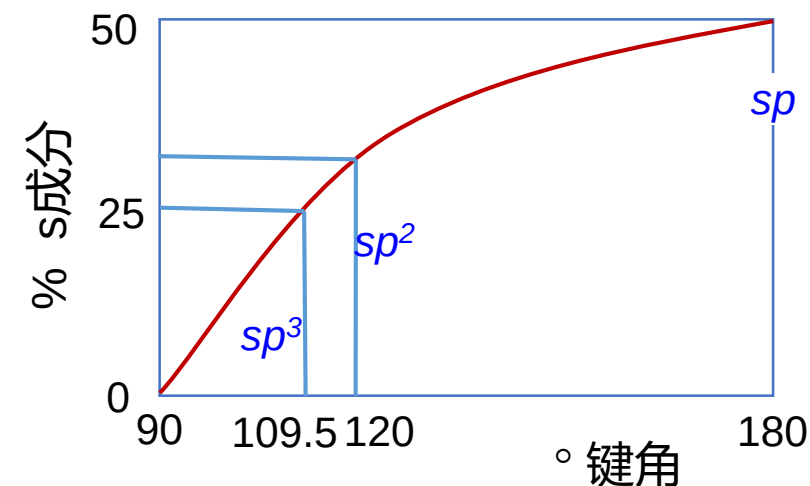


2.6.10 键角与杂化



杂化形式	等性sp	等性sp ²	等性sp ³
键角	180°	120°	109.5°
HAO成分	0.5 s + 0.5 p	(1/3) s + (2/3)p	(1/4) s + (3/4) p
典型分子	BeH ₂ 、C ₂ H ₂	BH ₃ 、BF ₃	CH ₄ 、NH ₄ ⁺

- HAO间夹角越大，HAO中s轨道成分越高！
- H₂O: 1) $\angle\text{H-O-H}=104.5^\circ$ ，杂化类型与程度？
→ sp³，O-H键中O HAO的s成分<1/4，p成分>3/4！
- H₂S: $\angle\text{H-S-H}=92^\circ$ ，杂化类型与程度？
- 不应该用杂化轨道理论来判断键角相对大小!!
- 思考题：试判断C原子等性sp、sp²杂化轨道的能量高低。

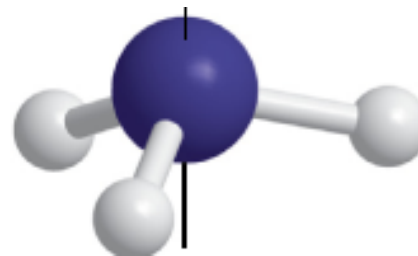




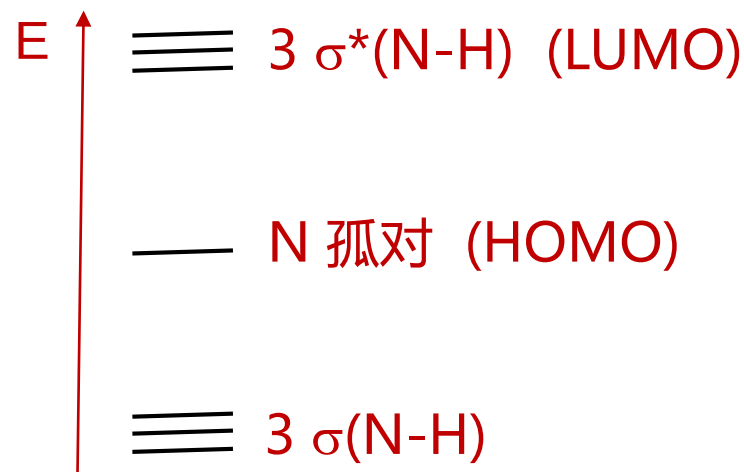
原子轨道杂化与定域键图像的更多例子

◆ NH_3 (ammonia): $\angle\text{H-N-H} = 107.8^\circ$

- N原子杂化类型?
- N原子各HAO中s成分相对高低?
- 分子中各LMOs及相对能量分布, 指出LMO图像下的 HOMO & LUMO。
- 类似物: H_3O^+ , $\angle\text{H-O-H} = 113.0^\circ$



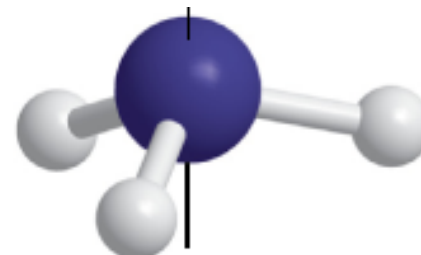
- N原子采取不等性 sp^3 杂化;
- $\angle\text{H-N-H} = 107.8^\circ < 109.5$ (等性 sp^3 杂化), 故用于形成N-H键的HAO中s成分 $< 1/4$, 而孤电子对所在HAO的s成分 $> 1/4$ (利于孤对的稳定!);
- LMOs: $3 \times \sigma(\text{N-H})$, N 孤对, $3 \times \sigma^*(\text{N-H})$,





原子轨道杂化与定域键图像的更多例子

- ◆ PH_3 (phosphine): $\angle\text{H-P-H} = 94^\circ$
 - P原子杂化类型?
 - P原子各HAO中s成分相对高低?
 - 分子中各LMOs及相对能量分布, 指出LMO图像下的 HOMO & LUMO。





2.6.11 d轨道参与杂化

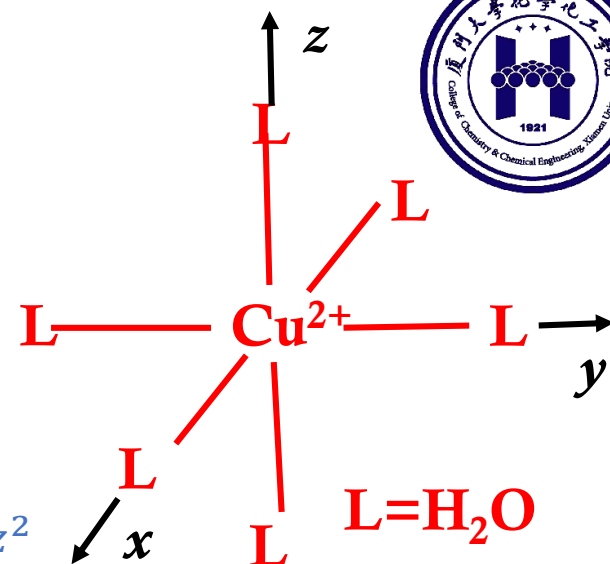


- 原子中能量较低的d轨道可用于成键时，也会参与形成杂化轨道。

例1: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (八面体) $\longrightarrow$ Cu^{2+} 几个HAO? 6个!

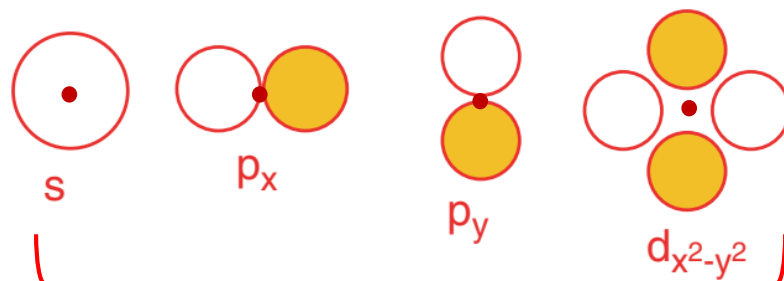
需要哪几个AO参与杂化?

4s, 3个4p, 与成键方向相关的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}
 $\longrightarrow$ sp^3d^2 杂化

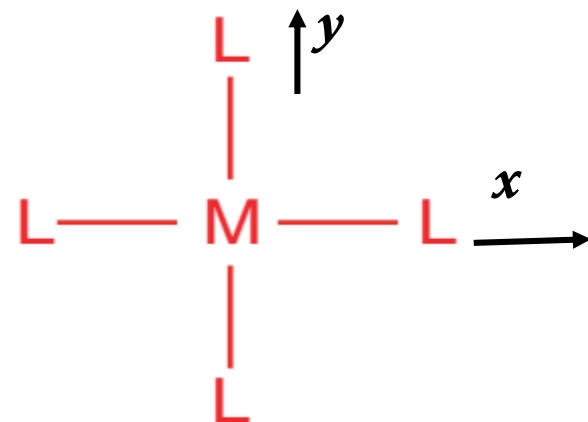
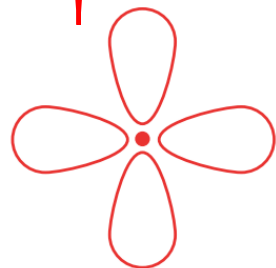


例2: ML_4 (平面四边形)

需要哪几个AO参与杂化?



4个等性的 sp^2d 杂化轨道



注意: 须仔细甄别参与杂化的d原子轨道所属能层!



2.6.12 杂化类型小结

Geometry	Possible hybridization of central atom	Example
linear	sp	BeF ₂
trigonal planar	sp ²	BF ₃
tetrahedral	sp ³	CF ₄
square planar	sp ² d or p ² d ²	Pt(Cl) ₂ (NH ₃) ₂
trigonal bipyramidal	sp ³ d or spd ³	PF ₅ ??
octahedral	sp ³ d ²	SF ₆ ??

是否还有其它
杂化形式?

现代量子力学计算结果表明P(S)的价层d轨道参与F-P(F-S)键的程度极低!

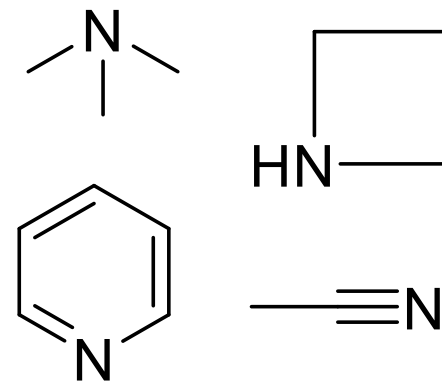


思考题



1. 现代量子力学计算表明， SF_6 中S原子3d轨道并未参与成键。若假设其F-S成键仅涉及各原子的价层p轨道，则这些原子轨道如何组成F-S键分子轨道？
2. 直线形配位化合物如 $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ 中Pt并非取sp杂化，其杂化涉及哪些价层原子轨道？
3. 运用分子轨道理论说明乙烷、乙烯、乙炔中C-H键长依序缩短、键能依序增大的原因！
4. 运用分子轨道理论解释以下含氮化合物的性质*变化规律！

	IE(eV)	质子亲合能 (kJ/mol)	气相碱性 (kJ/mol)
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	7.85	948.9	918.1
氮杂环丁烷	8.63	943.4	908.6
吡啶	9.26	930.0	898.1
CH_3CN	12.20	779.2	748.0



* 数据取自NIST webbook: webbook.nist.gov



2.7 离域键 (delocalized bonding)—共轭效应(conjugation)

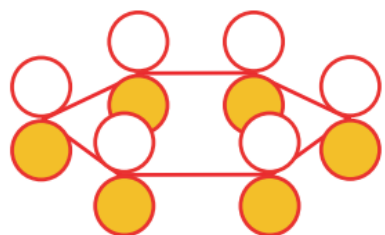
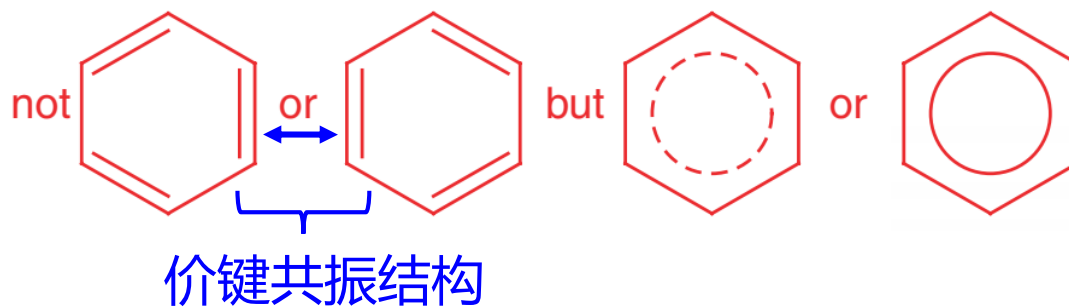
例1: Benzene (C_6H_6)

该分子的 σ -骨架成键可以借助此前的原子轨道杂化和LMO近似来理解!

- 每个C原子 sp^2 杂化后, 分别与其近邻C或H原子形成C-C或C-H σ LMOs.
- 每个C原子均有1 个未杂化2p轨道 (垂直于分子平面), 形成**共轭 π 键!**

简单的定域 π 键图像不再适用!

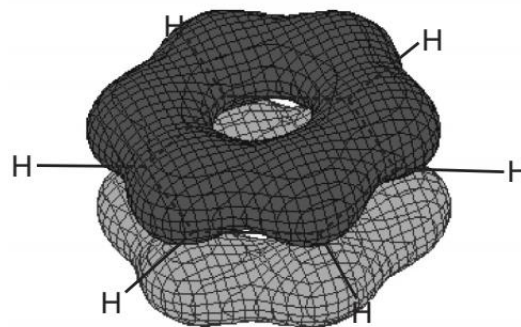
6 πe 内禀地离域于六个碳原子!
(cyclic π -conjugation)



6 AOs



6 MOs



the lowest energy π MO

(二年级课程将会详细介绍获得类似
 π 共轭体系离域分子轨道的方法!)



例2： 丁二烯 (butadiene) C_4H_6

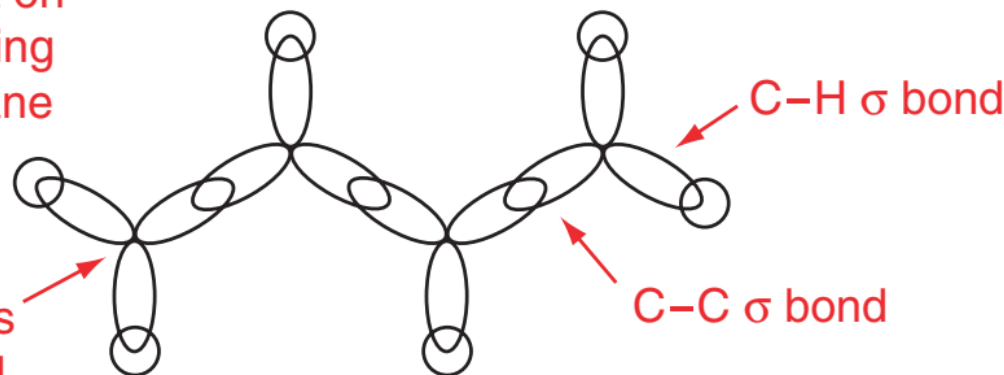
➤ C原子杂化形式: sp^2

➤ 如何形成其 σ 骨架 ?

$6 \times \sigma(C-H)$ & $3 \times \sigma(C-C)$

1 p orbital left on
each C pointing
out of the plane

each carbon is
 sp^2 hybridized



➤ 每个C原子均有1 个未杂化2p AO垂直于分子平面, 形成离域 π 键

(亦称大 π 键, π_n^k , $n = \pi$ 原子轨道数, $k = \pi$ 电子数)

- C2-C3旋转势垒 (30 kJ/mol) > 典型C-C单键旋转势垒 (15 kJ/mol)
- 4 个 p_π AOs列队形成 ? 个离域 π -MOs , 如何构筑?
- 利用一维线式体系的正弦波函数规律 – 图形方法

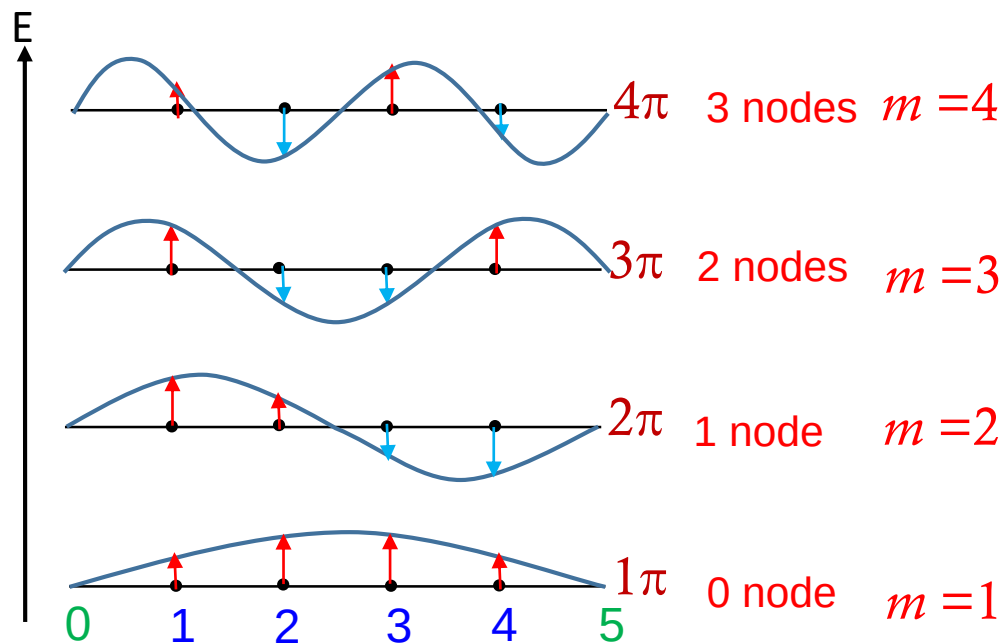




2.7.1 线式多烯烃 π -MOs: 原子轨道线式排列的图形方法

n 个 p_π (或 s) AOs 排成一行, 组合形成 n 个离域分子轨道: 能量依序上升, 波函数节面数依序升高, 分子轨道的近似形式可由基于正弦函数规律(源于一维势箱模型)的图形方法来构造:

- 将 n 个原子 ($1, 2, \dots, n$) 等距离排成一条直线, 再在两端等距离加上两个假想原子(标为 $0, n+1$);
- 按 π -MO 轨道能级数 m ($m = 1, 2, \dots, n$) 由低到高的顺序, 以两端的假想原子为端节点(波函数值为 0), 在其间画出弧度总长为 $m\pi$ 的正弦波, 则第 m 能级的 π -MO 波函数节点数(不含端节点)为 $m-1$ 。



- 第 m 能级 ($m = 1, 2, \dots, n$) 的 π -MO 波函数为:

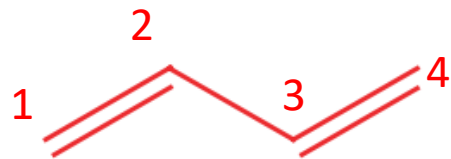
$$\varphi_m = \sum_{j=1}^n c_{m,j} \phi_j \quad (\phi_j \sim \text{第 } j \text{ 个原子的 AO})$$

$$c_{m,j} \propto \sin\left(\frac{mj\pi}{n+1}\right) \quad \text{or} \quad c_{m,j} = A \sin\left(\frac{mj\pi}{n+1}\right)$$

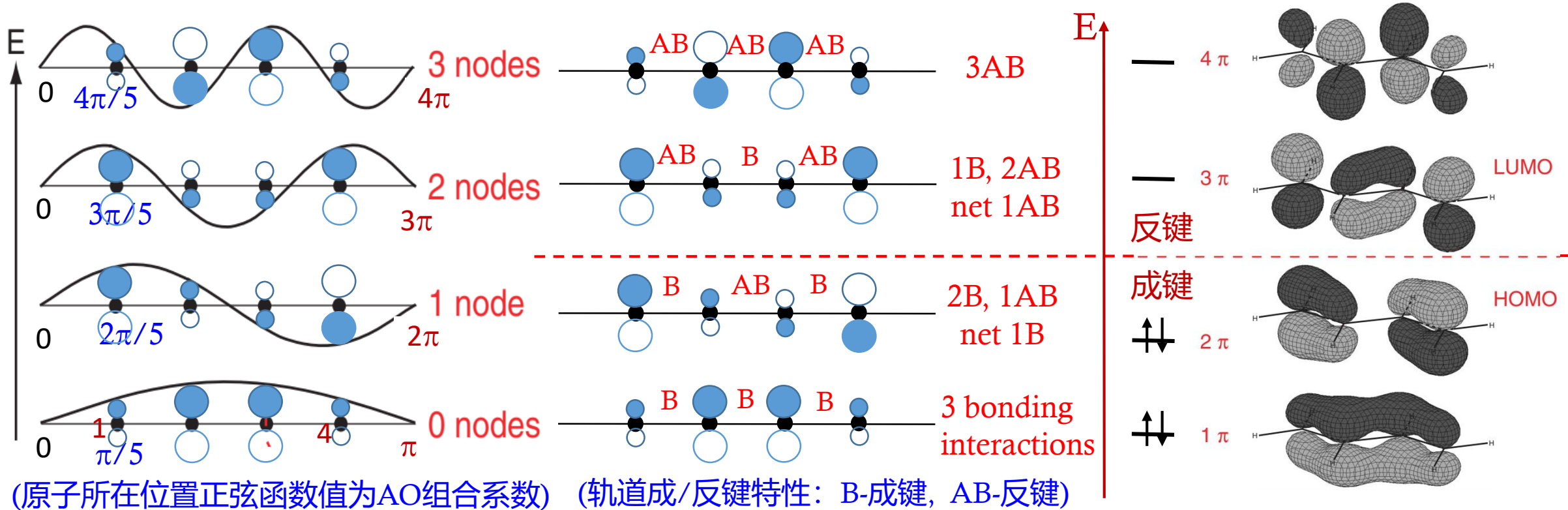
i.e., 第 j 个原子 AO 的组合系数与对应位置的正弦波函数值成正比, 其大小代表 AO 的贡献大小, 符号代表 AO 参与组合的叠加方式。--当下不必强记, 能画出各 MO 素描图即可。



2.7.2 丁二烯的离域 π 分子轨道



- 丁二烯: $4 \text{ C } p_{\pi} \text{ AOs} \rightarrow 4 \pi\text{-MOs} (4e^-)$ (基于一维势箱模型正弦波函数规律的图形方法!)



(原子所在位置正弦函数值为AO组合系数) (轨道成/反键特性: B-成键, AB-反键)

- C2和C3原子间有些许双键特征! (旋转势垒高于一般C-C单键!)
- HOMO&LUMO: 1,4位AOs贡献大 $\rightarrow$ 亲核&亲电型反应均优先发生于1,4位碳原子!

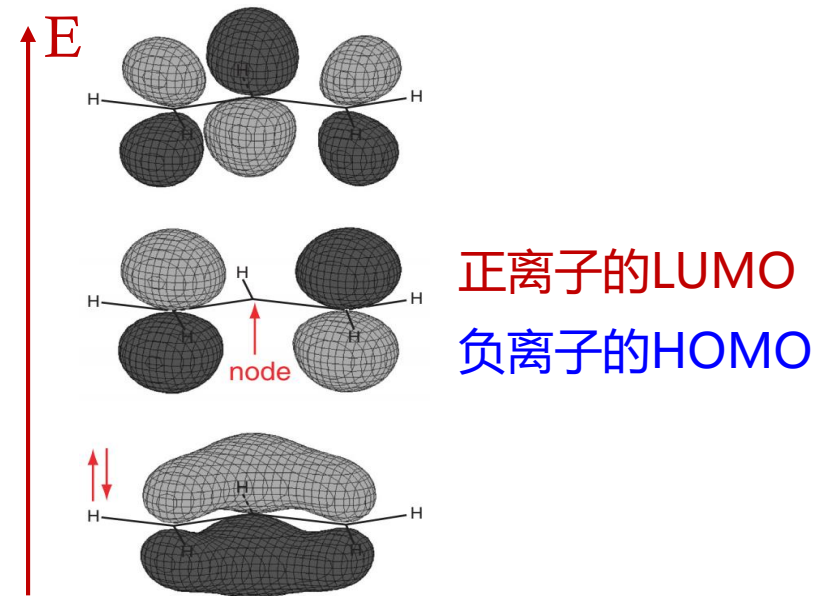
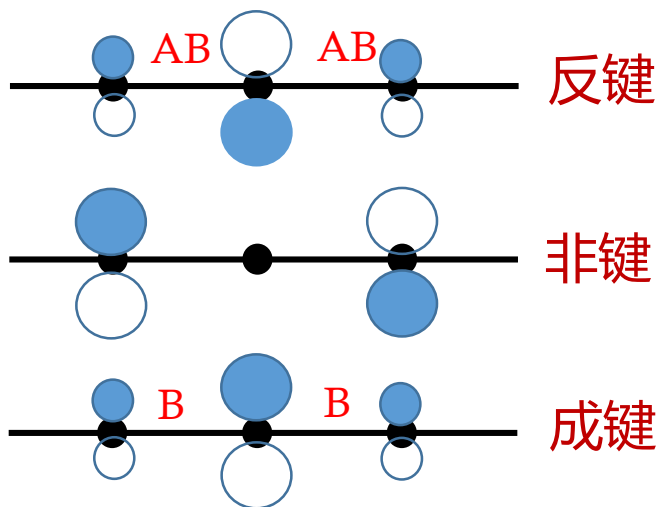
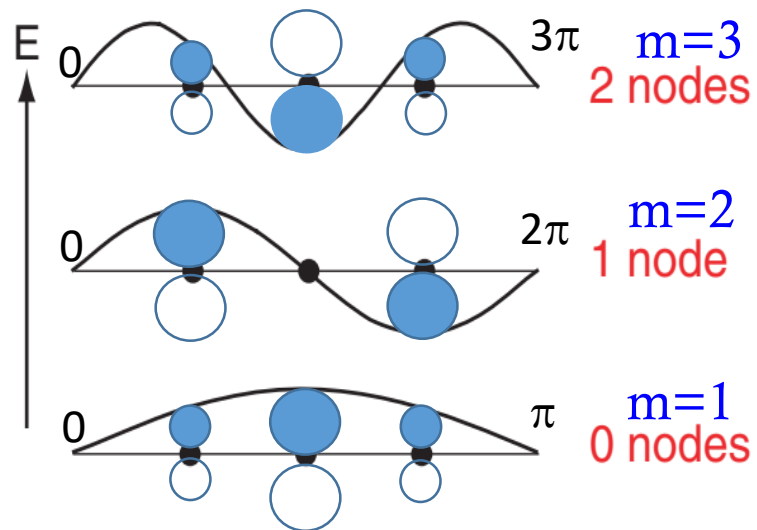
Q: 试画出出烯丙基大 π 键的分子轨道 ($n=3, m=1,2,3$)!



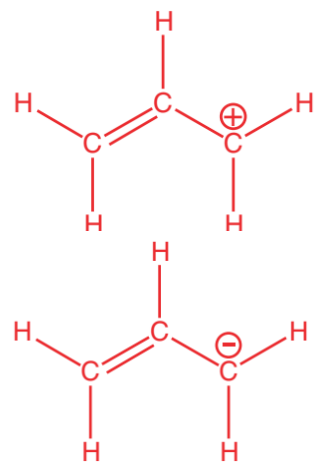
2.7.3 烯丙基正、负离子的离域 π 分子轨道

3 AOs $\longrightarrow$ 3 MOs

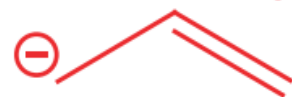
• 图形方法推导: $n = 3$



价键共振结构 (VB resonance structures)



1,3端位碳具亲电性!



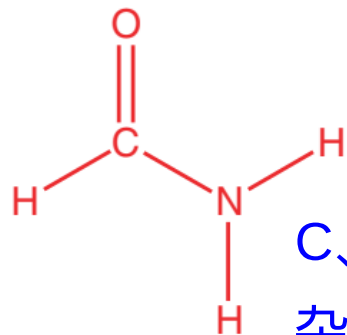
1,3端位碳具亲核性!



三个p原子轨道线式排列形成的分子轨道 – 更多例子

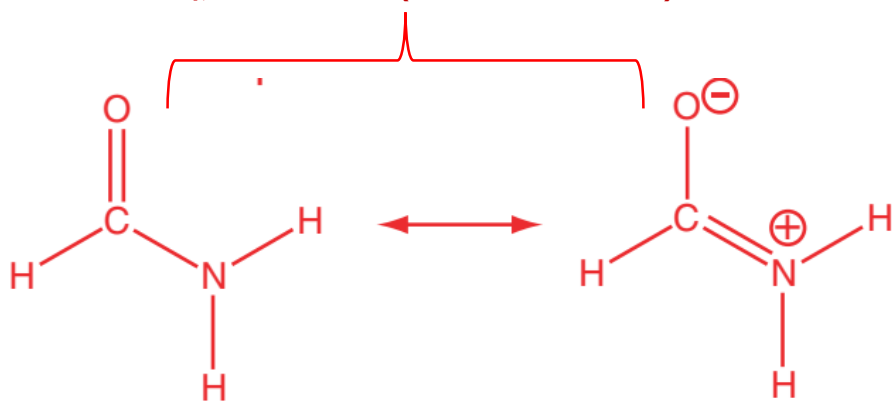
- 组成原子不同，离域分子轨道的组合方式仍相似；

- 甲酰胺



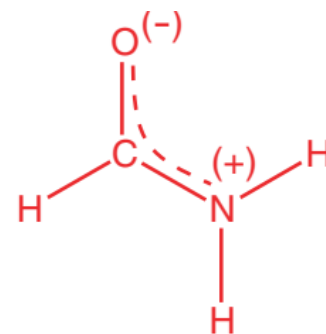
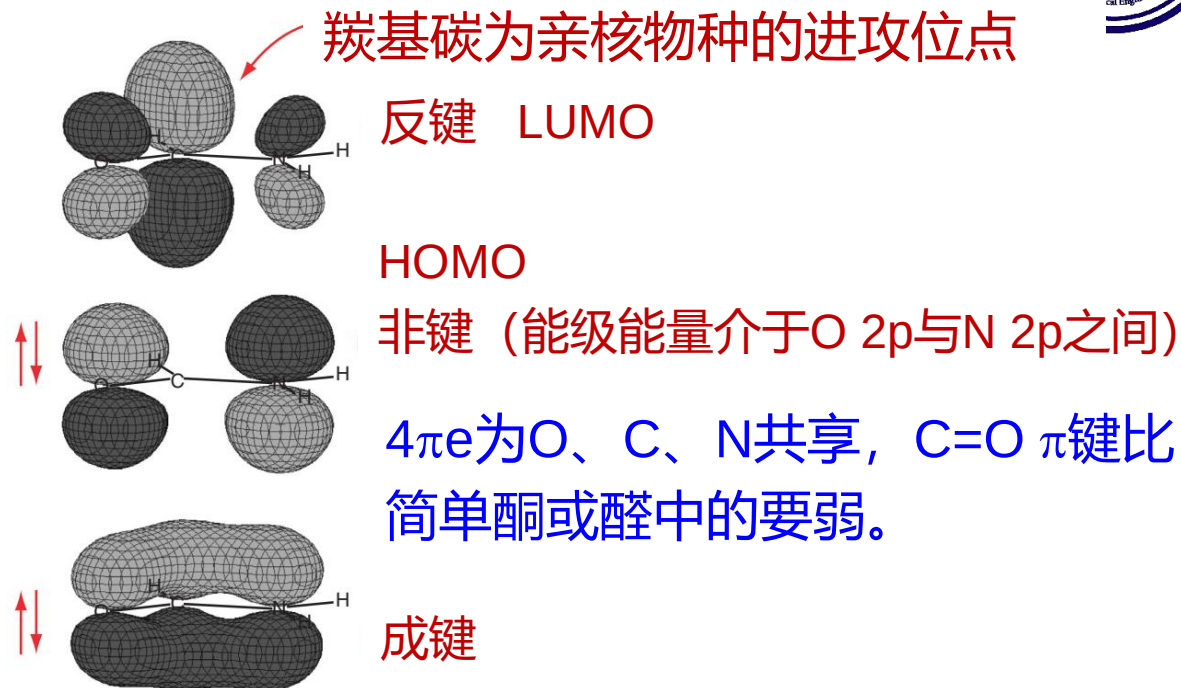
C、N、O 均取 sp^2 杂化，未杂化p轨道形成三个 π MO

价键图像 (VB共振结构)



主要贡献

少量贡献



看似复杂，但更准确的离域 π 键图像！

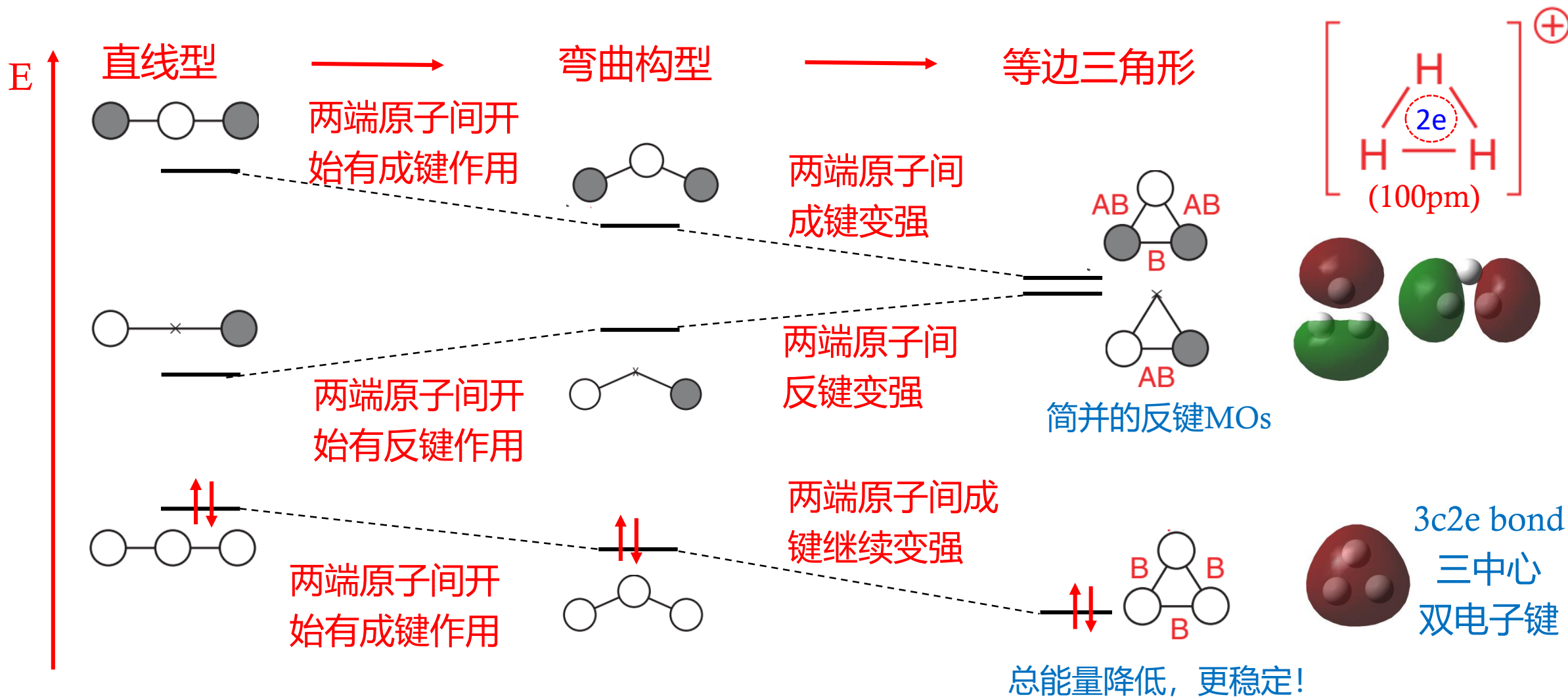
Q: 利用图形方法构筑线式 H_3^+ 的离域分子轨道 (三个H 1s AO组成) ?



2.8 结构预测--能量最低原则: H_3^+ --线式 vs. 三角形

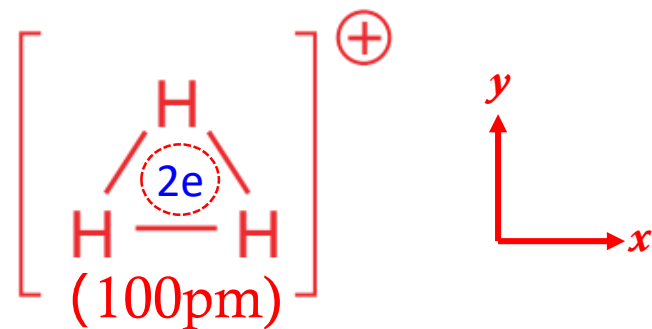
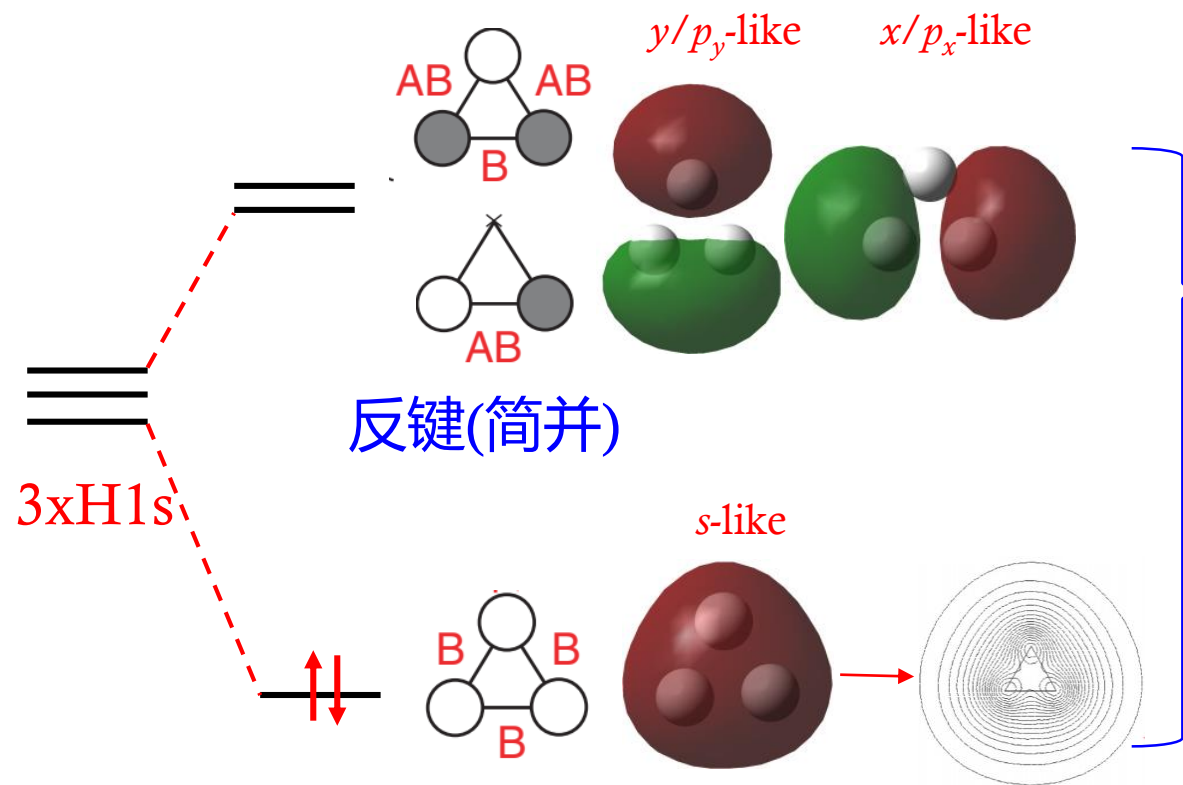
- 分子有多个可能结构时, 可以由能量最低原则判断其最可能的结构!

例1: H_3^+



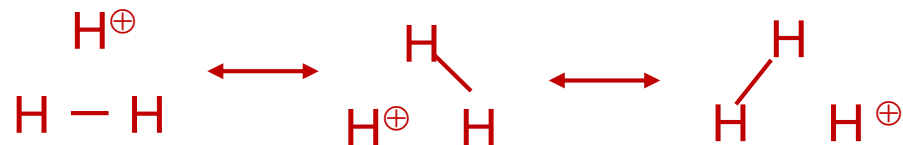


2.8.1 σ 离域(σ 共轭): 环状 H_3^+ 离子



- 只能描述为 “三中心双电子($3c2e$)键”
- σ 芳香性!
- 定域分子轨道方法无法描述此类体系成键!

H_3^+ 的价键共振结构



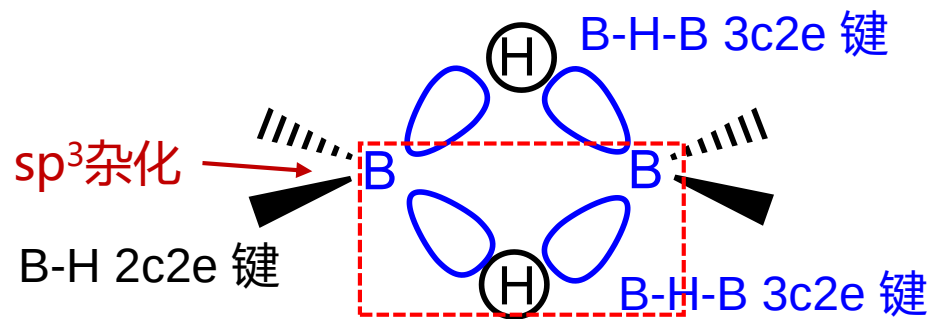
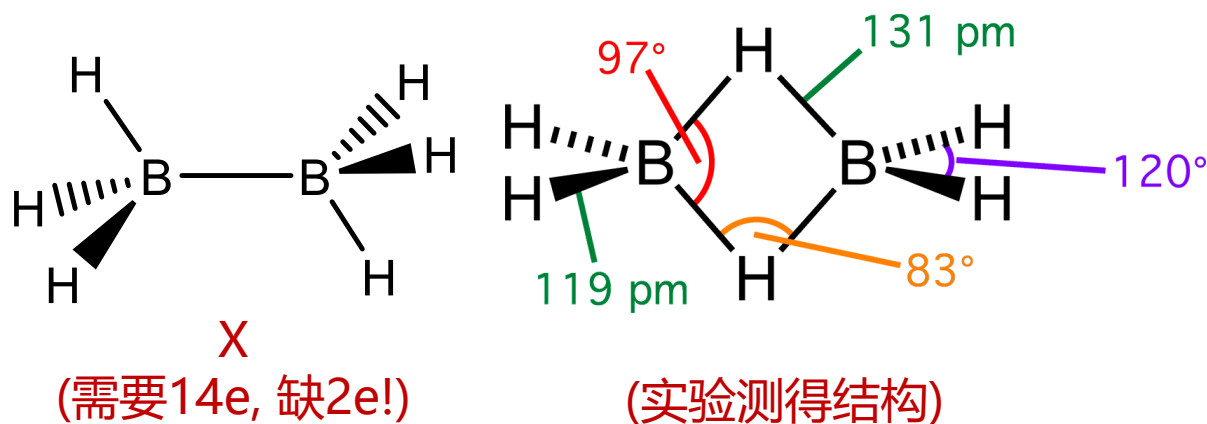


2.8.2 缺电子体系的三中心键

- 之前借鉴价键理论的定域电子对（含双中心双电子(2c2e)键、孤对等）和轨道杂化概念，结合分子轨道理论，形成了可以想象分子内电子结构的近似处理方法—定域分子轨道图像。
- 定域分子轨道图像下，分子内电子对包括描述两两原子间成键的双中心双电子(2c2e)键和孤对电子。这类图像对分子内价层电子总数(N_{VE}) 大于或等于价层原子轨道总数(N_{VAO})时基本适用(有例外！)。
- 对于价层电子总数小于价层原子轨道总数($N_{VE} < N_{VAO}$)的缺电子分子，例如乙硼烷 B_2H_6 ，还需要引入三(或多)中心键的概念。

$$B_2H_6: N_{VAO} = 14 > N_{VE} = 12$$

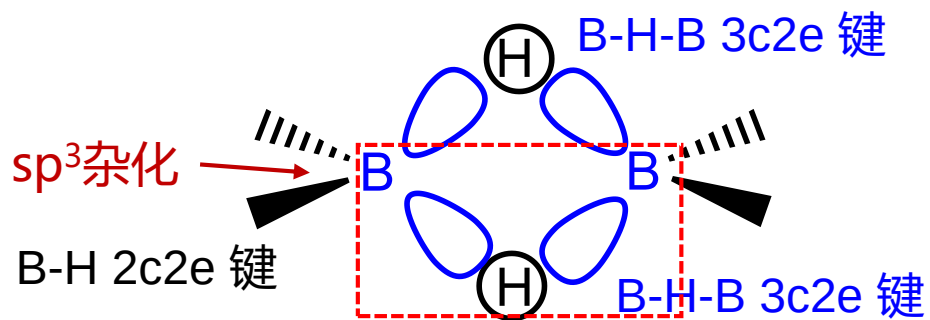
- 若连线均为2c2e键，须14个价电子！
- 可考虑把富余的2个AO用于形成两个3c2e键
- 非常规2-配位H原子 – 三中心双电子(3c2e)键！



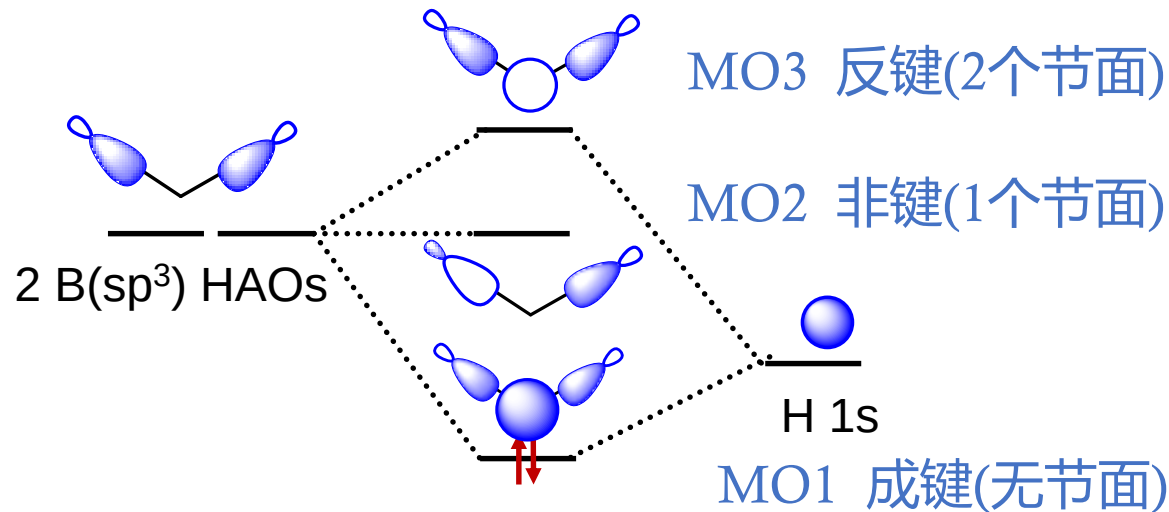


2.8.2 缺电子体系的三中心键

- B-H-B 三中心双电子键的组成：由两个B的HAOs和桥H的1s组合而成， $3\text{AOs} \rightarrow 3\text{MOs}$



- B-H-B 线式结构, MO波函数组成与能级高低顺序当满足一维线式体系分子轨道的节面数分布规则



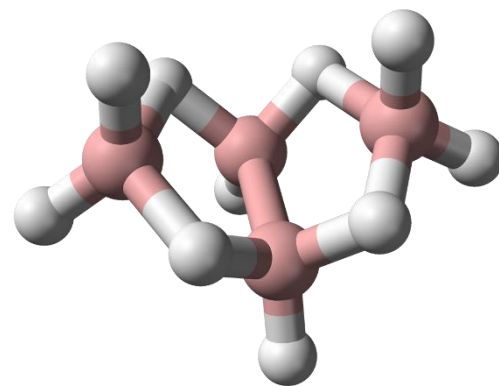
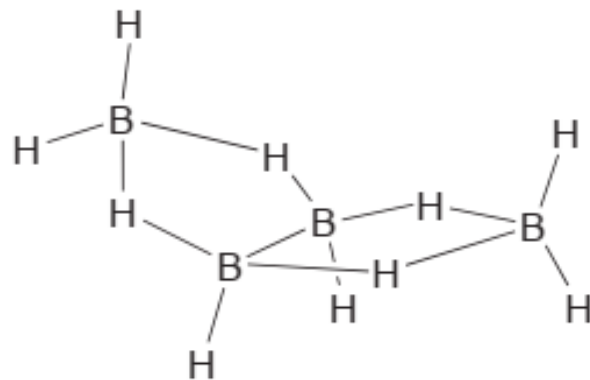


2.8.5 缺电子体系的三中心键



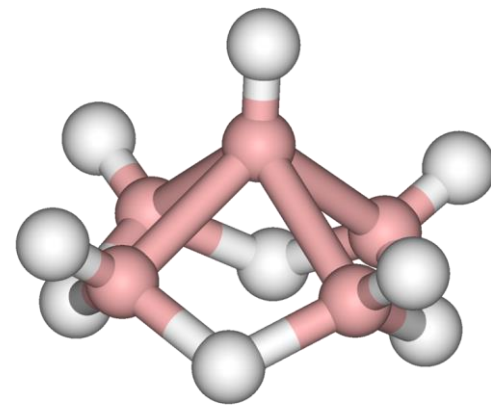
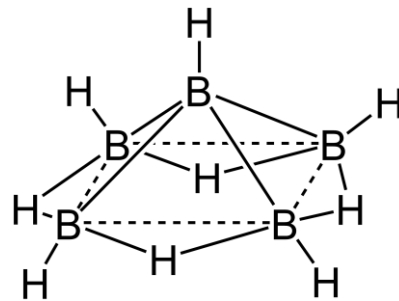
➤ 网式(arachno)结构硼烷 B_nH_{n+6} , 例: B_4H_{10}

- 1) 价层AO总数 = ?
- 2) 价电子总数 = ?
- 3) 哪些为2c2e键? 哪些为3c2e键?



➤ 巢式(Nido)结构硼烷 B_nH_{n+4} , 例: B_5H_9

- 1) 价层AO总数 = ?
- 2) 价电子总数 = ?
- 3) 哪些为2c2e键?
- 4) 哪些为3c2e键?
- 5) 更复杂多中心成键? ! --可以凝练出规律!

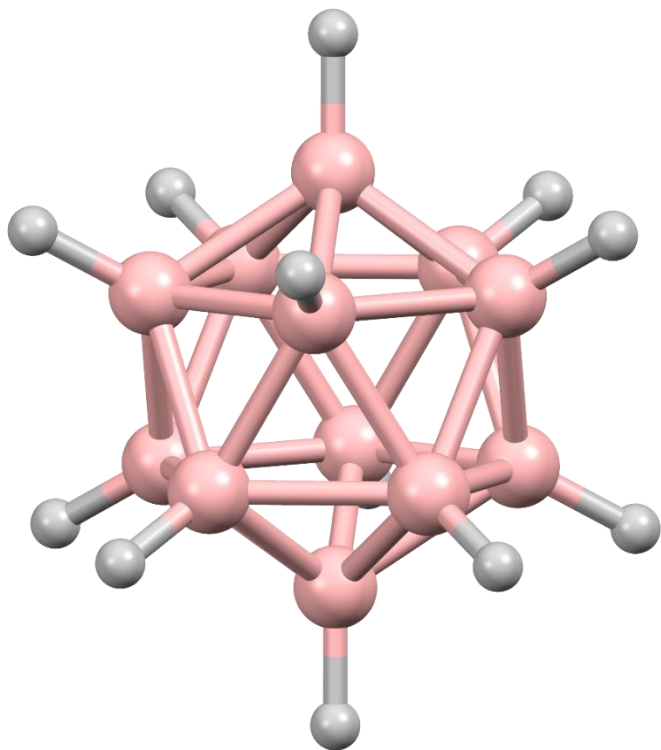


W. Lipscomb提出styx拓扑结构规则, 因此获1976诺奖!

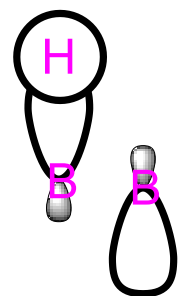


2.8.6 σ 离域：多面体(碳)硼烷

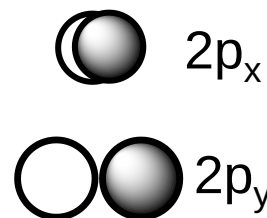
➤ 笼状硼烷、碳硼烷： $B_nH_n^{2-}$, $CB_{n-1}H_n^-$, $C_2B_{n-2}H_n$ ($n=6-12$)。 例：正二十面体 $B_{12}H_{12}^{2-}$



(对称性最高, 与 I_h - C_{60} 相同)



sp HAOs



- $N(VE) = 4n+2$, B-B原子间连线并不代表B-B键!
- 即使采用杂化轨道近似, 仍不可避免需要离域分子轨道来描述簇络成键!
- B $\sim$ sp杂化, 形成 n 个 B-H 2c2e LMOs (及其反键轨道)
- 每个B的径向sp HAO共同形成1个径向成键MO、 $(n-1)$ 个反键MOs!
- 每个B的未杂化(切向)2p AOs一起形成 n 个成键、 n 个反键球面MOs.
- 共有 n 个 σ (B-H), $n+1$ 个成键的簇络分子轨道, 均满占据
- **Wade规则**: 闭式硼烷、碳硼烷的簇络电子对数为 $n+1$. (n 为笼的顶点数)



作业:

- **习题:** 21, 22, 24, 25, 26
- 复习: pp. 164-178, PW&JK;
- 预习: pp. 319-342, PW&JK;



End of chapter 2

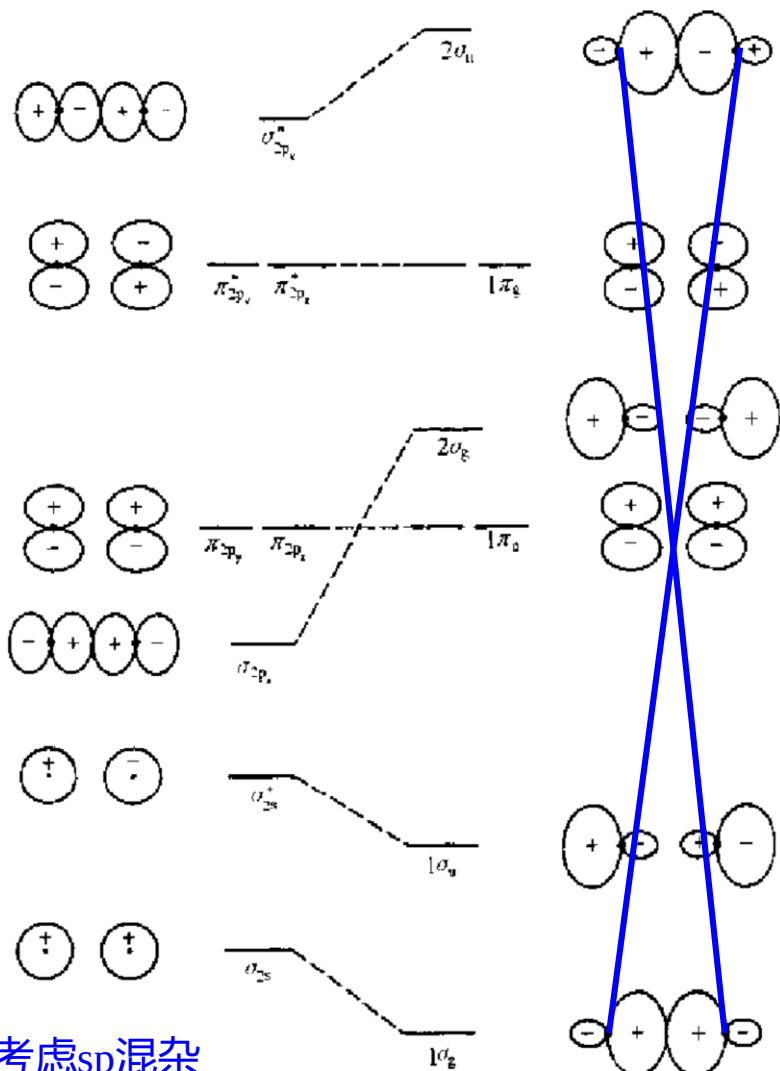
I.E./eV

Li	5.45	
Be	9.30	
B	14.0	8.30
C	19.5	10.7
N	25.5	13.1
O	32.3	15.9
F	46.4	18.7
Ne	48.5	21.5



2.8.2 纠误：同核双原子分子分子轨道能级相关图的一些错误认知

• 诸多教材出现的sp混杂图像



不考虑sp混杂

同核双原子分子的分子轨道形状和能级

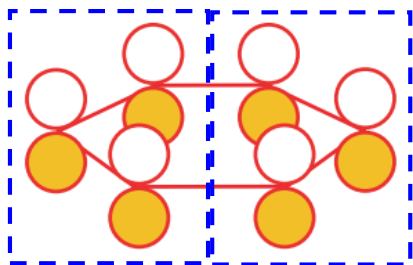
sp混杂

- 皆宣称sp混杂并非sp杂化！但实际上都使用了**等性sp杂化轨道**来构筑sp混杂后的分子轨道！但是显然解释不了两个外向sp杂化轨道的反相相加反而比同相相加稳定！
- 因对称性因素，同核双原子分子中的sp混杂确实可看成是sp杂化，但只能看成是**不等性sp杂化**！
 - 因为单个原子只有**单侧成键**--- 不可能为**等性sp杂化**！
 - 杂化是为了形成相应取向定域键，无配对轨道的外向杂化轨道就是孤对轨道，绝对不应使用对称性匹配原则进行线性组合！



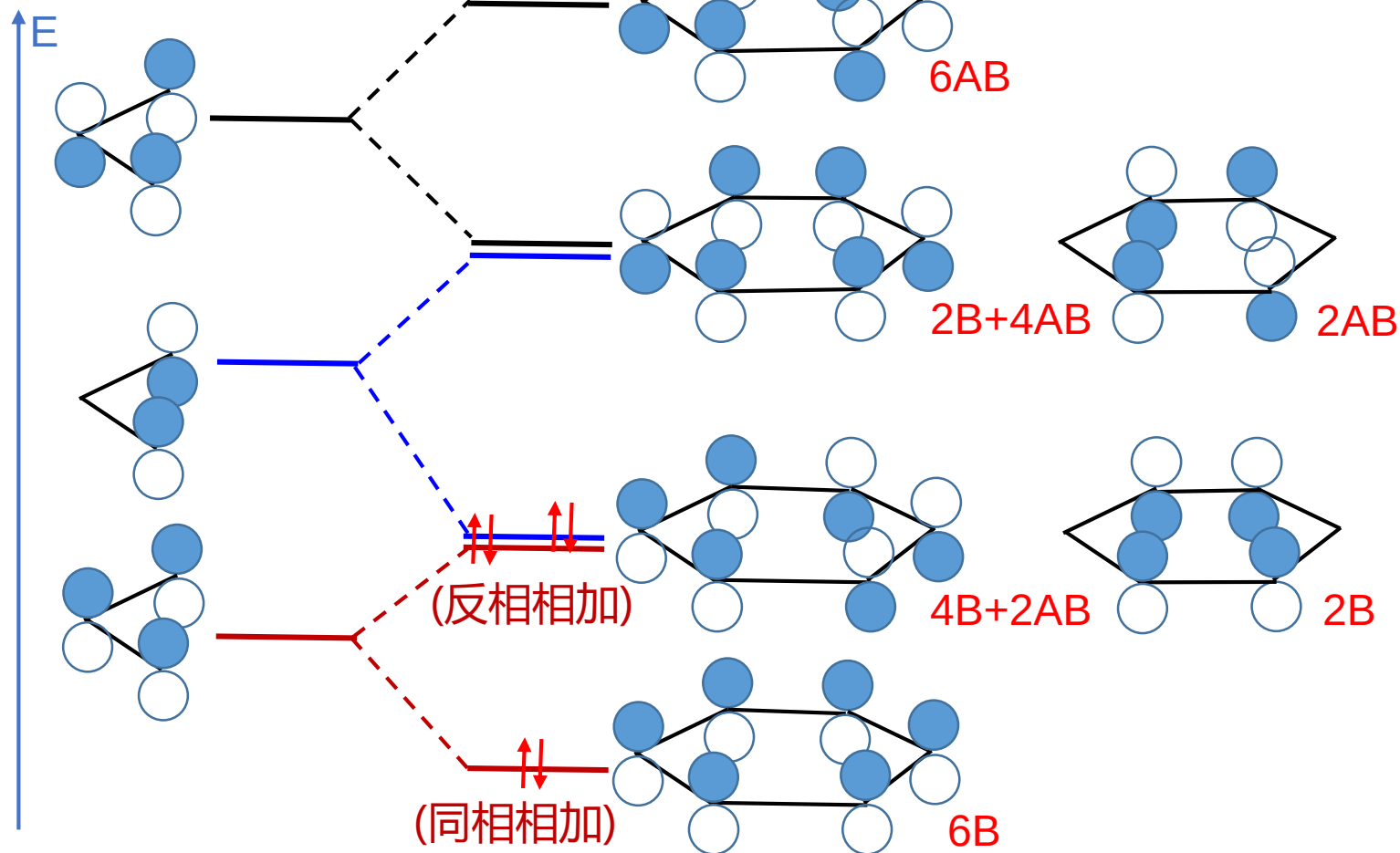
2.8.4 环状离域 π 分子轨道

例: C_6H_6 π_6^6



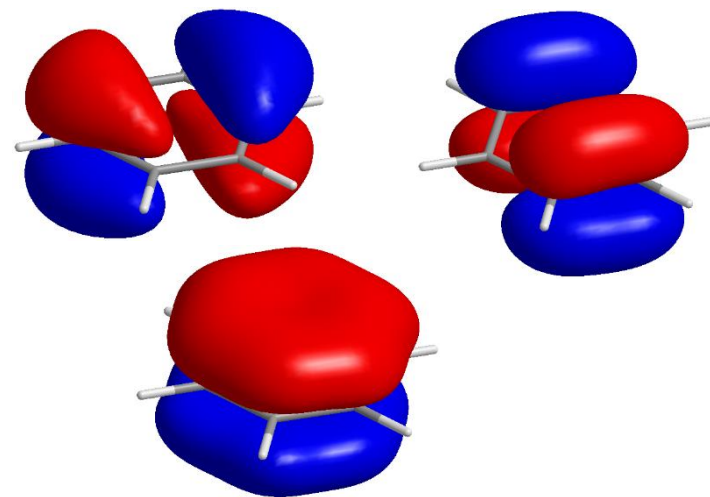
6 AOs

→ 6 MOs 高级方法(二年级)!



➤ 能否分而治之, 由两个三中心体系 π -MOs组合得到?

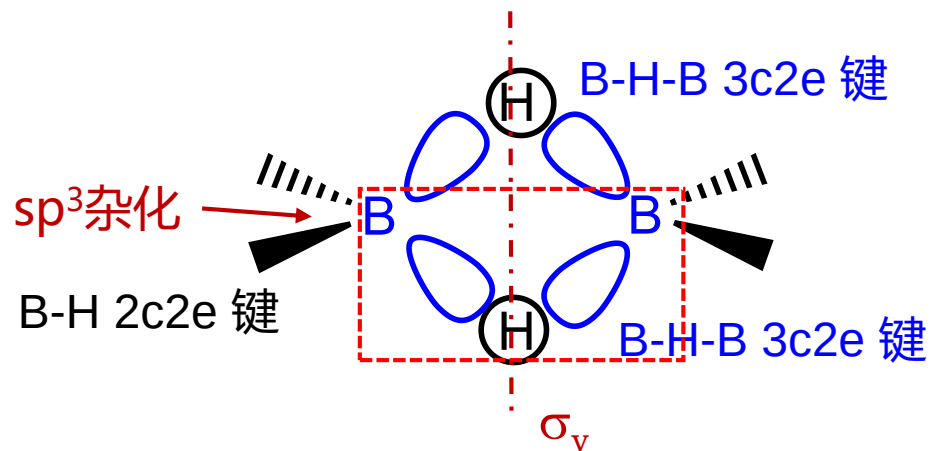
- 两个分子片的等同 π -MO之间必然对称性匹配!
- 各MO的节面数?
- 芳香性—休克尔($4N+2$)规则!
- 试判断该分子的HOMO&LUMO





2.8.5 缺电子体系的三中心键

- B-H-B 三中心双电子键的组成：由两个B的HAOs和桥H的1s组合而成， $3\text{AOs} \rightarrow 3\text{MOs}$



- 1) 判断对称元素 (σ_v) 和等价原子轨道 (2B HAOs)
- 2) 运用对称操作对参与成键的AO进行对称性分类，等价原子轨道须组合为SOs.

