

厦门大学化学化工学院

基础化学(I)

分子形状与结构

原子分子结构

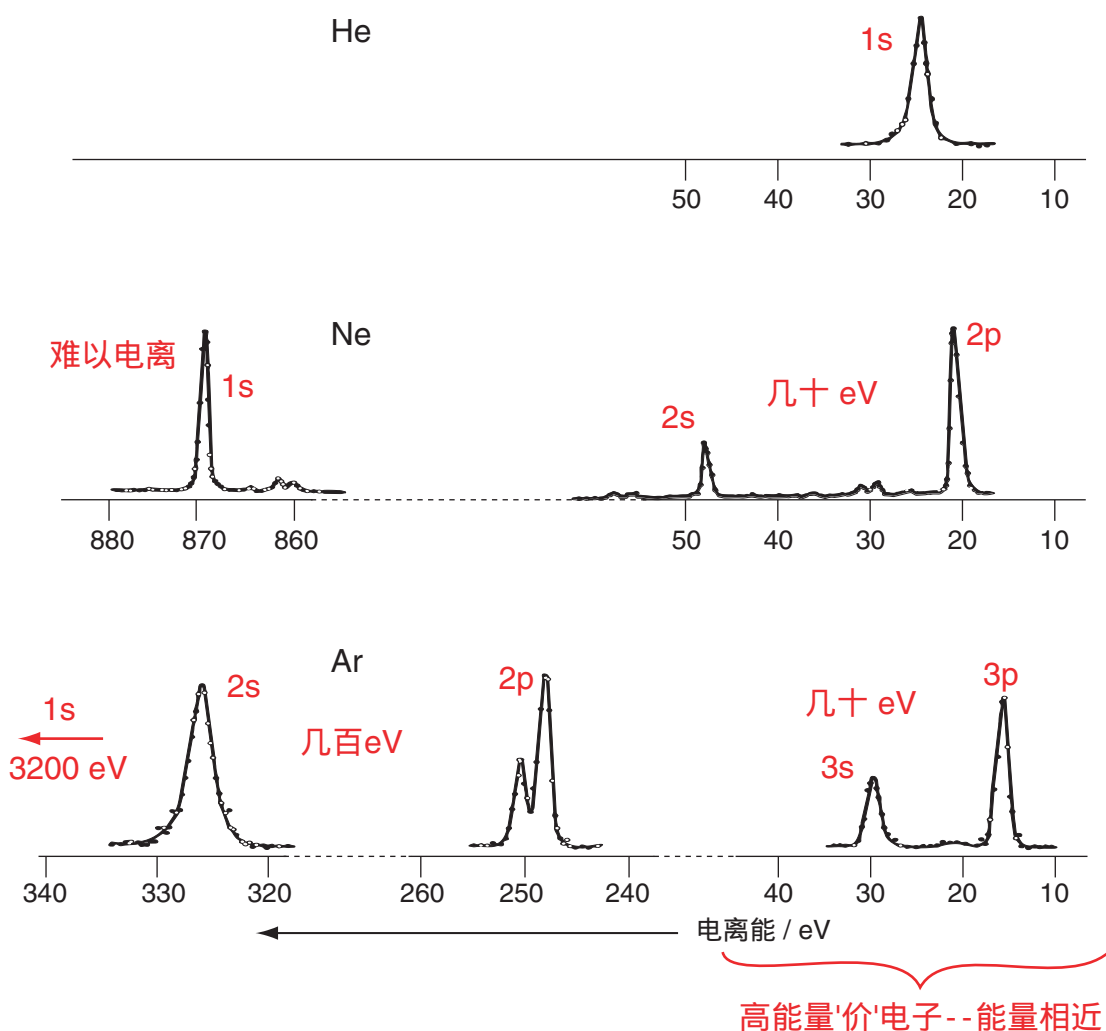
原子的电子结构

任何物种如原子、分子或离子的反应性均与其电子结构有关。例如，氟单质十分活泼，可与除三种元素外的所有元素形成化合物，而多一个电子的氟离子，与氖原子等电子，其反应性就差得多，化学性质也完全不同。

能级与光电子能谱

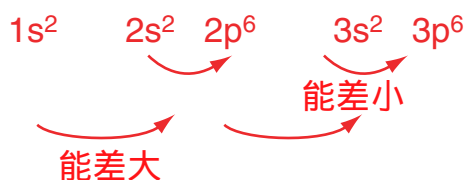
关于原子电子结构的信息可通过光电子能谱(*photoelectron spectroscopy, PES*)技术获得。该技术利用光电效应，使用已知能量的高能量光子(紫外光和X-射线)轰击样品，把样品中的电子打出来，通过分析激发电子(亦称光电子)的动能，进而获得发射电子在样品中的结合能(亦称电离能)。

下面给出氦(He)、氖(Ne)和氩(Ar)原子的光电子能谱图。



氦原子在高能X射线光子轰击下只发射一种能量的电子，说明氦原子中的两个电子具有相同能量。氖的能谱图中有三个主峰，一个位于870 eV左右的峰对应于第一个壳层中的电子电离，还有两个峰在 20-50 eV 之间。氩的能谱中在3200 eV左右有一个峰(未在上图中给出)，在数百eV处有两个峰，几十 eV处亦有两个峰。光电子能谱表明原子的各主能层内还进一步细分为亚层能级。你可能已经熟知这些能级及其符号描述，能谱中不同的峰正是对应于将这些不同壳层中的电子电离出来。

例：Ar 原子的电子结构可写为



不同主能层间（即 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 之间）的能差巨大，而每个主能层内的亚层间(例如 $2s$ 和 $2p$ 之间、 $3s$ 和 $3p$ 之间)能差要小得多。

轨道(Orbitals)和量子数(Quantum Numbers)

原子中的电子占据不同的轨道(*orbitals*)。稍后我们将了解一个轨道究竟是什么，但当前可以把它看作是一个能级。任何一个轨道均可容纳两个电子。一个原子有一个 $1s$ 轨道，它可以容纳两个电子；类似地， $2s$ 轨道可以容纳两个电子；三个 $2p$ 轨道能量相同，均可容纳两个电子，原子轨道能量相同谓之简并(*degenerate*)； d 轨道为五重简并，例如有五个能量相同的 $3d$ 轨道。

为区分各原子轨道，我们需要准确描述三件要素：原子轨道位于哪个壳层(能层)？属于何种类型(s 、 p 、 d 或 f 等)？为简并轨道中的哪一个？每个要素都对应一个量子数。

主量子数 n 用于描述能层：

n 取整数值1、2、3、4.....

单电子体系中， n 值决定了电子的能量。

原子轨道类型(s 、 p 、 d 、 f 、 g 、 h 等等)用角动量量子数(*angular momentum quantum number*) l 来描述(有时称为角量子数)：.

l 可以取整数值0、1、2等等，但其取值范围受主量子数 n 限制；

l 的可及取值为0到 $(n-1)$ 的整数。

l 值决定了电子的轨道角动量:

$$\text{角动量} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$\hbar = h/2\pi \text{ 约化普朗克常数}$$

我们可以把这个角动量看作电子绕原子核运动的动量。稍后我们将学到, l 值不同的轨道具有不同的形状。

每个 l 值对应一种轨道:

$$\begin{array}{cccccccc} l = & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & \dots \\ & s & p & d & f & g & h, & \dots \end{array}$$

当 $n = 1$, l 只能取 0, 这就是 1s 轨道。

当 $n = 2$, l 可取 0 或 1, 分别对应 2s 和 2p 轨道。

当 $n = 3$, $l = 0, 1$ 和 2, 分别对应 3s、3p 和 3d 轨道。

用于标记轨道的第三个量子数为**磁量子数**(magnetic quantum number), m_l 。

m_l 取 $+l$ 到 $-l$ 的整数。

m_l 告诉我们轨道的方向。

(更具体地说它告诉我们轨道角动量在一个特定轴上的分量)

对一个 s 轨道 ($l = 0$): $m_l = 0$

每个 n 值(每个主能层)只有一个 s 轨道

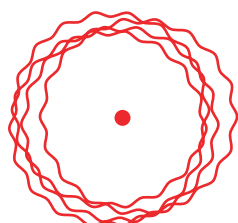
对一个 p 轨道 ($l = 1$): $m_l = +1, 0, -1$

同一 n 值有三个 p 轨道

对一个 d 轨道 ($l = 2$): $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$

同一 n 值有五个 d 轨道

三个量子数 n 、 l 和 m_l 定义了一个电子所占据的轨道, 但如果我们要标记一个电子, 还有一件事我们需要知道。我们之前说过, 当电子在轨道上运动时, 它有轨道角动量, 也有自己的固有角动量。轨道角动量可被认为是电子在轨道上移动时所具有的角动量; 其内禀角动量可想像为电子绕其内部旋转轴自旋的角动量(请记住这仅仅是一种比喻而已)



轨道角动量



自旋角动量

与轨道角动量的大小由 l 定义，方向由 m_l 定义类似，自旋角动量有两个量子数。自旋角动量的大小由量子数 s 定义，其方向由 m_s 定义。

电子的自旋量子数 s 值固定为 $s = \frac{1}{2}$ ，即所有电子具有相同大小的内禀角动量。

m_s 可及取值为 $+s$ 到 $-s$ (整数间隔)，这意味着电子的自旋角动量有两个可及取向：
 $m_s = +\frac{1}{2}$ 和 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。

由于历史原因，我们通常使用向上和向下箭头来标记电子自旋：

$\uparrow$ 对应 $m_s = +\frac{1}{2}$ $\downarrow$ 对应 $m_s = -\frac{1}{2}$

[注: 这与 NMR 里的核自旋完全相似，核自旋用符号 I 来描述。对 ^1H , $I = \frac{1}{2}$ ，自旋方向有两种, $\uparrow$ 或 $\downarrow$, 对应于 $m_I = +\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。对于 ^2H , $I = 1$ ，故 m_I 有三种取值 ($2I + 1$)，分别对应的 m_I 值为 -1 、 0 、 1 。]

小结

为了确定原子中一个电子的状态(确切地说是单电子原子或离子，见后面)，我们需要指定四个量子数::

n (说明其能量)

l (说明轨道角动量的大小)

m_l (说明轨道角动量的方向)

m_s (说明电子自旋角动量的方向)

告诉我们电子所处的原子轨道

告诉我们电子的自旋状态

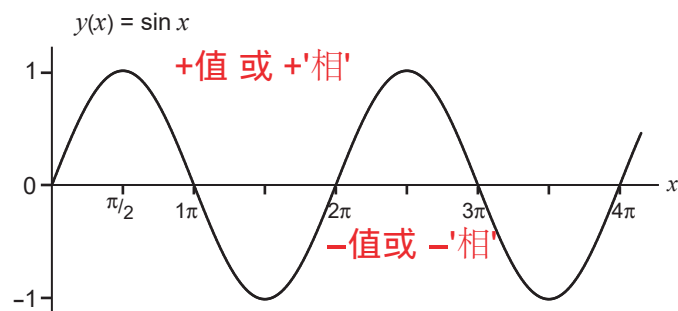
注意到无须赘述 s 值，所有电子都具有相同 s 值($s=1/2$)

一个基本的规则是，没有轨道(由 n 、 l 、 m_l 定义)可容纳两个以上的电子，如果有两个，那么他们必须自旋相反($m_s = +1/2$ 和 $m_s = -1/2$)。

一个原子中不能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数，或者说原子中任一电子均具有一组独特的四个量子数集(n 、 l 、 m_l 、 m_s)，这就是泡利不相容原理。

细看轨道：波函数(wavefunctions)

很多现象,比如一个钟摆的摆动或全球人口的变化，都可用数学函数来加以描述。例如，我们可用正弦波函数来描述水面上的波纹： $y(x) = \sin(x)$



函数是一种我们给一个自变量即可找到一个因变量的数学工具。上例中，我们若是给 x 赋值 $\pi/2$ ，即得到正弦函数值+1。

量子力学使我们对于原子和分子的电子结构有了最好的了解。量子力学分析的结果表明，电子的性质可以用称为波函数的数学函数来描述，波函数用希腊字母 ψ (音psi)表示。

ψ 是坐标的函数，例如 $x, y, \& z$ ，故可写成 $\psi(x, y, z)$

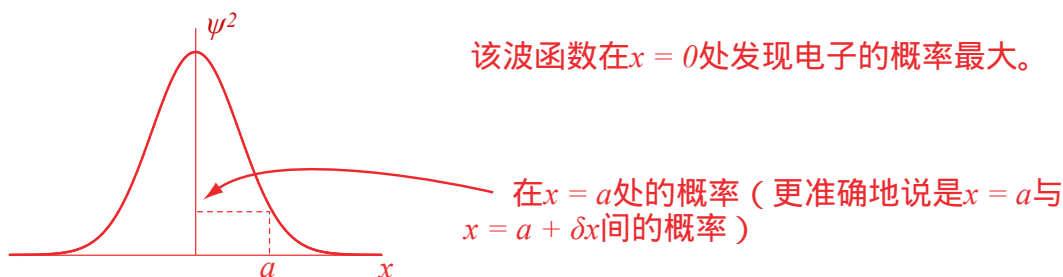
我们已经提到过，原子中一个电子的性质取决于它所占据的原子轨道，该轨道又是由量子数 n 、 l 和 m_l 定义。一个轨道就是一个波函数(具体地说，轨道是单电子波函数，这将在后面学到)。每个轨道对应的函数不同，每个函数由三个量子数 n 、 l 和 m_l 定义。我们可以把原子轨道波函数写成：

$$\psi_{n,l,m_l}(x, y, z)$$

即为位置坐标 (x, y, z) 的函数，不同的原子轨道波函数由不同的 n 、 l 、 m_l 定义。若已知一个电子的波函数，我们就可以通过量子力学计算从波函数中获得诸如位置或动量等关于电子的有用信息。

波恩对波函数的统计诠释

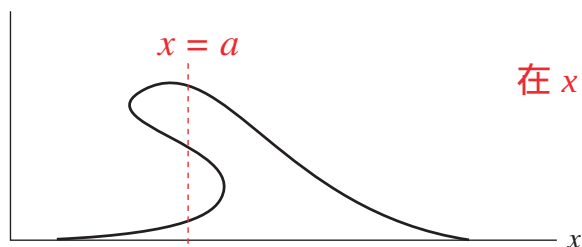
德国物理学家波恩(Max Born)于1926年对波函数 ψ 的物理意义进行了统计诠释：波函数 ψ 为概率波； ψ^2 （更准确的说是 ψ 与其复共轭 ψ^* 的乘积， ψ 可为复数）为在给定位置发现电子的概率(probability)的度量，或者说 ψ^2 是电子在空间出现的概率密度分布函数。下图中所涉及的波函数为一维波函数。



量子力学中我们只能说在给定位置找到电子的概率，这一概念与可以精确指定物体位置的经典力学截然不同。

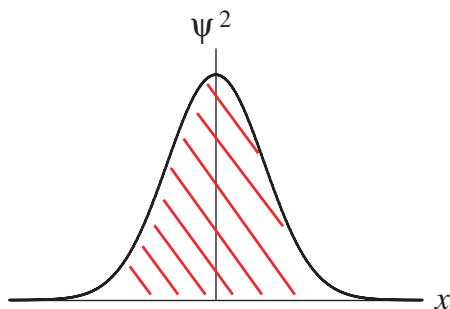
波恩诠释还给波函数引入一些明确的限制:

- ψ 具单值性, 即在任一给定坐标下波函数值唯一, 因为电子在空间中某处出现的概率只有一个值。

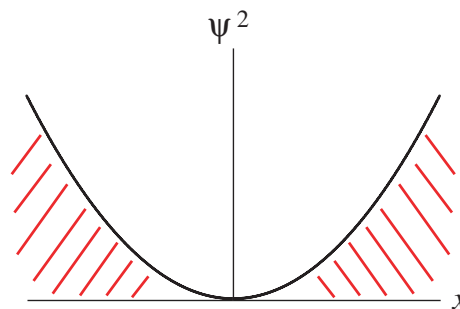


在 $x = a$ 处有三个函数值, 不允许!

- ψ 必须为非发散; ψ^2 曲线对所有可及 x 值的积分必须为有限值, 因为该积分对应电子在所有可及空间出现的总概率。



阴影面积 = 电子在可及空间出现的总概率



阴影面积无限 - 不妥!
概率必须为有限值!

每个波函数都与一个给定的能量相关, 例如, 1s轨道波函数的能量与 2s轨道波函数的能量不同。可以使用薛定谔方程来计算波函数以及与之对应的能量。

薛定谔(Schrödinger)方程

薛定谔方程的通式为:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

算符(operator) 波函数 常数 (与波函数对应的能量)

要理解上述方程，需先了解算符和函数的区别：

一个函数的功能就是将一个数值转换为另一个数值。

例如 正弦函数

$$\sin \frac{\pi}{2}$$

将数值 $\frac{\pi}{2}$ $\rightarrow$ 数值 +1

一个算符的功能就是将一个函数转换为另一个函数。

例如 $\frac{d}{dx}$ 将 $\sin x$ 转换为 $\cos x$

$$\frac{d \sin x}{dx} = \cos x$$

哈密顿算符 $\hat{H}$ 是能量算符，可以给出与波函数相对应的能量。

‘解’薛定谔方程就是要找到合适的函数 ψ ，用哈密顿算符作用到该函数上，其结果是一个常数 E 该乘以该函数，常数 E 就是与函数 ψ 对应的能量。

能量 E 包含势能和动能。哈密顿算符也包含势能项和动能项。

氢原子的哈密顿算符为：

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

电子的动能算符 电子的势能算符

$$\nabla^2 \text{ (音 'del-squared')} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

故氢原子的薛定谔方程可写为：

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

其中 $\hbar$ = 普朗克常数 h 除以 2π

m_e = 电子质量

ϵ_0 = 真空介电常数

e = 电子电量

r = 电子与核的距离 = $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.

氢原子薛定谔方程的解

氢原子（和其它单电子的类氢离子）的薛定谔方程可以精确求解。其解并非唯一，而是一系列由我们已经提到过的量子数 n 、 l 、 m_l 定义的解，每个解(见附录)的数学形式不同。一般地，上述单电子体系薛定谔方程的解可写为：

$$\psi_{n, l, m_l}(x, y, z)$$

对应的能量 E_n 为：

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \frac{z^2}{n^2}$$

核电荷数
对H原子来说其值为1

主量子数 n

特定轨道的能量是一个只与 n 有关的常数

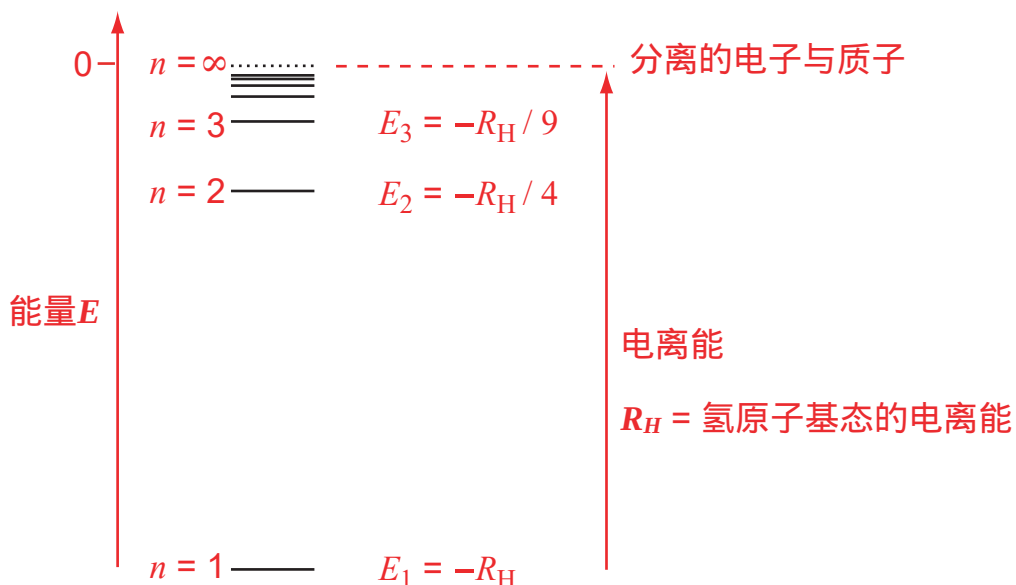
可以将其简写成下面的形式

$$E_n = - R_H \times \frac{z^2}{n^2}$$

R_H 为里德伯常数(Rydberg constant),其值与所选取的单位相关

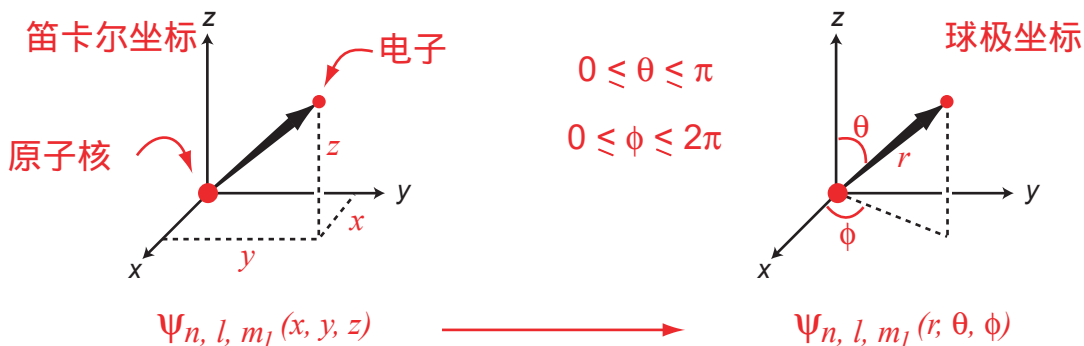
要注意的第一点是，轨道的能量只与 n 有关。这意味着2s和2p轨道具有相同的能量(也就是说它们是简并的)，3s、3p和3d轨道也是简并的。这只是单电子原子中的情况，多电子原子中则不同，例如，在多电子原子中2s轨道的能量比2p轨道低。

第二点要注意的是，预测的轨道能量为负值。随着 n 变大， E_n 趋于0。零能量对应于电子与原子核完全分离。把电子从最低能级提升到零能量所需要的能量就是单电子原子的电离能。以下给出氢原子的能级图。



氢原子轨道的各种表示

虽然可以精确地求解氢原子的薛定谔方程，但其三维波函数的实际数学形式随量子数的变化变得十分复杂。在本课程中，我们将使用多种图形方法来表示这些解。为了做到这一点，用球极坐标比用笛卡尔坐标更加简便。故我们使用球坐标来定义电子相对于原子核的位置。



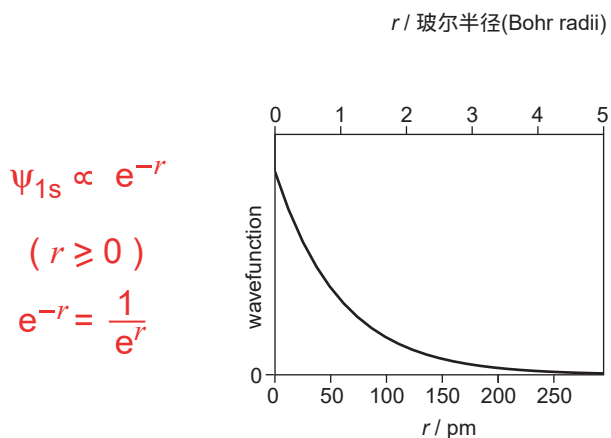
将波函数转换为极坐标表示的优点之一是 ψ 可以写成两个函数的乘积，每个函数可以分别表示

$$\Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n, l}(r)}_{\text{仅由 } n \text{ 和 } l \text{ 定义的径向部分}} \times \underbrace{Y_{l, m_l}(\theta, \phi)}_{\text{由 } l \text{ 和 } m_l \text{ 定义的角度部分}}$$

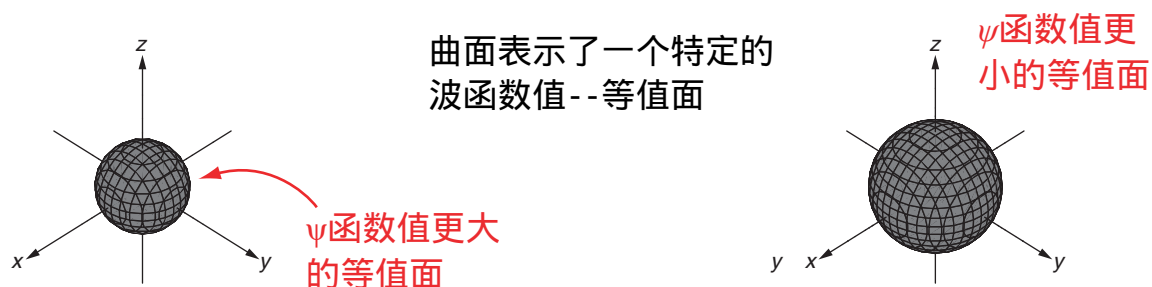
当我们要考虑在特定半径处找到电子的概率时，这种变量分离就变得特别有用。

1s 轨道

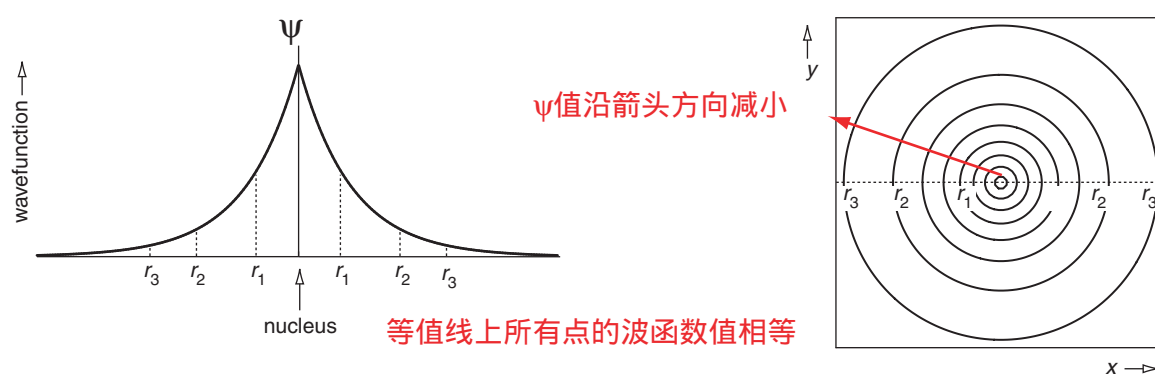
下图显示的是1s轨道波函数的径向部分函数与半径 r 的变化关系。



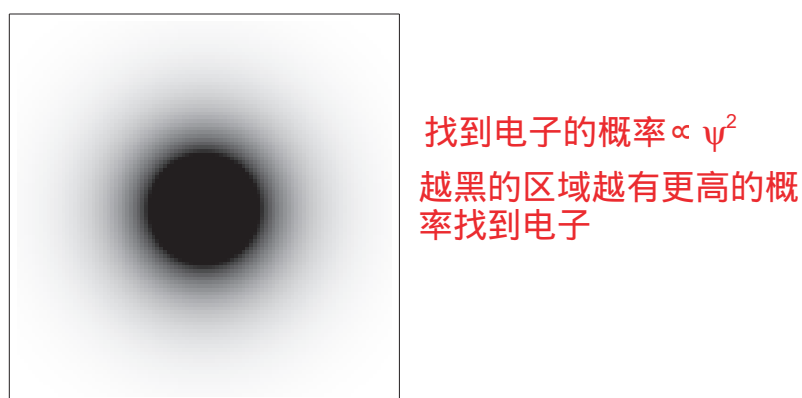
3D图(即三维等值面轮廓图)可显示波函数随角度变量 θ 和 ϕ 变化的情况。对于任一s型原子轨道，其波函数与 θ 和 ϕ 无关，只依赖于距离原子核的半径 r ，故可以说s轨道具有球对称性。



一种可尝试的表示方法是画出轨道在给定平面上的切面图，以展示波函数值在不同位置上的变化情况。将波函数值相同的区域连接起来得到“等高线图”。



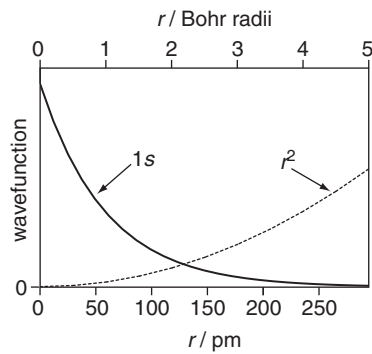
另一种表示波函数的方法是密度图。在这里，阴影越深的区域， ψ 值越大



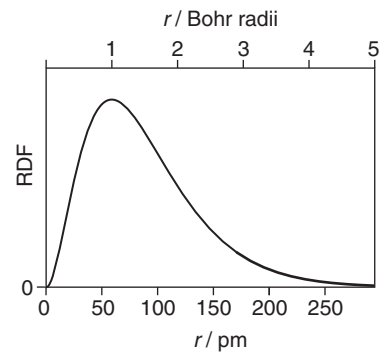
最后，另一种常用的表示轨道的方法是画一张径向分布图，画出在距离原子核一定距离 r 处的电子密度（对所有角度部分积分）。这个函数被称为径向分布函数(RDF)，其物理意义为在一个距离核的半径为 r 的薄壳上的电子密度总和。显然，这个壳层的体积随着 r 的增加而增加，因为其面积 $4\pi r^2$ 亦随 r 的增大而明显增大。则有

$$\text{RDF} = [R(r)]^2 \times 4\pi r^2 \text{ i.e. } [R(r)]^2 \times \text{球面的面积}$$

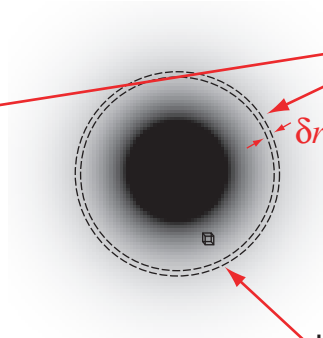
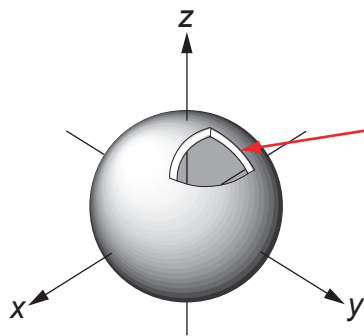
下面的图表显示了1s轨道的波函数和RDF



ψ^2 与 r^2 的乘积由于 r^2 的影响，从0开始递增，然后达到最大值，最后由于指数项的快速下降而下降



径向分布函数和 ψ^2 具有不同的意义。RDF告诉我们在给定半径上找到电子的概率，是对所有角度求积分的结果，而 ψ^2 告诉我们在给定坐标的点上找到电子的概率(由 r 、 θ 、 φ 或 x 、 y 、 z 定义)



RDF给出了在距离原子核半径为 r 、厚度为 δr 的薄壳中发现电子的概率

ψ^2 给出了在 x, y, z 位置的体积微元 δv (或在 r, θ, φ 位置)中发现电子的概率。

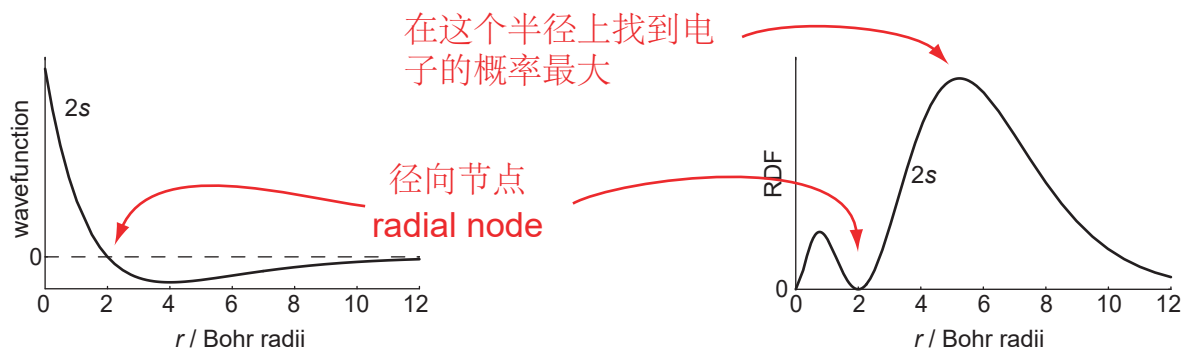
Note:

- 对于1s来讲， ψ^2 最大的位置位于原子核，故这是在体积微元内找到电子概率最大的位置
- 玻尔半径 a_0 是一个半径（薄球壳），在此处找到电子的概率最大。
- 由于 r^2 项的存在，径向分布函数在核处为零。(本质上，在 $r = 0$ 处，我们在零体积壳层中寻找电子)

2s轨道

没有s轨道的波函数是与 θ 和 ϕ 有关的， ψ 的值只取决于到原子核的距离 r 。因此，所有的s轨道都具有球对称性。

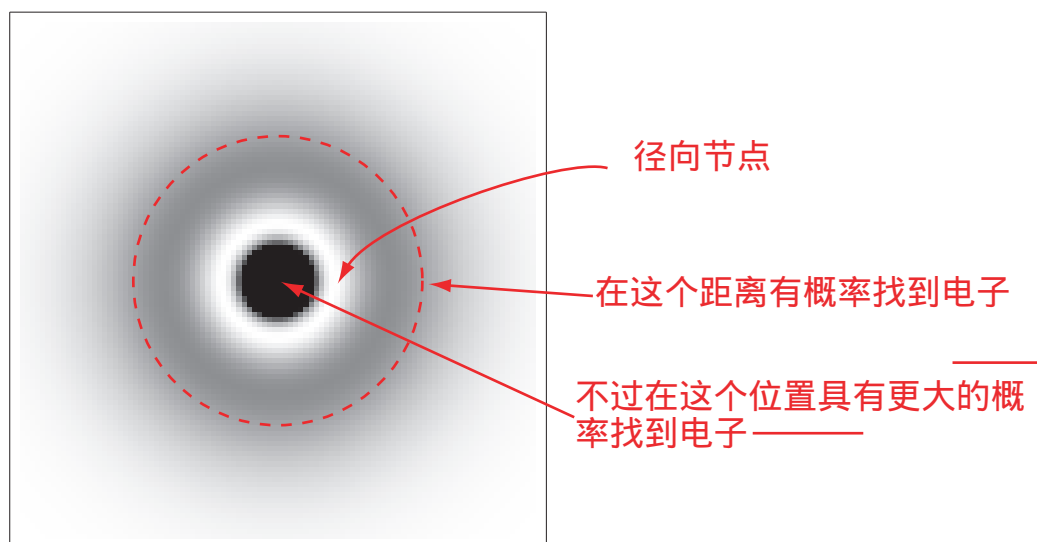
然而，每个s轨道的波函数都是独特的，而且每个轨道都有非常不同的外观。2s轨道的波函数和RDF如下图



注意，波函数的符号(或相位)可以是正的，也可以是负的。当我们考虑如何组合原子轨道来建立分子轨道时，相位十分重要。但是，当我们考虑电子在哪里时，符号并不重要，因为找到电子的概率，与波函数的平方成正比。

然而当波函数变号时会穿过x轴，此时波函数值为0。这种位置成为节点，更精确的说时径向节点。

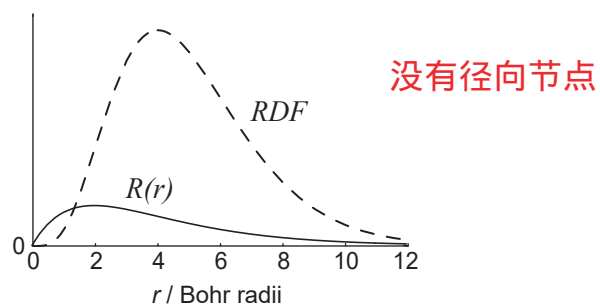
下图是一个清晰的密度分布图。



[注意节点是一个没有体积的数学曲面。讲在任何没有体积的空间中找到电子的概率是没有意义的。一旦我们确定了一个体积，比如，一个厚度很薄的壳层，就有很小的机会在这个壳层中找到电子。]

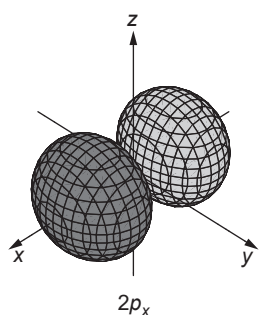
2p 轨道

由于2p轨道的径向部分与 m_l 无关，故 $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ 的径向部分都是一样的。



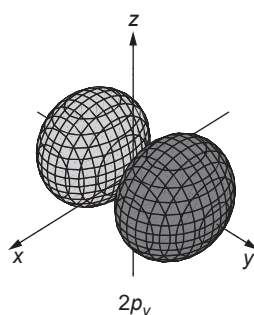
角度部分是与 m_l 有关的， m_l 决定了轨道的方向。这在如下的3D图中得到了最好的体现

所有的p轨道都有角度节点

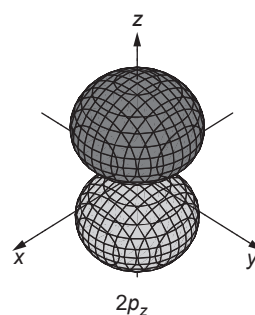


节点： $\phi = 90^\circ$
例如：yz 节平面

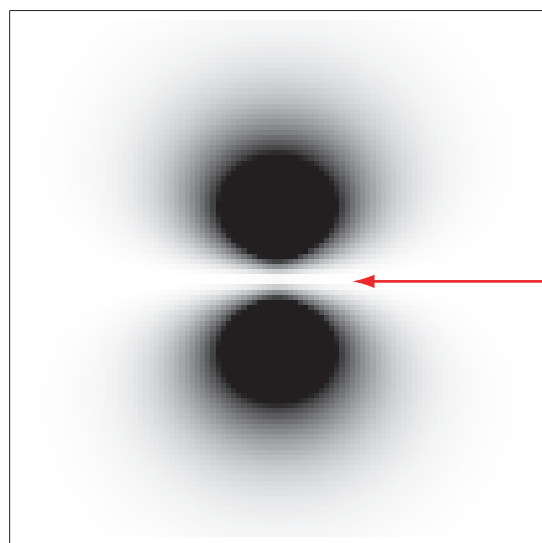
ϕ from x-axis
 θ from z-axis



$\phi = 0^\circ$
xz 平面



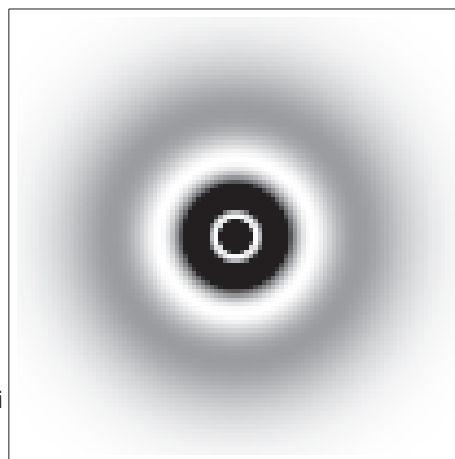
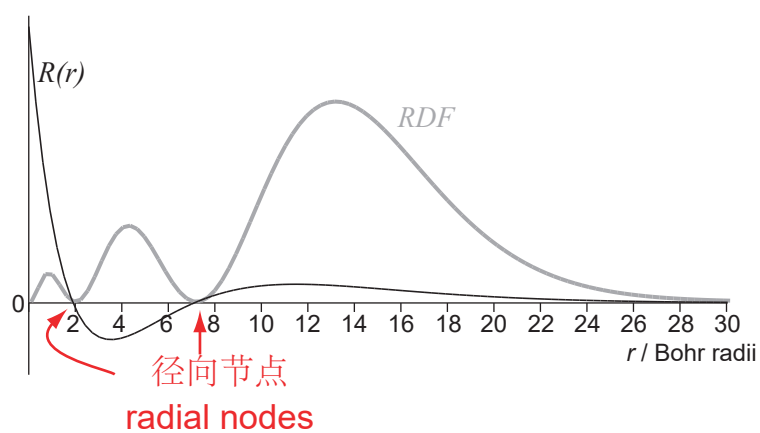
$\theta = 90^\circ$
xy 平面



角度节点

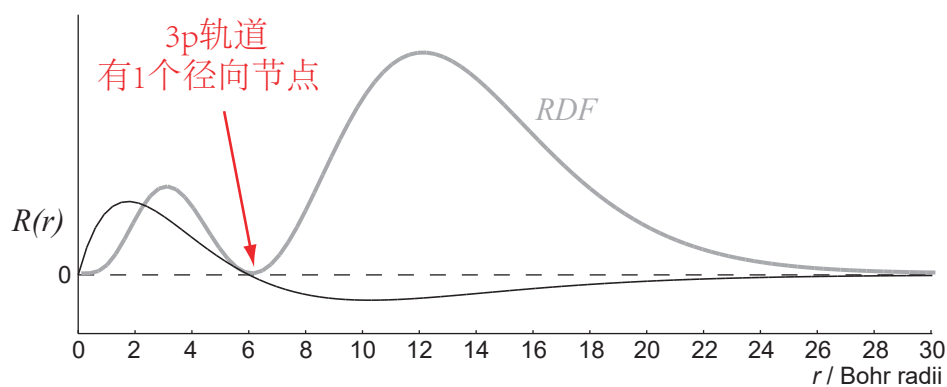
3s orbital

3s轨道的径向部分有两个径向节点。

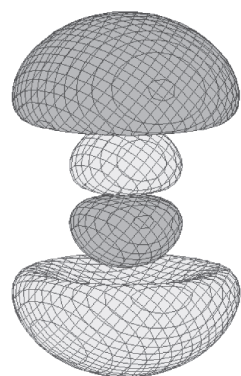


3p orbitals

除了所有p轨道共有的角节点外，3p轨道还有一个径向节点。

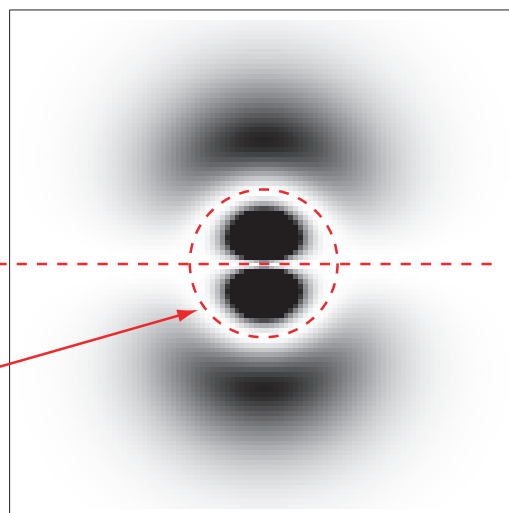


3p轨道的径向节点和角度节点可在3D的密度图中被充分展示出来，如图



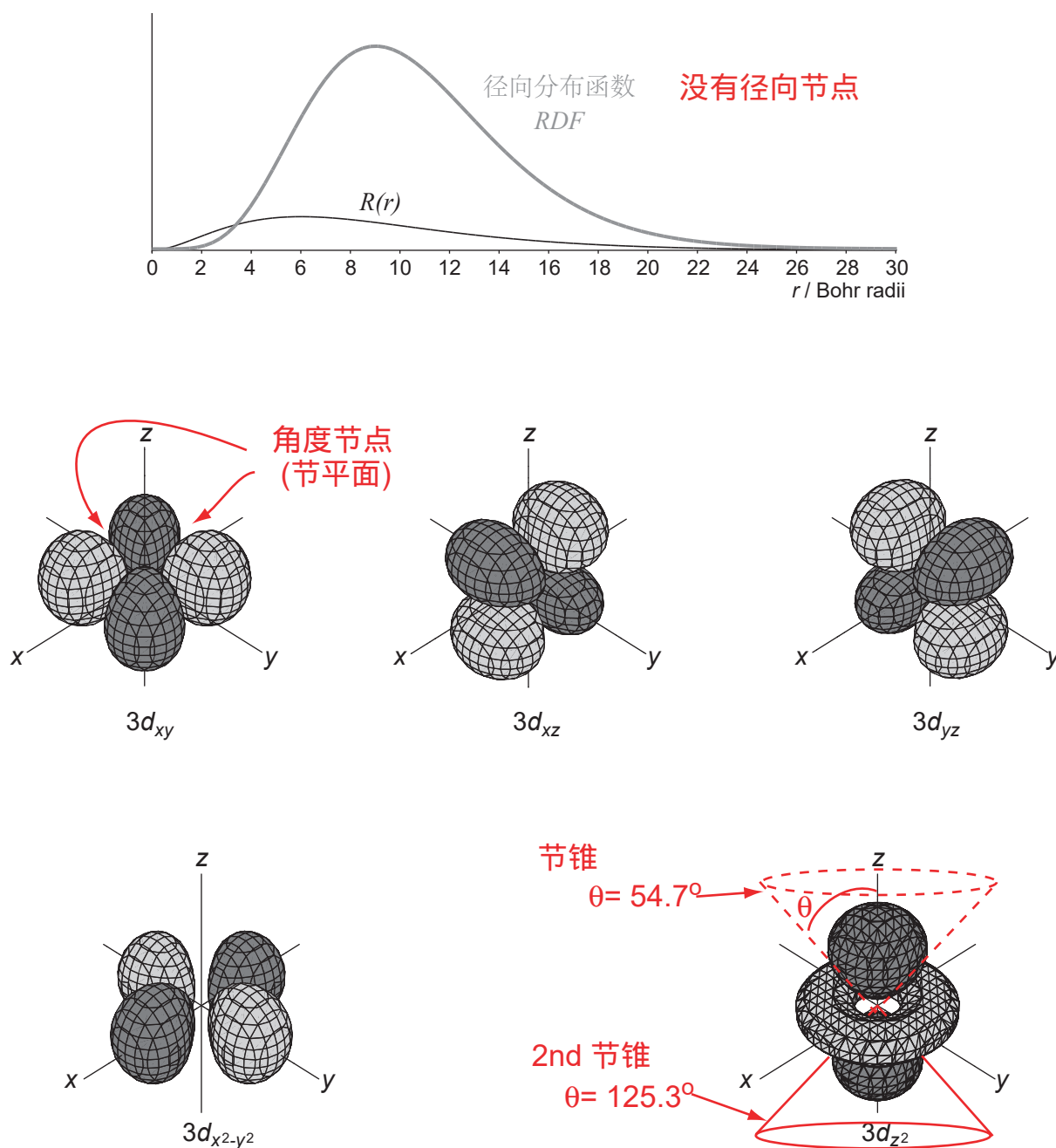
角度节点

径向节点



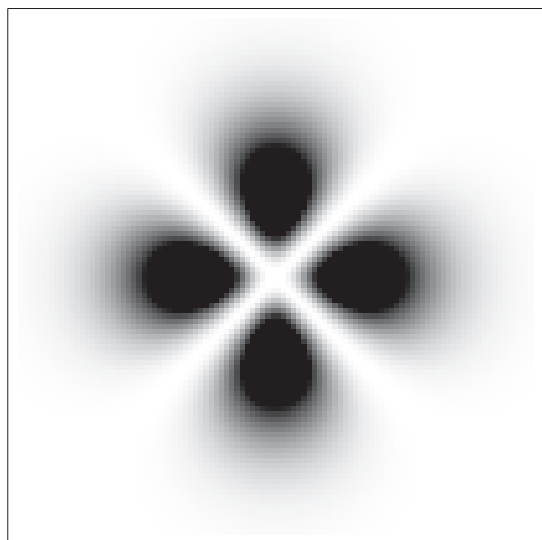
3d orbitals

五个3d轨道的径向部分是相同的，但角度部分与 m_l 的值有关，决定了轨道的方向。

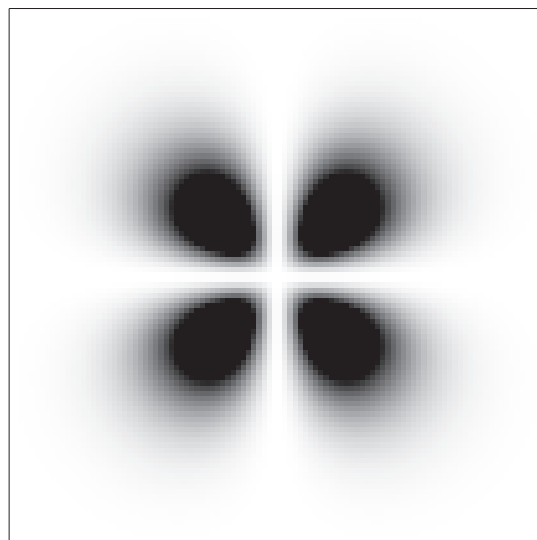


每个d轨道有两个角节点。除了 d_{z^2} 之外的所有轨道角节点是平面，对于 d_{z^2} ，角节点是锥。

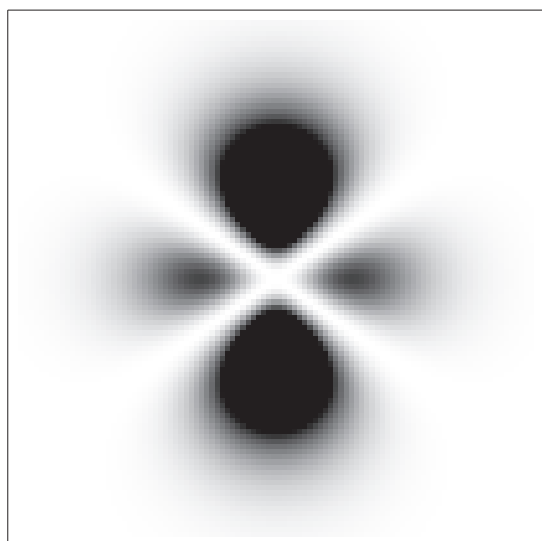
下图是3d轨道的密度图（投影到特定平面）



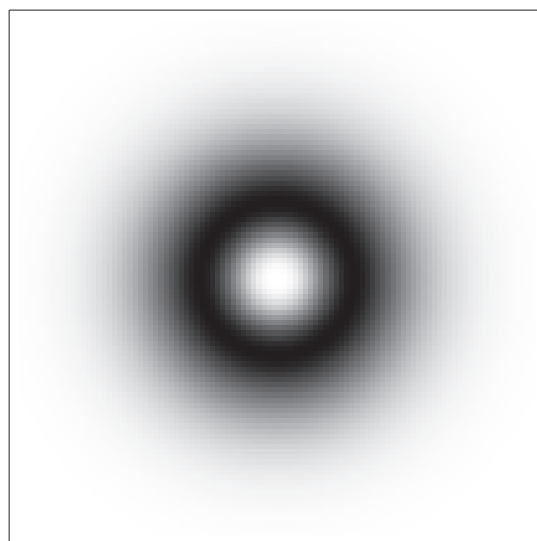
$d_{x^2-y^2}$ 在xy平面上的投影



d_{xy} or d_{xz} or d_{yz}



d_{z^2} 在xz 或 yz 平面上的投影



d_{z^2} 在 xy 平面上的投影

节点（或节面，nodes）

氢原子轨道的节点数只取决于主量子数 n

节点总数=角度节点数+径向节点数= $n-1$

角节点数（angular）= l :

s轨道的角度节点数为0

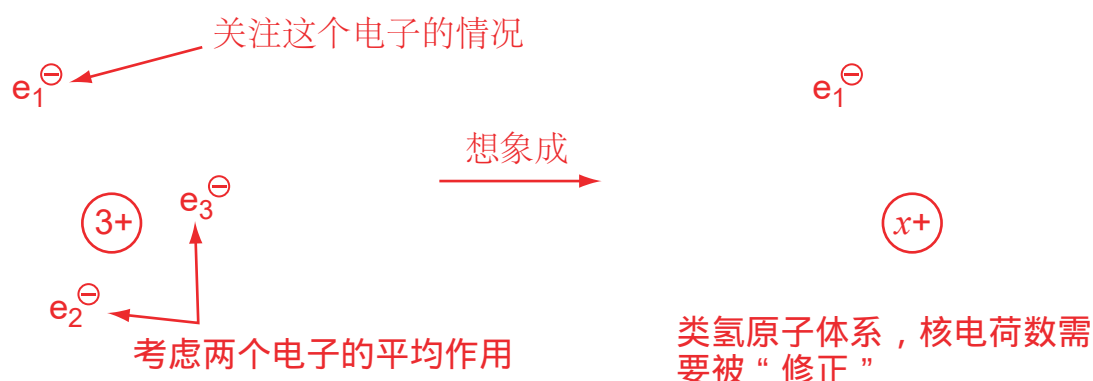
p轨道的角度节点数为1

d轨道的角度节点数为2 ...

$\therefore$ 径向节点数 = $n - 1 - l$

利用氢原子轨道构造多电子原子轨道

虽然在单电子系统中完全解出薛定谔方程是可行的，但在多电子体系中却不是这样。对于多电子体系，除了原子核和电子之间的引力外，电子之间也存在着排斥力。正是这种电子-电子相互排斥的复杂性使得求解多电子系统的薛定谔方程成为不可能完成的任务。然而，对于原子中电子的能量，可以用单电子近似得到相当好的近似。这是假定，从一个特定电子出发，可以平均所有其他电子的排斥的影响，从而给出一个以原子核为中心的经过修正的势能。

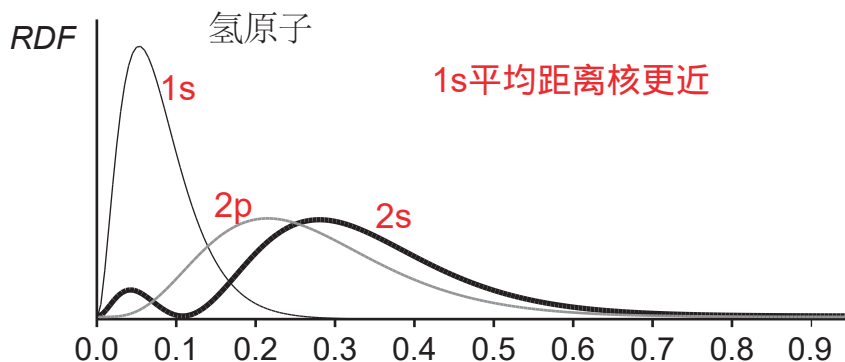


单电子近似假定中心势场是球对称的，并以原子核为中心。这意味着每个电子的波函数与氢的波函数具有相同的形式。

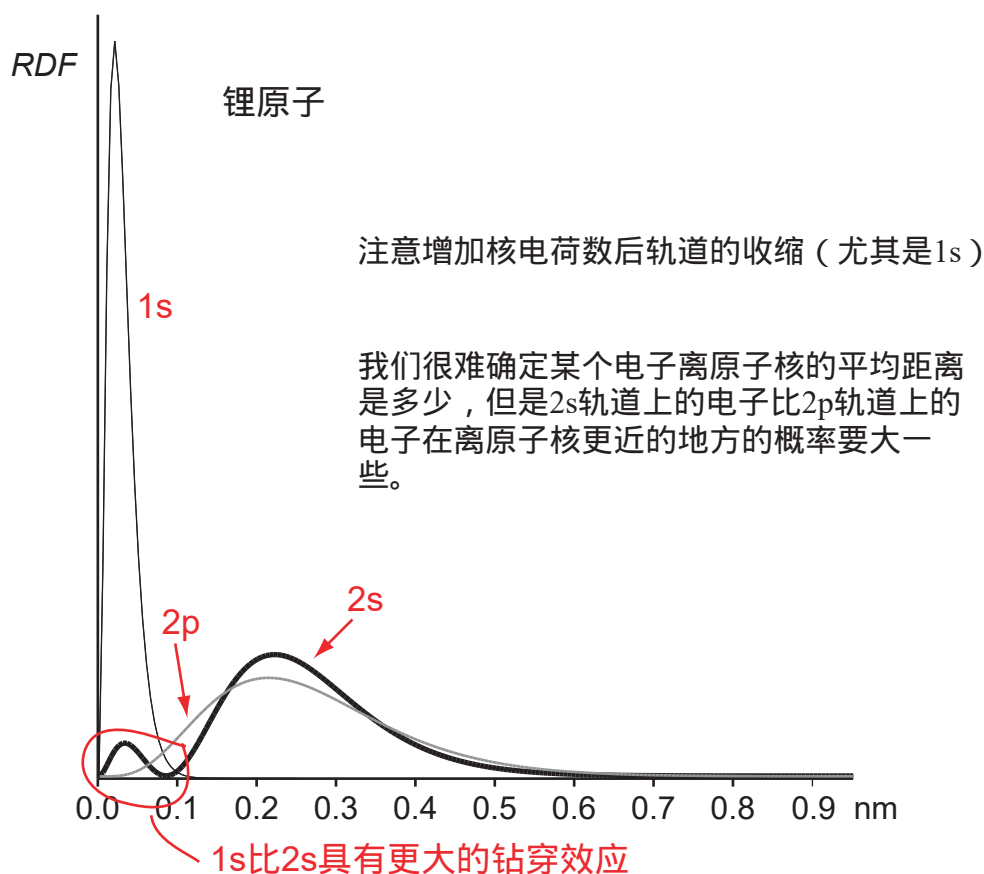
在上述例子中，电子2和电子3屏蔽了部分核电荷。某个电子屏蔽其他电子的能力取决于它所在的轨道。例如，锂原子的1s电子对它的2s电子有较强的屏蔽作用。相反的，由于2s电子的轨道距离原子核更远，它对1s电子感受到的核电荷的影响更小。尽管1s电子不被2s电子屏蔽，2个1s电子互相也会产生屏蔽效应（屏蔽掉30%个质子的电荷量）。这意味着每个电子感受到的核电荷量（有效核电荷数 Z_{eff} ）是不同的。

在单电子近似下，每个1s电子感受到的核电荷数约为2.7而不是3，两个1s电子更加显著地屏蔽了2s电子，故2s电子的有效核电荷数大约为1.3（ $Z_{\text{eff}}(2s)$ 约为1.3）

在氢中，2s和2p轨道的能量是相同的(3s, 3p和3d等也是相同的)。从径向分布函数来看，这一点看起来并不明显，但也许是可理解的

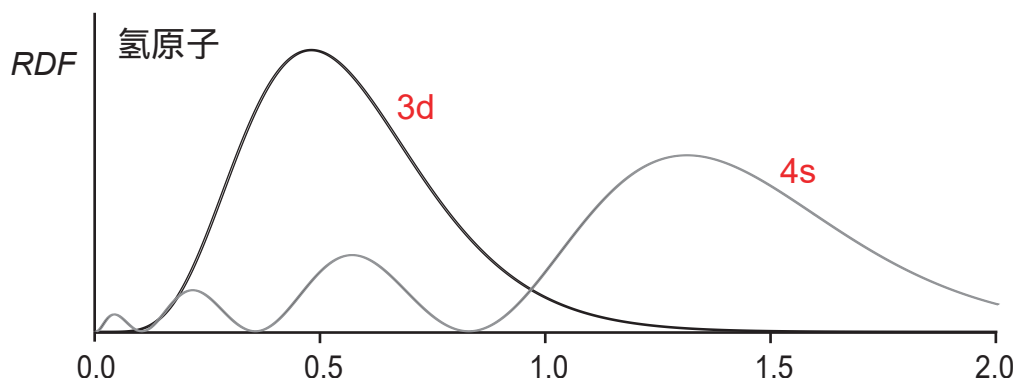


在锂等多电子系统中，具有相同主量子数但轨道角量子数不同的轨道不再简并。观察锂原子的径向分布函数，2s和2p轨道的分布不同，这可以帮助我们理解为什么不同角量子数的轨道不再简并。

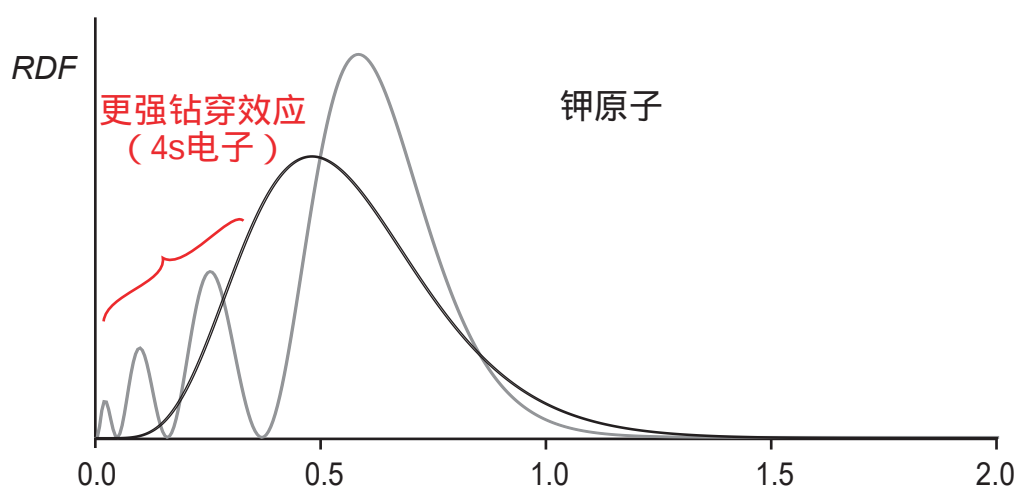


2s轨道比2p轨道更能钻穿（对1s轨道）。这意味着它比2p轨道感受到更多的核电荷，这也意味着2s轨道上的电子比2p轨道上的电子的能量略低(记住，有效核电荷越大，能量越低 $E_n = -R_H Z^2 / n^2$ 。与其他轨道不同的是，s轨道在原子核处的波函数都是非零的。)

在较大的原子中，钻穿效应影响可能变得更加明显，以致很难预测轨道的能量顺序。例如，在钾和钙中，4s轨道在3d轨道之前被填充。观察氢的3d和4s轨道的径向分布函数，如果电子在4s轨道上，它离原子核的平均距离更远



然而，在像钾这样的原子中，更大的核电荷会使轨道收缩，4s轨道的钻穿效应很明显以至于4s轨道的能量比3d轨道低。



多电子原子中能级的精确排列十分复杂，没有计算机的帮助是无法预测的
对于氢原子来说，能级顺序如下

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f \text{ etc.}$$

ie 只与 n 有关

对于Li (lithium): $1s << 2s < 2p << 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s \text{ etc.}$

发生去简并. 顺序主要取决于 n 但也与 l 相关.

对于Na (sodium): $1s << 2s < 2p << 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \text{ etc.}$

4s 比 3d 能量低(与电子填充顺序规则符合)

对于K (potassium): $1s << 2s < 2p << 3s < 3p < 4s < 4p < 5s < 3d \text{ etc.}$

4s, 4p and 5s all lower than 3d

对于 Ca^+ : $1s << 2s < 2p << 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \text{ etc.}$

对于 Sc^{2+} : $1s << 2s < 2p << 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s \text{ etc.}$

K, Ca^+ and Sc^{2+} 他们都是等电子的，然而很难预测轨道的排序！

具有特定电子构型的原子的能量取决于它所包含的所有电子的能量。移除或增加一个额外的电子会改变所有电子的能量。因此，说4s轨道比3d轨道能量低是没有意义的。虽然它可能对一个特定的原子或离子是正确的，但这种顺序很可能随着增加或减少一个额外的质子或电子而改变

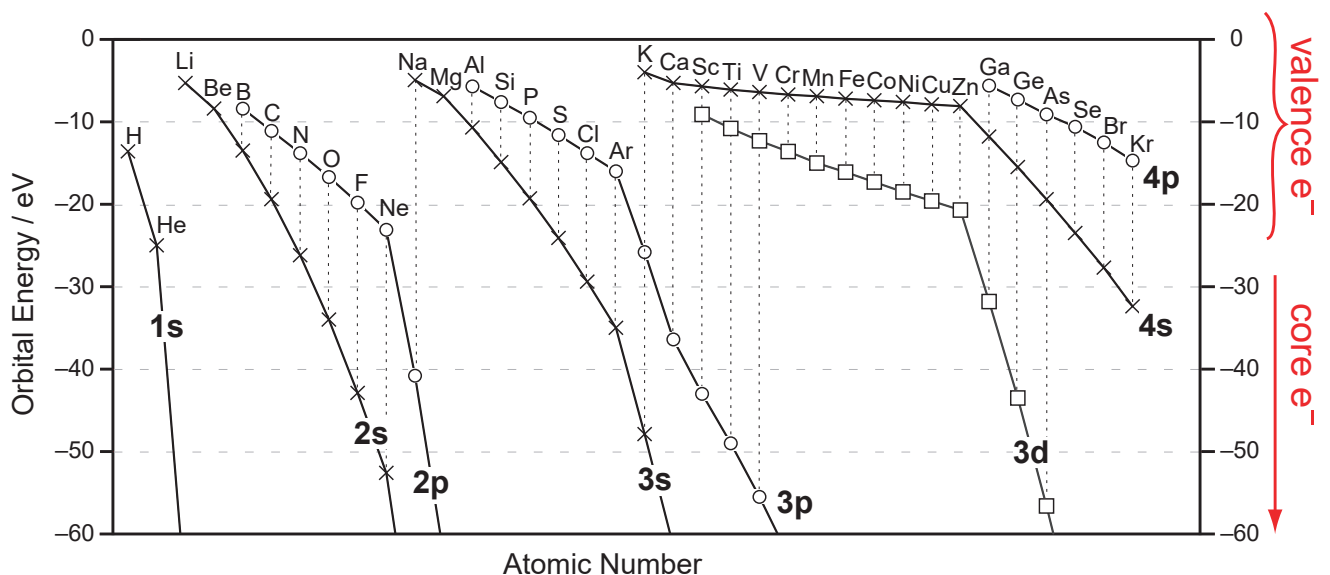
元素周期表中各种元素的能量（横着看）

由于同一壳层的电子不能很好地相互屏蔽(通常只有30-35%)，当我们在周期表上横着向右看时，当一个额外的质子和电子被添加时，价电子的有效核电荷就会增加

element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
价电子(valence electron)的 Z_{eff}	1.3	1.9	2.5	3.2	3.9	4.5	5.2	5.8

空有效核电荷数的增加，以及电子不同程度的钻穿和屏蔽解释了沿着某一周期看时原子轨道能量的趋势

轨道能级图 vs. 原子序数

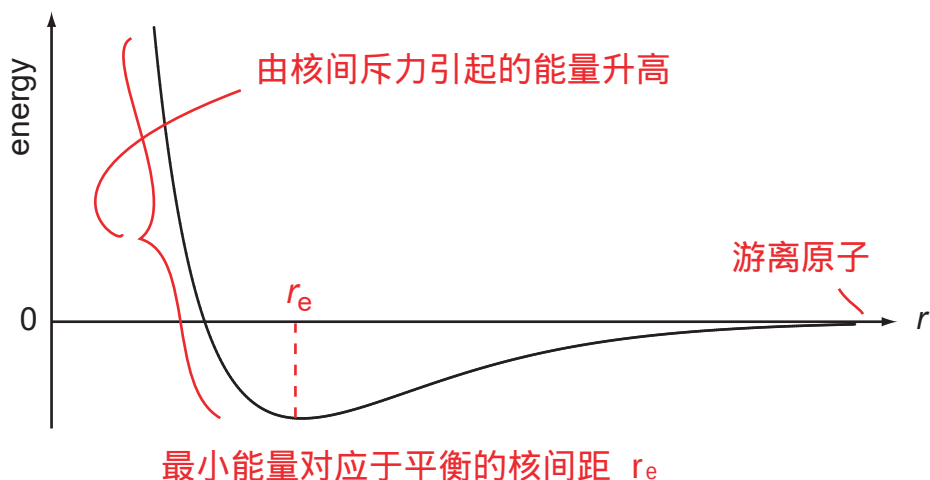


- 随着 Z_{eff} 的增加，轨道能量在一个周期内逐渐降低
- 内层电子，即位于比价电子低的壳层中的电子，能量非常低，并几乎不参加反应。

轨道能量的变化趋势反映在原子的电离能和电负性(随 Z_{eff} 的增大而增大)以及原子半径(随 Z_{eff} 的增大而减小)上。这些趋势将在元素化学课程中得到更充分的探讨。我们现在要看这些趋势如何影响原子间的化学键合。

同核双原子分子 [K&W 1st ed Chapter 3; 2nd ed Chapter 4]

当两个氢原子相互靠近时，就形成了一个键。这意味着 H_2 分子的能量低于两个氢原子。下图显示了系统的能量是如何随核间距变化的

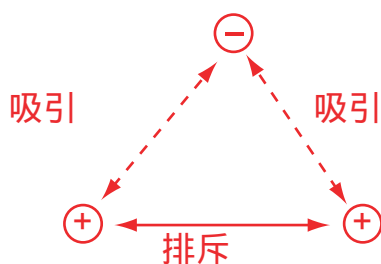


我们想要计算出分子中电子的排布和它们拥有的能量；我们需要找到分子的波函数。

分子轨道

求解氢原子的薛定谔方程给出了一系列的波函数（原子轨道），从这些波函数或轨道可以推导出原子中电子的信息，例如它的能量或在给定位置找到它的概率。我们现在想要构造分子波函数(分子轨道)。

最简单的是含有两个质子和一个电子的 H_2^+



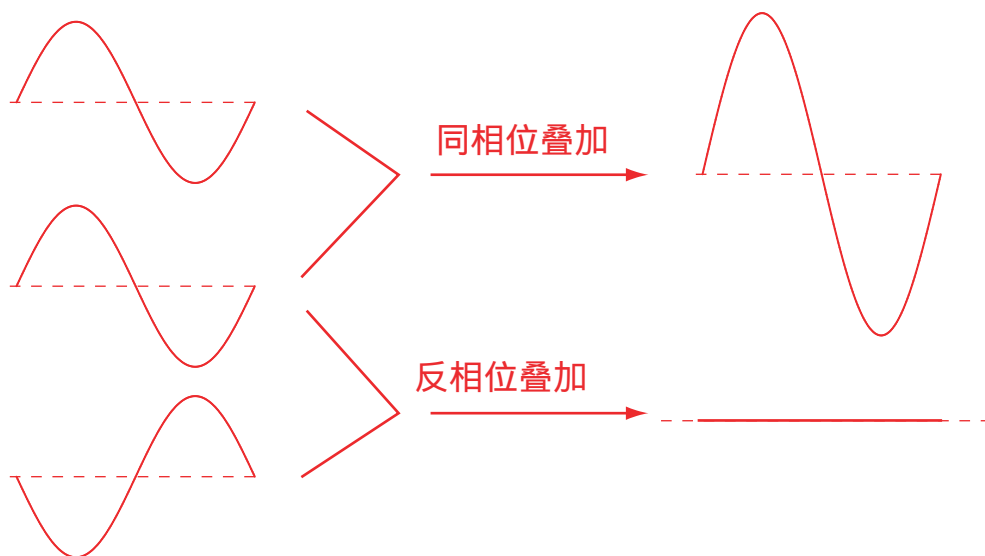
如果我们假定原子核之间的距离是固定的，就有可能准确地计算出这个系统的分子轨道。分子轨道(MOs)的形式可以通过组合分子内原子的原子轨道来构造。这种方法称为原子轨道线性组合法(LCAO)。

$$\text{MO} = c_1 \times \text{A.O.}(\text{原子 1}) + c_2 \times \text{A.O.}(\text{原子 2})$$

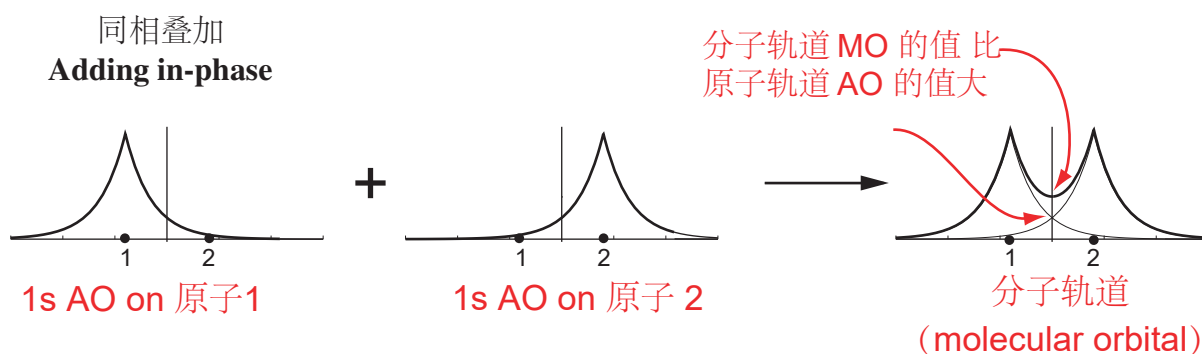
式中， c_1 和 c_2 轨道系数，表示A.O.s 1和2在分子轨道中的比例。量子力学给出了一种计算这些系数的方法。

波函数组合

正弦波可以以两种不同的方式组合，一种是相长相加，一种是相消相加。

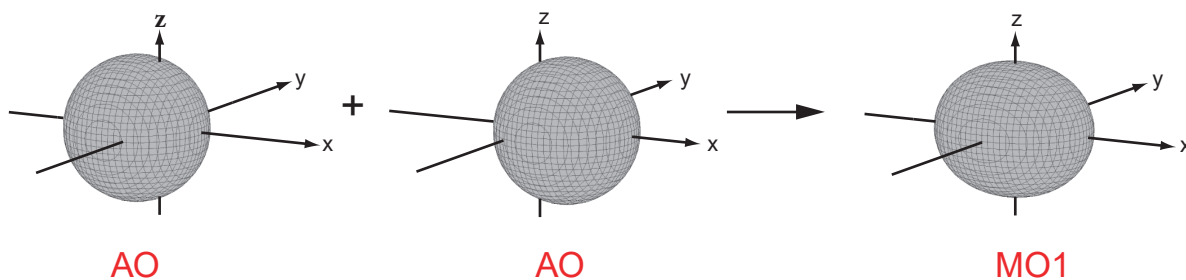


类似地，分子轨道是由同相和反相组合的原子轨道线性组合而成的。

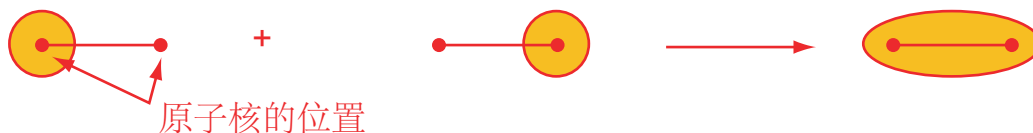


注意，在核间区域，MO波函数的值大于AO波函数的值。从波函数的值的平方正比于在特定位置找到电子的概率，这意味着在核间区域有更大可能找到电子（相比一个氢离子与一个氢原子）

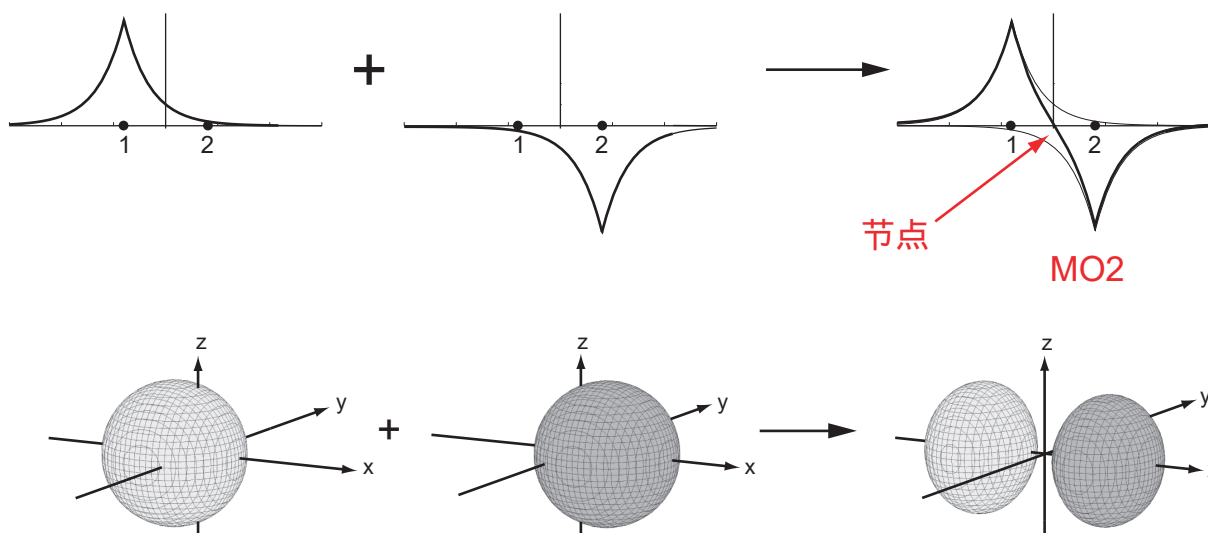
氢原子 $\text{H}^\bullet$ 在一个质子 H^+ 周围的3D图像如下：



快速表示如下：



反相位叠加



反相位叠加



等价于同相位的相减



形成的分子轨道能量不相同，同相组合(MO_1)形成的分子轨道能量低于反相组合(MO_2)形成的分子轨道。此外， MO_1 比孤立AO的能量更低，而 MO_2 的能量更高

分子轨道相对于原子轨道能量降低的原因并不完全容易理解。首先，当这个轨道被占据时，原子核之间的电子密度增加。来自两个核的引力必须考虑在内。重要的是，电子在 MO_1 中受到的约束比在游离原子中的约束要小，也就是说，它的离域性更强。这会导致它的动能减少。

在更大范围内移动的
电子具有更小的
动能

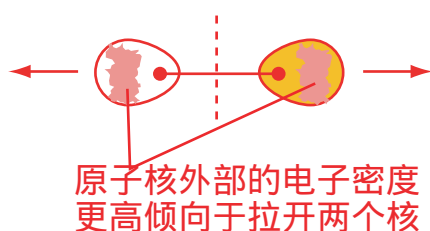
核间电子密度的增加
使得势能降低



由于这个同相组合MO的能量低于原子轨道，故占据这个轨道可以成键，所以它被称为成键分子轨道。

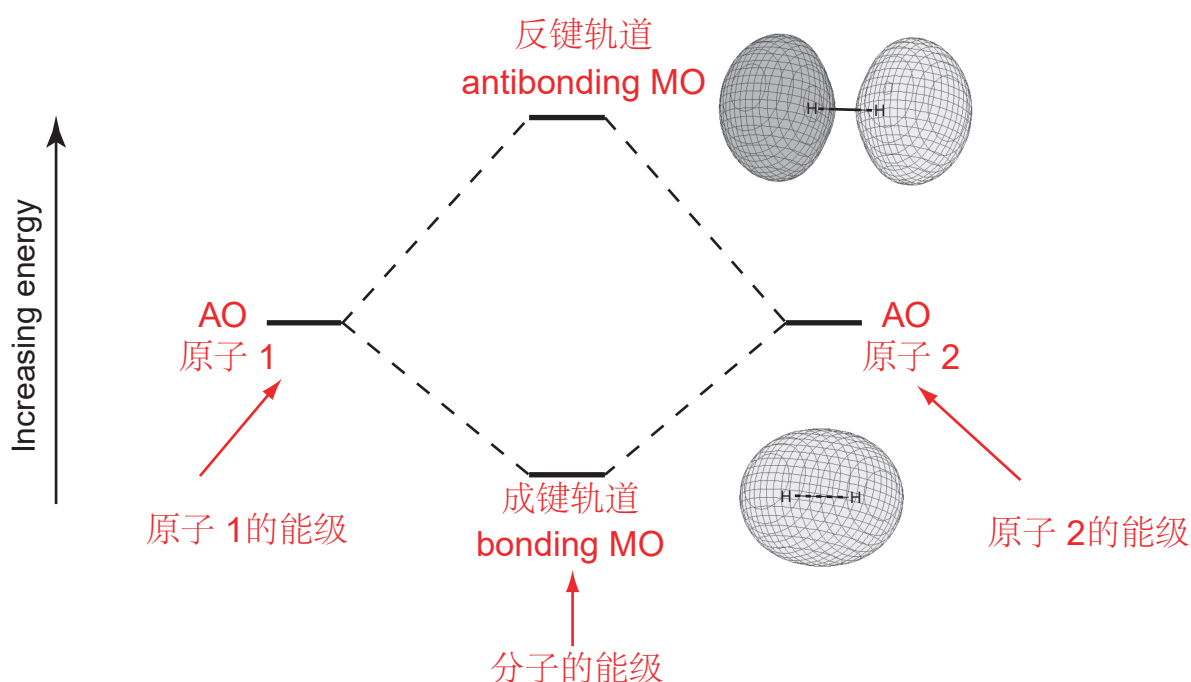
相反， MO_2 比AO的能量高。当这个轨道被占据时，核间区以外的电子密度要比核间区大得多。这些电子对原子核施加一种使它们彼此远离的力。倾向于导致原子核分离。因此，在 MO_2 中有电子的系统的势能比游离的物种更高
第二个导致 MO_2 具有较高能量的因素是这个轨道包含一个节点。这意味着电子在这个轨道上的动能比在AO或 MO_1 轨道上的动能大

节点导致电子具有更高动能



由于电子在这种反相组合MO导致物种的分解，它被称为反键分子轨道。

这些结果可以用能级图来总结，如下：



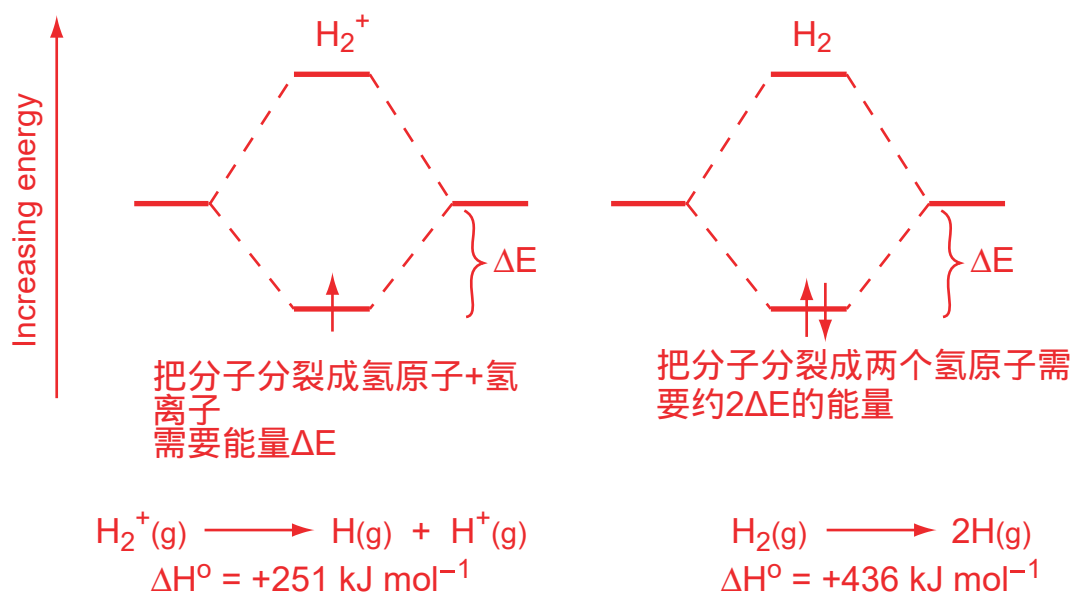
一些重点提示

- 轨道结合得到两个分子轨道。(一般来说，结合n个原子轨道会得到n个分子轨道。
- 轨道组合成的一个分子轨道(成键的MO)比原子轨道能量低，另一个(反键的MO)能量高。

与原子轨道类似，分子轨道描述了分子中电子的性质。就像原子一样，电子填入MOs中，每个MO中有两个自旋相反的电子，电子总是从能量最低的MO开始向上填充。

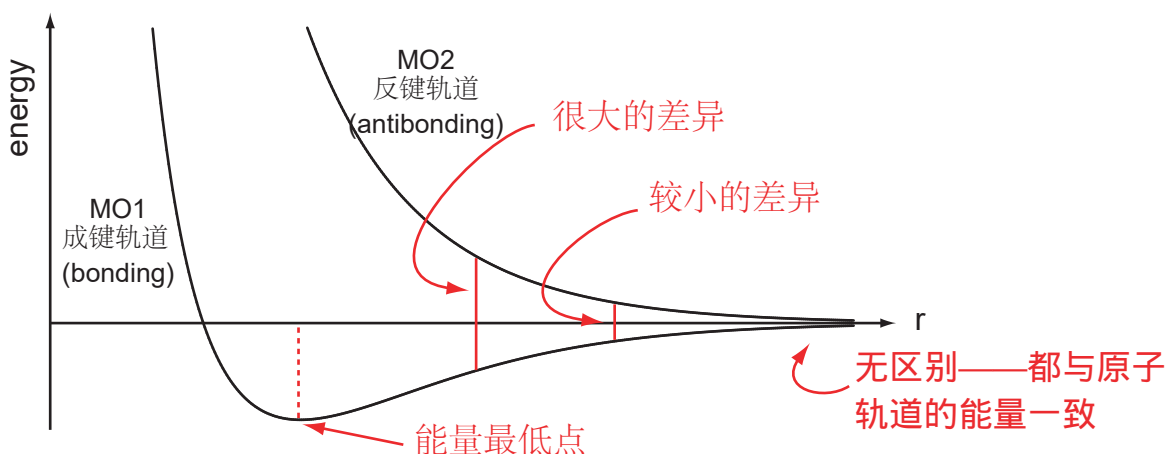
我们可以用能级图来解释 H_2^+ 和 H_2 的稳定性。

$\frac{+}{2}$



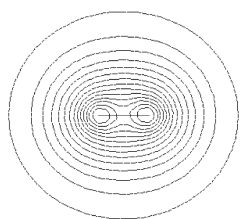
由于将分子分裂需要能量，所以我们说两个原子之间成了一根键。该理论预测 H_2 分子的键比分子更强。这是一个普遍的结果，通常来讲越多的电子在成键轨道中，成键更强。

对于任意键长的双原子分子，通过同相叠加或反相叠加我们都可以计算成键和反键分子轨道的能量。结果如下所示：



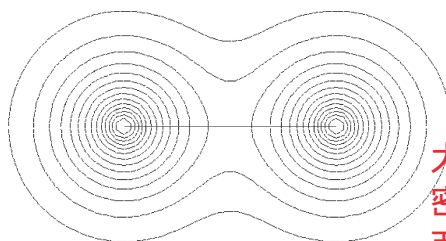
第一点需要注意的是，成键分子轨道 s 和反键分子轨道 s 的能量差异随着核间距离的增加而减小。这是因为原子之间的距离越远，它们的原子轨道之间的相互作用就越弱。这也可以在分子的等电子密度图上看到

平衡键长



两个原子间有较多的等密度线

较长键长



两个原子间具有较少的等密度线

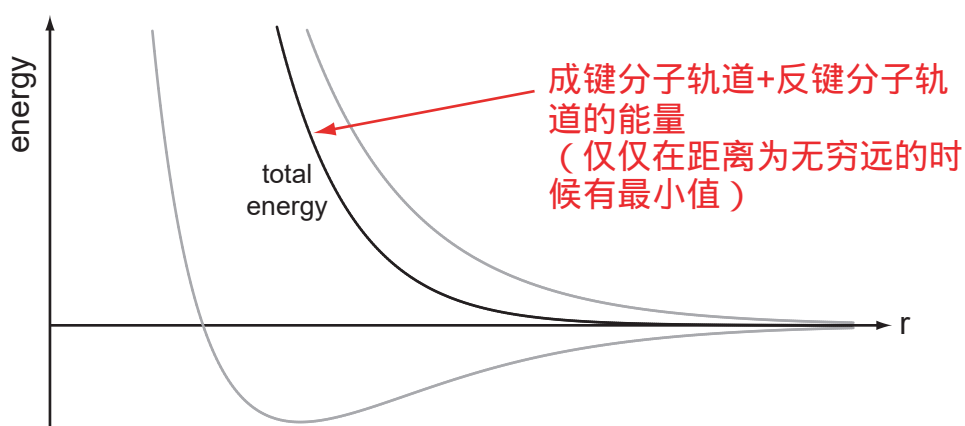
大部分的电子密度都分布于两个原子的旁边

需要注意的第二点是，虽然成键分子轨道的能量曲线有能量最小值，但反键分子轨道没有。因此，如果唯一被占据的MO是成键分子轨道，那么就会有一个平衡键长度，如果唯一被占据的MO是反键分子轨道，那么分子就会通过分解来使其能量降低。这是成键和反键分子轨道之间的重要区别

如果一个电子从H₂中的成键分子轨道被激发到反键分子轨道，一个激发态H₂分子就形成了。

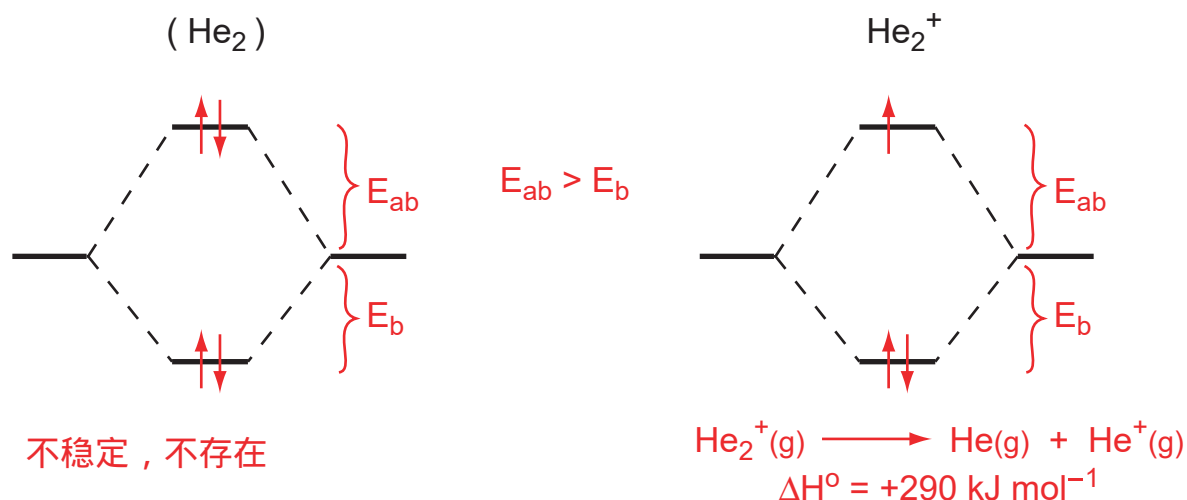


成键分子轨道的电子能量低于氢原子的电子能量，而反键分子轨道的电子能量较高。结果表明，相对于成键的组分AOs，反键轨道的能量升高大体上比成键轨道的能量降低的值略高。不同键长的MOs(成键分子轨道+反键分子轨道)的总能量如下图所示。



也就是说如果成键轨道以及反键轨道都有一个电子占据，总能量总是正的。在任何一点，都可以通过增加键长使得能量降低。最终，化学键将完全断裂，形成两个氢原子。

我们现在可以理解为什么 He_2 不存在了。两个氦原子之间的相互作用所涉及的轨道与两个氢原子相互作用所涉及的轨道相同(只是它们的能量不同)。1s原子轨道相互作用形成相同的MOs。主要的区别是轨道上的电子数，每个氦原子有2个电子，在MOs中需要填充4个电子。



对于 He_2 系统的总能量大于两个单独原子的能量，这意味着当 He_2 分解为两个氦原子时，总能量将降低。

然而，尽管 He_2 不存在， He_2^+ 是能被观测到的。当一个反键分子轨道中的电子被移走，成键分子轨道上两个电子造成的能量降低就会多于反键分子轨道上的一个单电子造成的能量升高，这导致 He_2^+ 对解离来说是稳定的。

这里可以提出一个比较有用的概念——键级(Bond order)。反键分子轨道s中的电子造成的反键作用抵消了成键分子轨道s中的电子所获得的成键作用，因此成键分子轨道中的电子数和反键分子轨道中的电子数之间的差异将告诉我们物种是否稳定。

($\frac{1}{2}$ 出现的原因是我们认为两个电子成一根键)

$$\text{键级} = [(\text{成键电子数}) - (\text{反键电子数})] / 2$$

examples:

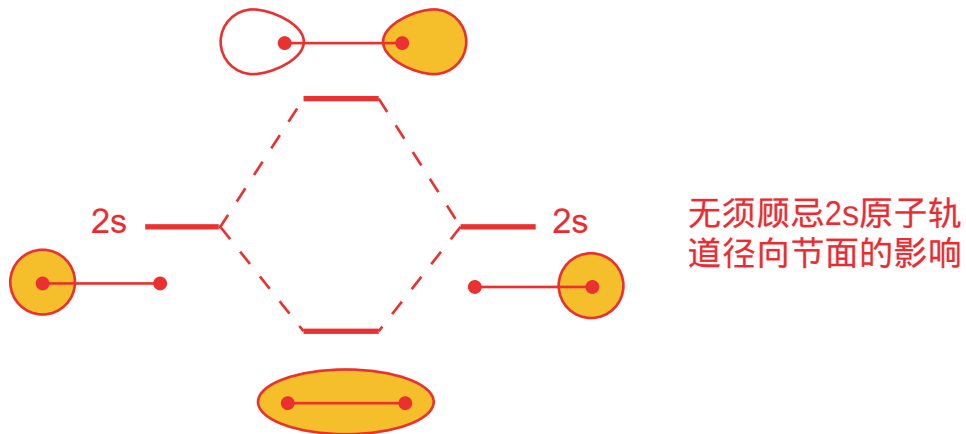
for H_2 2e in bonding, 0 in antibonding $\therefore \text{bond order} = \frac{1}{2} \times (2 - 0) = 1$.

for He_2^+ 2e in bonding, 1 in antibonding $\therefore \text{bond order} = \frac{1}{2} \times (2 - 1) = \frac{1}{2}$.

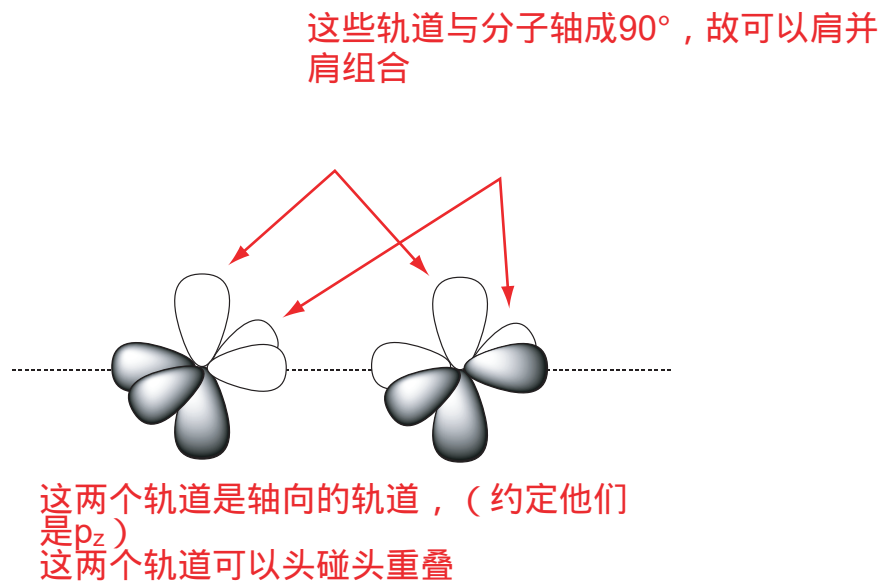
其他类型原子轨道的组合

到目前为止，我们已经学习了轨道是如何组合的。我们可以用类似的方式组合其他的原子轨道。记住我们用原子轨道组合来构建分子轨道的方式。正如我们可以预测氢原子中更高能量的原子轨道(即使它们并未被电子占据)那样，我们也可以预测更高能量分子轨道的形状，不管它们是否被占据。

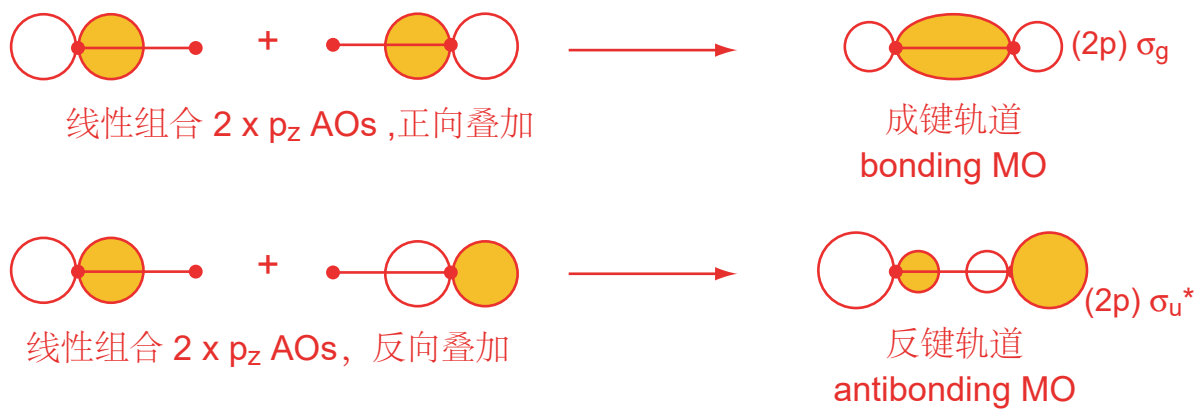
两个2s轨道的组合方式和两个1s轨道的组合方式完全一样



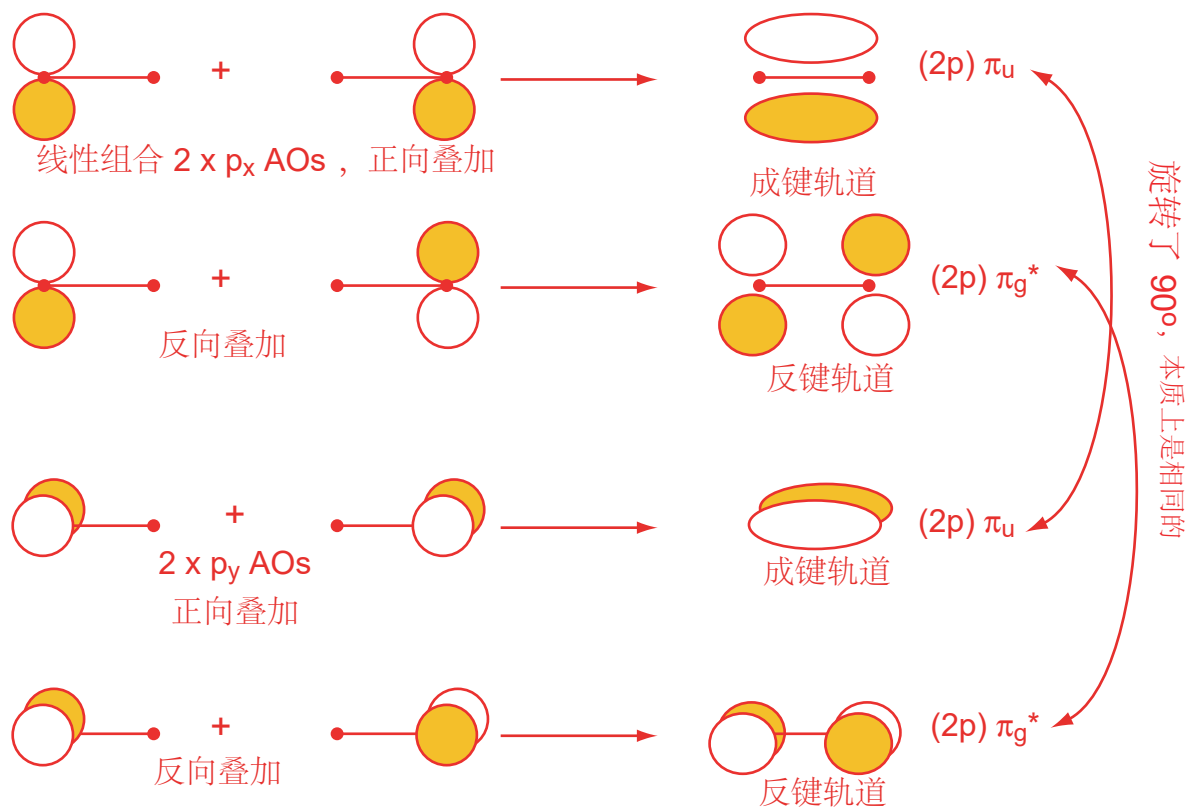
然而，当两个p轨道组合时，我们需要考虑它们指向哪个方向，以及它们如何重叠



沿分子轴分布的两个 $2p_z$ 原子端部重叠。由它们结合而形成的MOs的形式可以如下所示

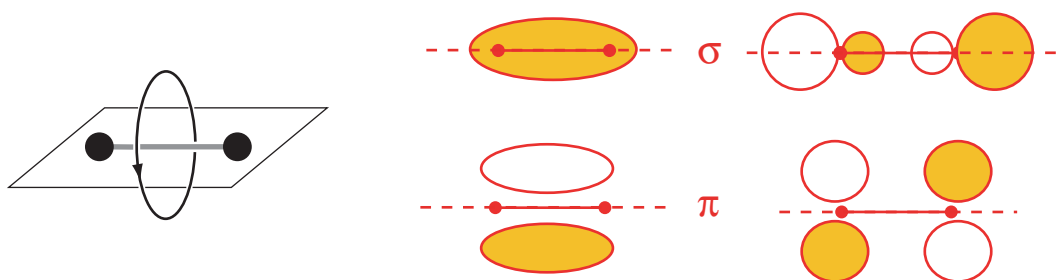


两个 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的轨道与分子轴成直角。由它们结合而形成的MOs可能是这样的



分子轨道的符号表述

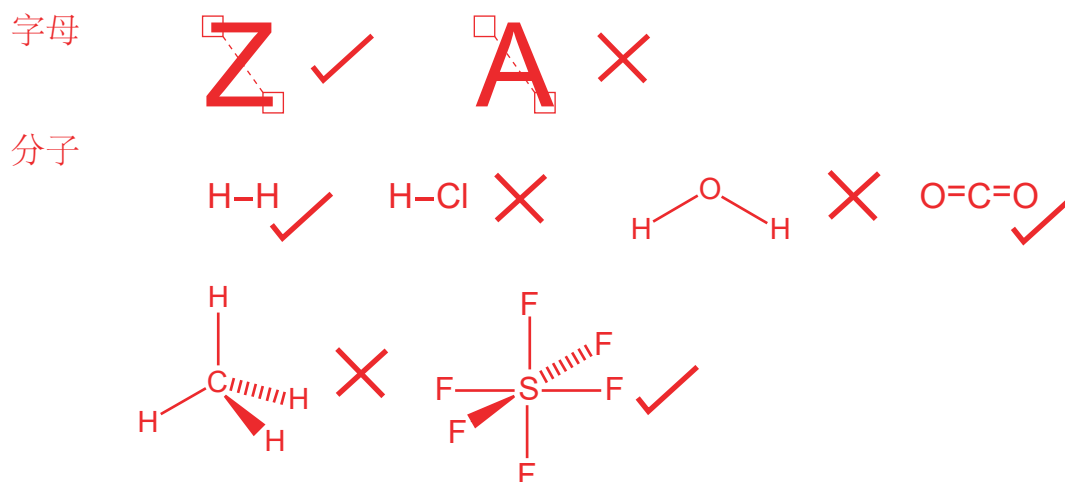
分子轨道的标记反映了它们所具有的对性。第一个标记表示对于主对称性，这取决于波函数的符号经过沿主轴旋转后的符号变化情况。



如果对于绕主轴旋转对称，在垂直于主轴的平面上沿圆周运动时不改变相位，则该轨道被称为 σ (sigma)。如果核间轴包含一个节点平面，则记作 π (pi)。因此，由两个s轨道结合而产生的两个MOs轨道都是 σ 轨道，两个 p_z 轨道所产生的MOs轨道一样，也是 p_z 轨道。当p轨道在侧面结合时（肩并肩结合），就形成了 π 对称的分子轨道。

第二个标记取决于波函数的符号关于对称中心的对称情况。如果某个对象符合下面的要求，即有一个对称中心。选择任意一个点，沿着一条直线前进到中心,然后前进完全相同的距离,如果终点与起始点相同，则这个对象具有一个反演中心。

Examples



如果波函数进行反演操作不改变符号，则MO被称为“偶”，记作g(来自德语的偶数，gerade)。如果符号发生了变化，则MO称为“奇”，并记作u(源自德语“奇数” ungerade)。



用符号g表示 $\psi(x,y,z)=\psi(-x,-y,-z)$

用符号u表示 $\psi(x,y,z)=-\psi(-x,-y,-z)$

其他情况没有符号

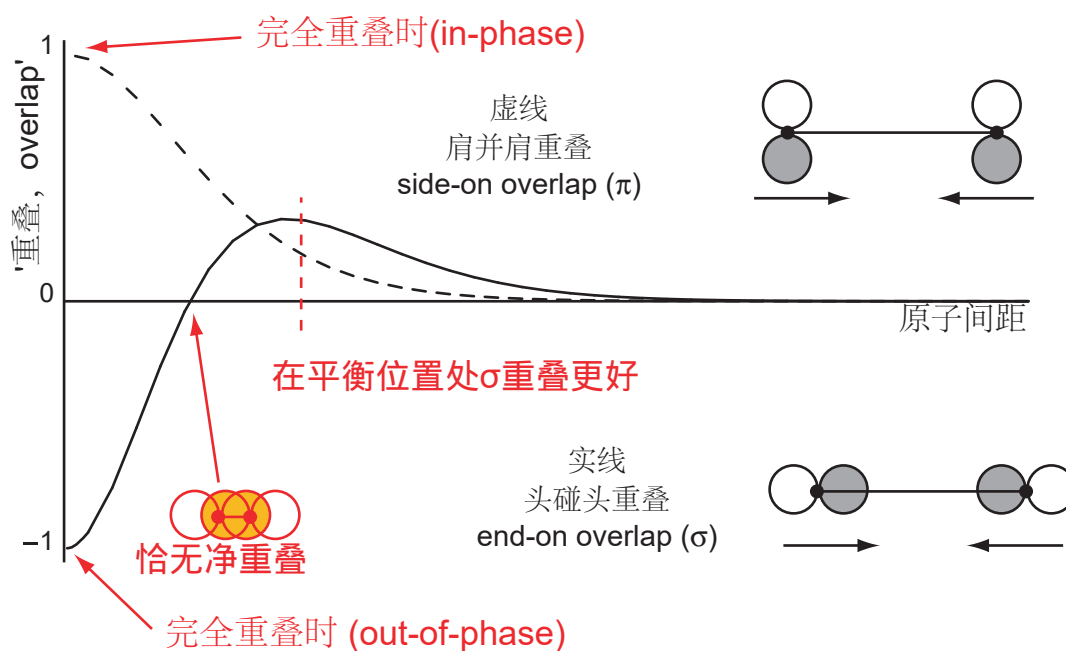
注意:这个记号只适用于具有对称中心的分子，因此可以用于 N_2 ，但不能用于 CO 。

为了区分具有相同对称性的不同的MOs，例如由1s、2s或2p轨道重叠得到的 σ MOs，它们组合时使用的原子轨道有时会包含在记号中。如果两个不同的AOs构成同一个MO，则可以使用其他记号。

最后，反键轨道有时用上标星号表示。例如，由两个s轨道之间的反相相互作用形成的反键轨道被标记为 $1s \sigma^*$ (读作'1 s sigma star)轨道。

p轨道的重叠程度如何？

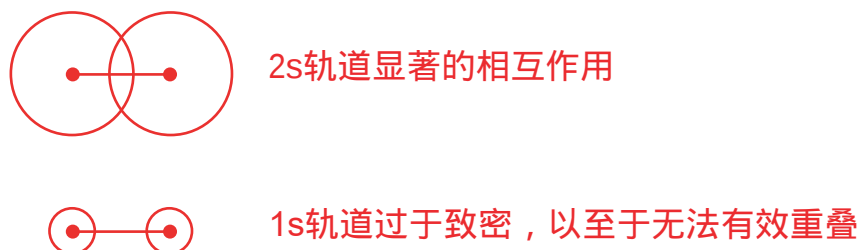
为了评估两个轨道间相互作用的强度，我们需要计算一下重叠积分。这是通过将特定点上两个AOs的值相乘，然后将这个乘积对整个空间积分得到的。下图显示了两个p轨道之间的 σ 和 π 键的重叠积分是如何随着它们之间的间距减小而变化的。注意末端重叠（ σ ）最初是同相的，但如果两者。原子核被迫聚集在一起（比它们的平衡距离要近得多），重叠是反相的。在一定距离时，两者之间不会有净相互作用。关键在于，在正常的键长下，两个原子上的p轨道相比于 π 轨道更有效地重叠。



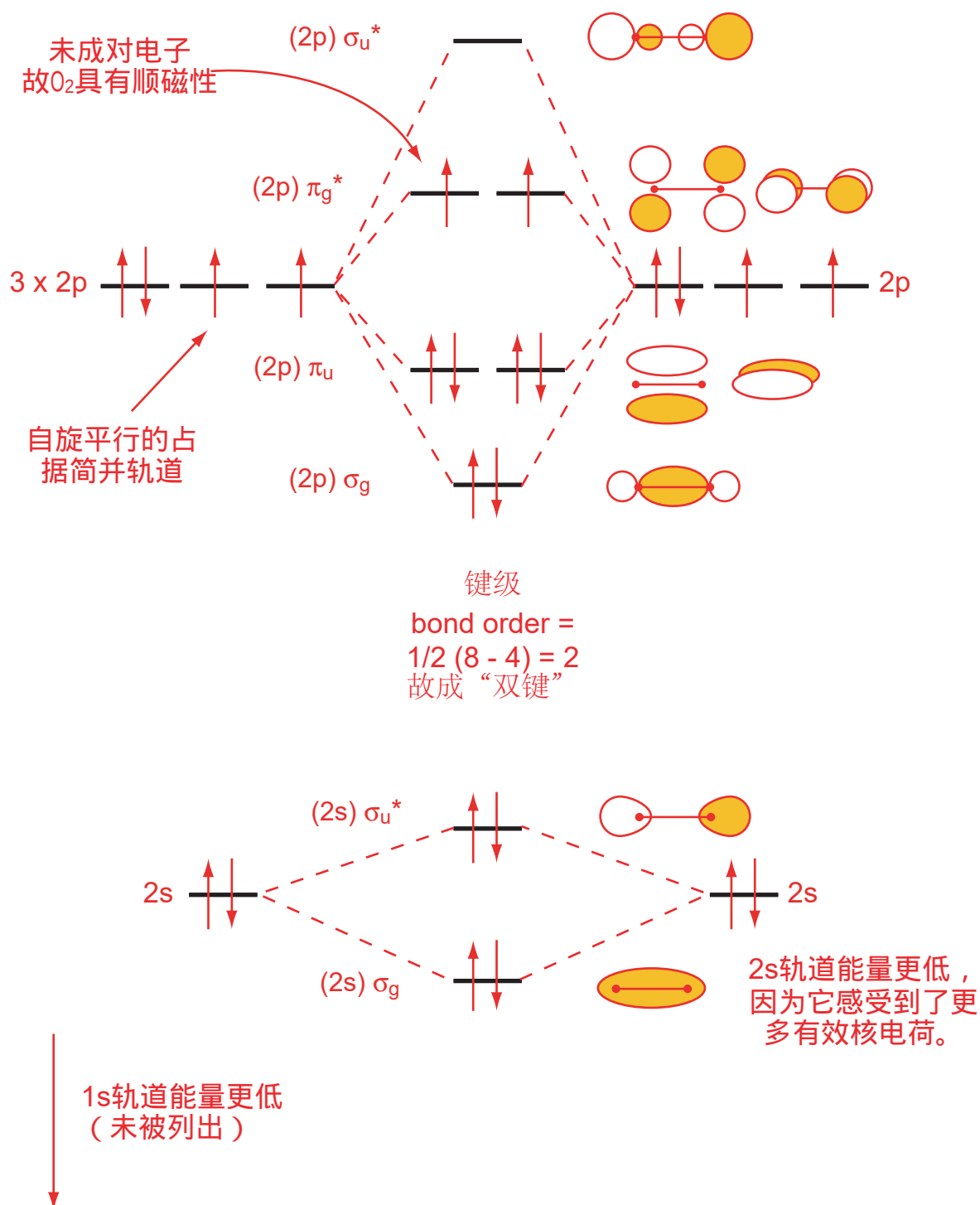
由于这种更大的重叠，由两个p轨道的末端重叠形成的 σ 键成键轨道的能量要低于由侧面重叠形成的 π 键成键轨道的能量。同样， σ 反键轨道比 π 反键轨道能量高。

构造氧分子的能级图

我们现在可以为同核双原子分子，如氧分子，构造能级图。对于这样一个分子，我们只需要考虑最外层轨道(价轨道)之间的重叠。对于氧分子是2s和2p轨道。当1s AOs被占据时，它们收缩得太厉害，无法在 O_2 的平衡键长度范围内发生显著的相互作用(见第15页)。



O₂的分子轨道图



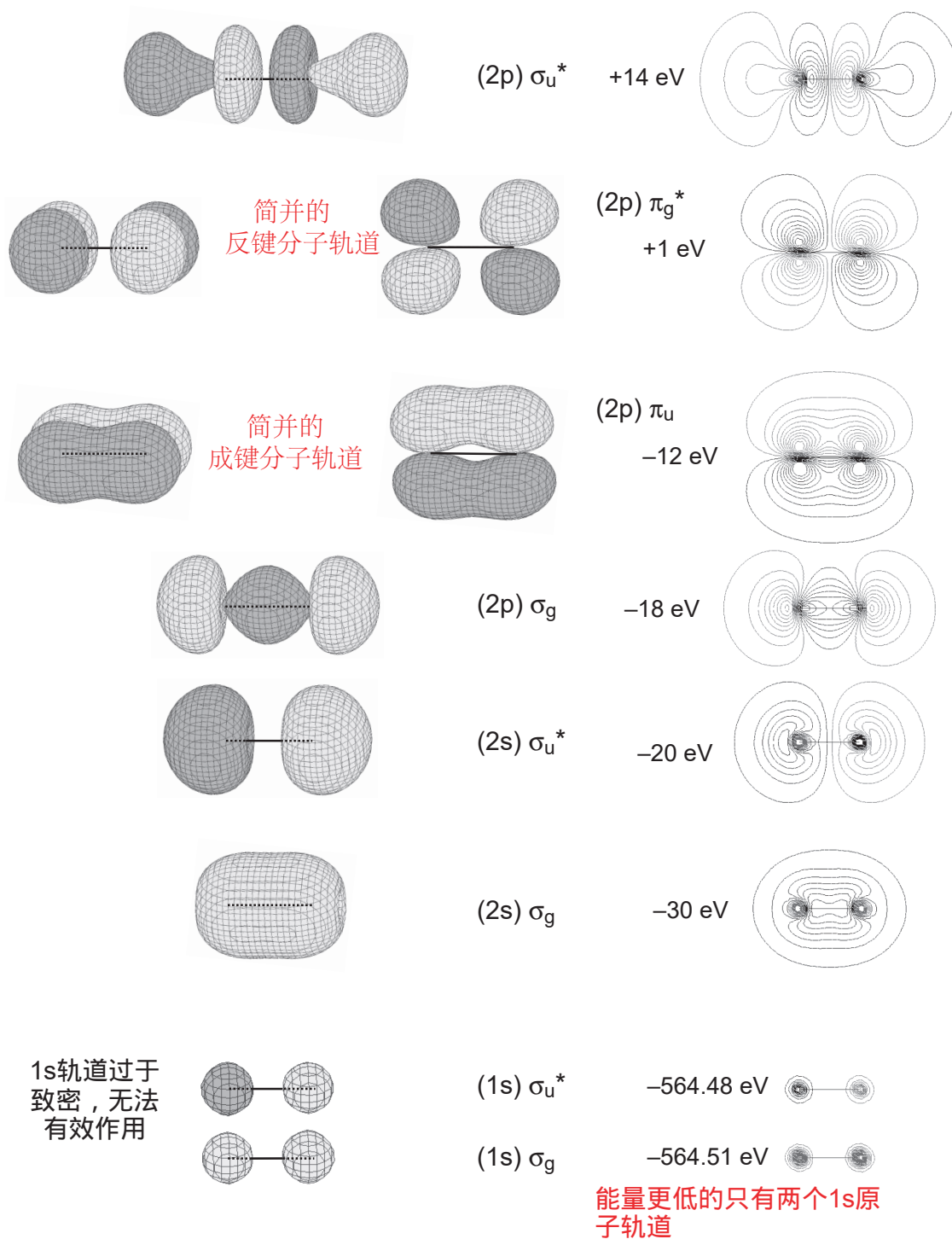
我们可以用同样的MO能级图来表示氟和氖分子。

F₂有更多的两个电子必须进入反键(2p) π_g^* 轨道，因此键级降低到1。

F₂没有未成对电子，所以没有顺磁性。

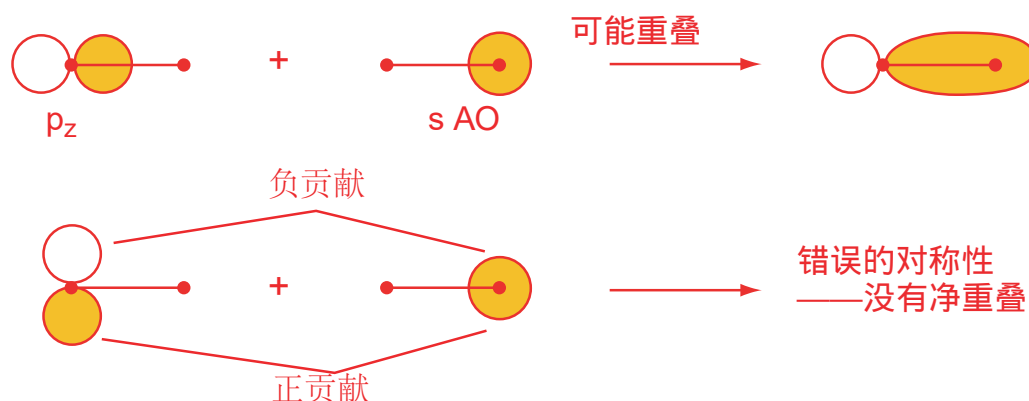
Ne₂会填满所有的MOs所以会填满相同数量的成键和反键轨道。因此Ne₂的键级为零这就解释了它无法形成（不稳定）。

O₂的轨道形状及其相对能量

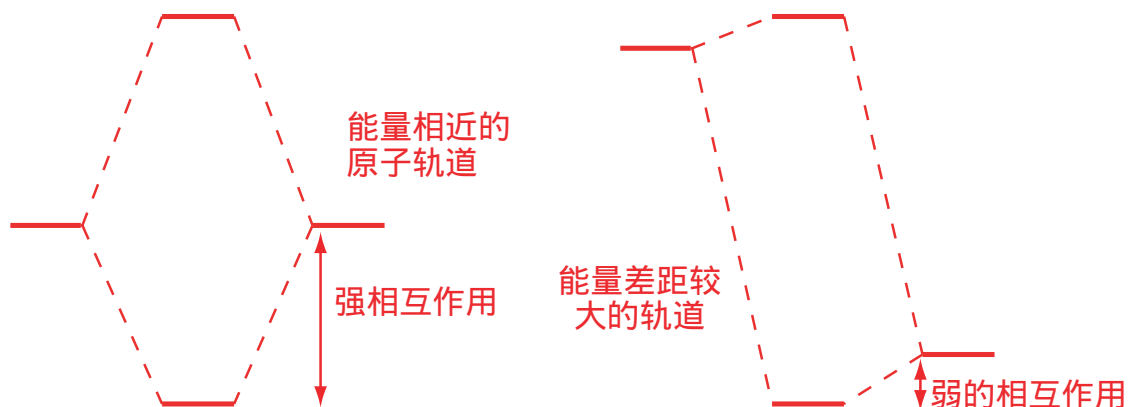


什么因素决定了轨道组合的好坏？

(1) 参与组合的原子轨道必须具有合适的对称性以发生作用

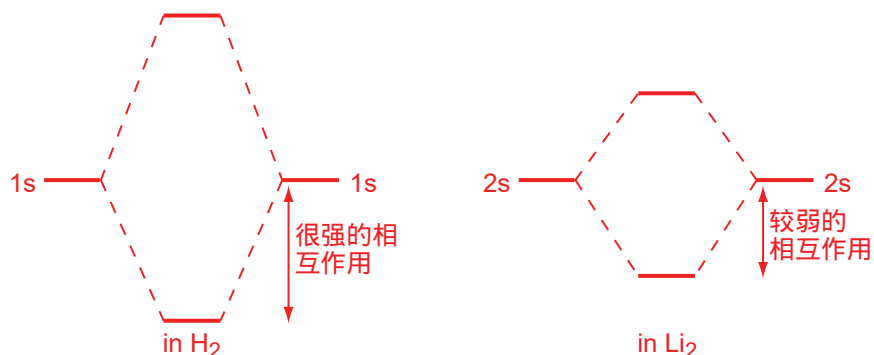


(2) 参与组合的AOs的能量必须接近，才能发生有效的成键或反键作用。因此，对于双原子，如O₂，即使1s与2s对称性匹配，但是他们没有显著的相互作用，。



(3) 即使两个轨道的能量很接近，重叠的程度也会因轨道的大小而异。两个松散的轨道之间的相互作用要小于两个致密的轨道之间的相互作用

$$1s - 1s > 2s - 2s > 3s - 3s \text{ etc}$$
$$2s - 2s > 2s - 3s > 2s - 4s \text{ etc}$$

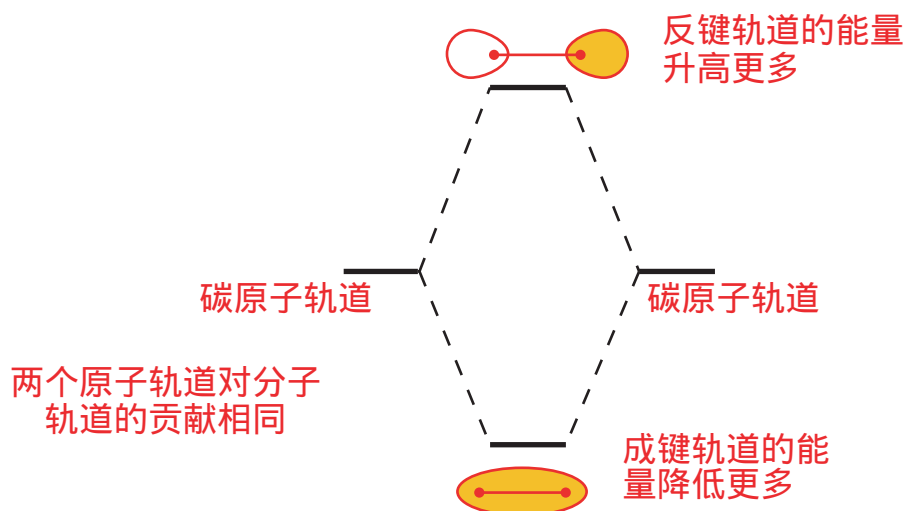


异核双原子分子

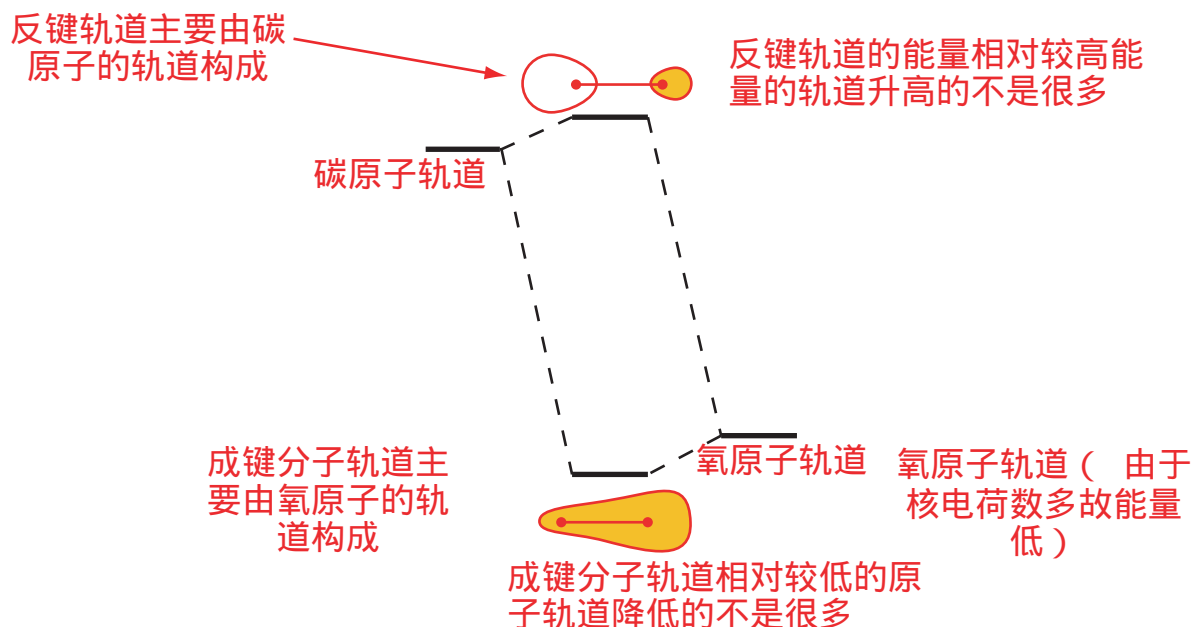
一般来说，相比于两个能量相同的轨道，当两个具有不同能量的原子轨道组合时，所形成的成键分子轨道的能量降低得更少。

更重要的是，这两个原子轨道对分子轨道的贡献不再相等

具有相同能量的轨道



具有不同能量的轨道



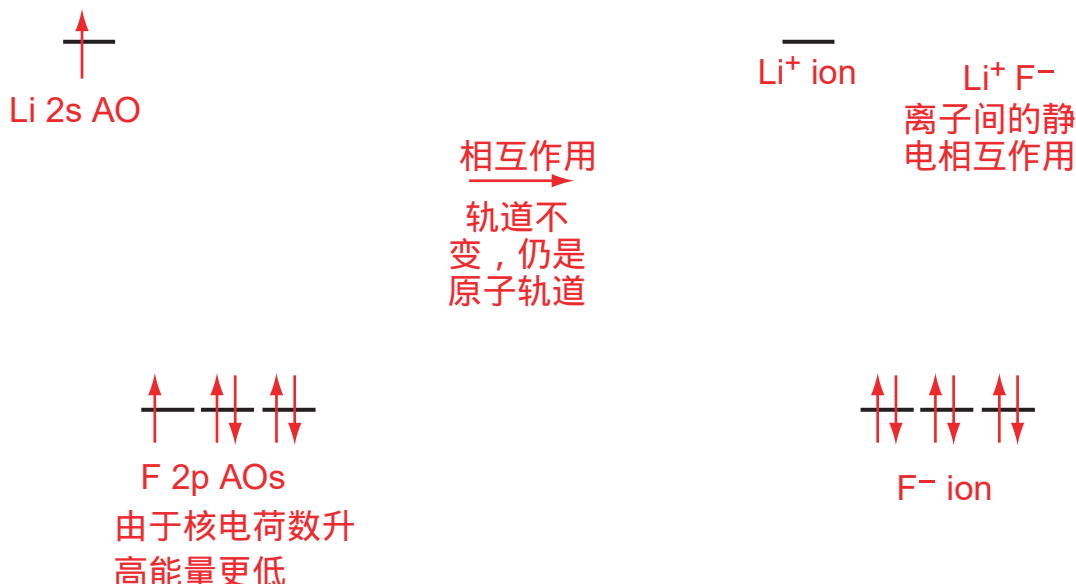
虽然C—O成键分子轨道的降低可能没有C—C成键分子轨道的低，但这并不意味着C—O键比C—C键弱。

电子密度的不均匀分配意味着键也有相当大的离子成分，这使得键的强度增强。

考虑Li和F原子成键的情况。

这些轨道的能量差距很大，它们根本不会相互作用而形成分子轨道。

最终结果是锂失去一个电子填充到氟原子轨道上。



- 锂和氟并不是由它们之间共享电子对而结合在一起的。它们的结合是由相反电荷之间的吸引力造成的。我们可以说在他们之间形成了**离子键**。
- 当两个原子相等地贡献形成一个分子轨道，电子在两个原子之间被共享，被称为**共价键**。
- 如在C-O键中，由于两个原子对分子轨道的贡献不均等，电子被不均等地共享时，键将被极化，此时我们可以说这根**共价键**具有一些**离子特性**。

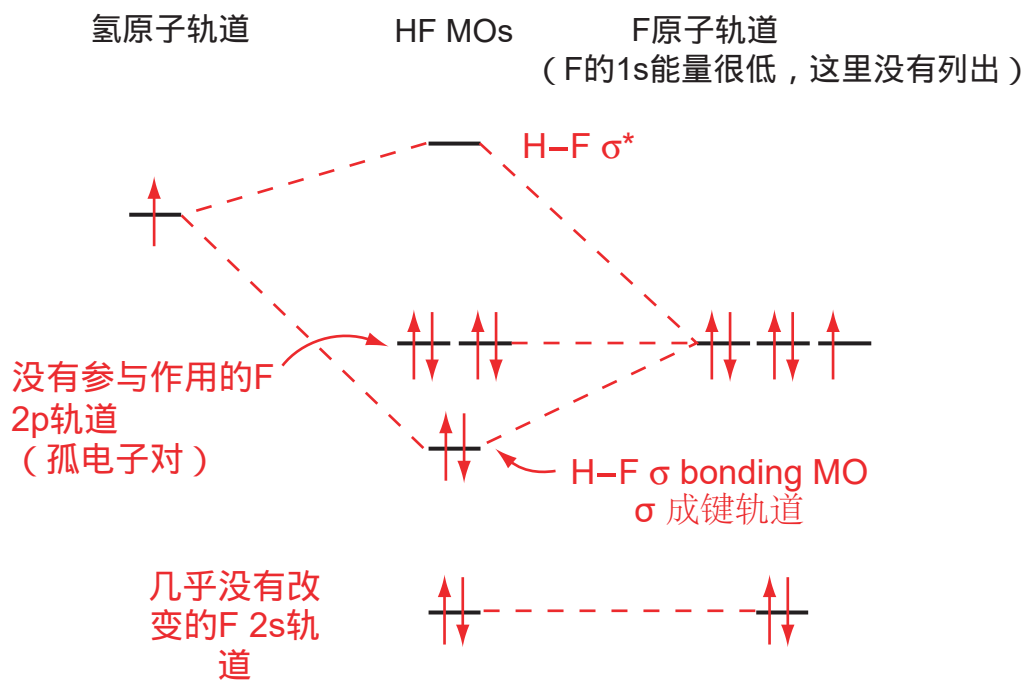
例如：氟化氢的分子轨道：

考虑氟化氢的成键情况，第一个重点考虑的是氟的1s轨道的能量远低于氢的1s轨道(由于F具有更多的核电荷)。因为氟原子的1s轨道能量很低，所以它不参与成键。只有氟原子的2s和2p轨道上的电子参与成键，故它们被称为价电子。：

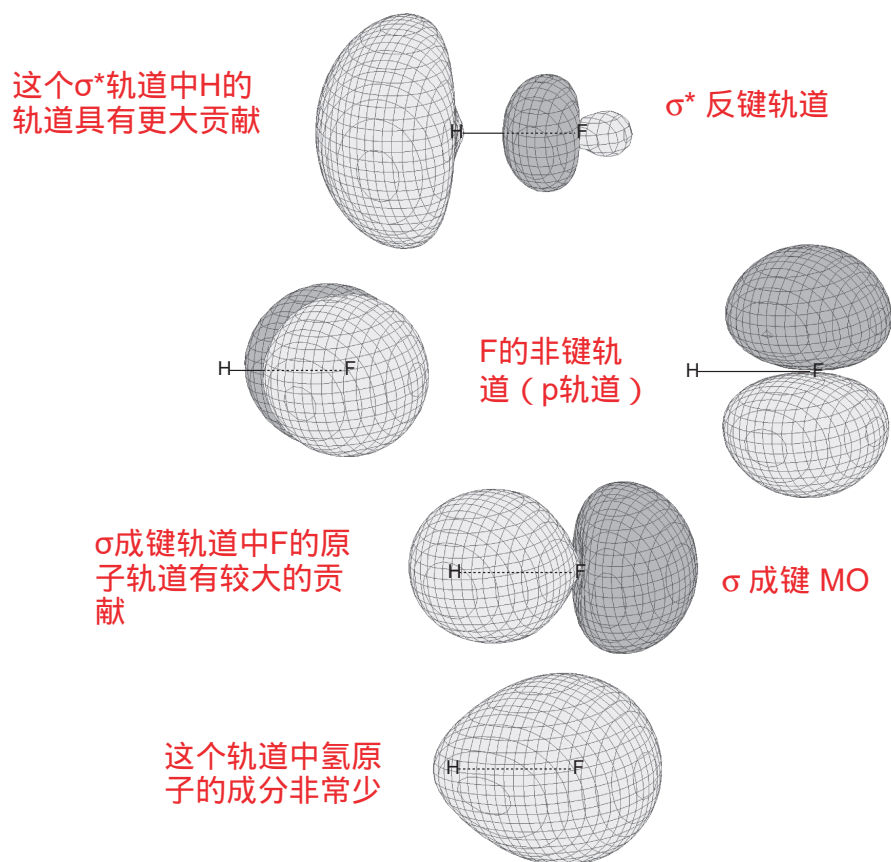
从1个氢原子中电离一个电子需要13.6 eV

从F原子中电离一个电子(即从2p轨道上移出e-)需要17.4 eV

这意味着氢和氟原子轨道结合形成分子轨道时最强的相互作用是在H 的1s和F 的2p轨道之间。然而，只有F的2p_z(指向分子主轴)才能相互作用，因为只有它具有匹配的对称性。其他两个p轨道保持不变。这些没有改变的p轨道被称为非键分子轨道；它们既不像成键分子轨道那样比原子轨道能量低，也不像反键分子轨道那样能量高。



由于氢的1s轨道和氟的2p 轨道之间的能量差异, 使 σ 键成键轨道中氟的2p 轨道的贡献大于氢的1s轨道。这在分子轨道图中可以很清楚的看出

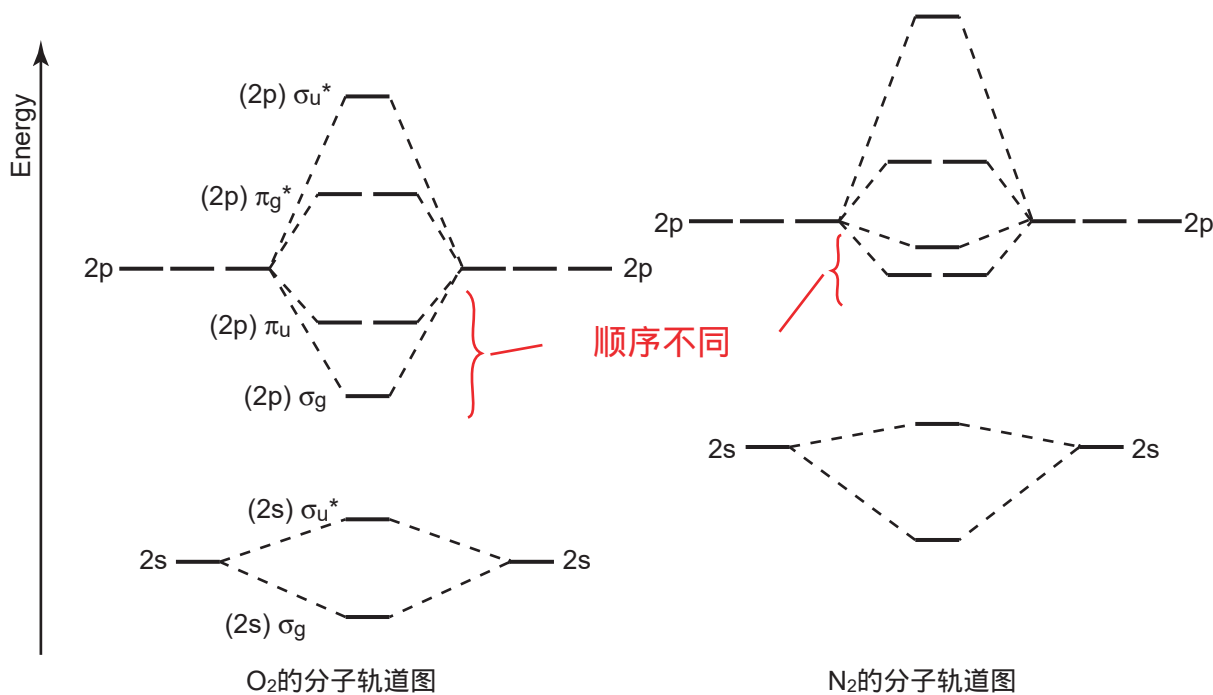


能级图和轨道图显示, 大部分电子集中在氟原子周围, 而不是氢原子周围。换句话说, 就是HF键向氟方向极化。 (+) H—F (-)

更复杂的轨道组合情况

重新考虑双原子分子—sp混杂

我们用原子轨道的线性组合预测了 H_2 、 O_2 、 F_2 和 HF 中分子轨道的形式和相对能量，预测结果与实验结果吻合较好。然而，同样的方法对于 O_2 之前的同核双原子分子就不那么有效了，例如 N_2 。实验表明，这些分子的分子轨道能量顺序与我们之前的预测结果是不同的。



我们曾经使用的同核双原子分子模型中只考虑了同类原子轨道之间的相互作用，比如 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道是如何相互作用的。然而，没有理由假定最低能量的轨道是由 $2s$ 轨道之间的组合形成的，例如，在 HF 中我们已经看到一个原子的 s 轨道与一个 p_z 轨道组合成一个 σ 键的情况。

我们可以通过考虑所有合适的原子轨道对给定的分子轨道的贡献来构建更精确的分子轨道。第二种方法是让最初由原子轨道组合形成的分子轨道进一步组合。



组合轨道的规则是具有相同的对称性和相似的能量。这个规则可以用来判断第一次近似得到的轨道之间的相互作用，从而产生更精确的结果。

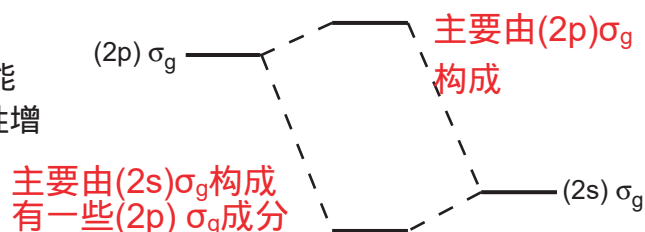
哪些轨道具有相同的对称性？使用对称性符号判断

$(2s) \sigma_g$ and $(2p) \sigma_g$ 可以相互作用

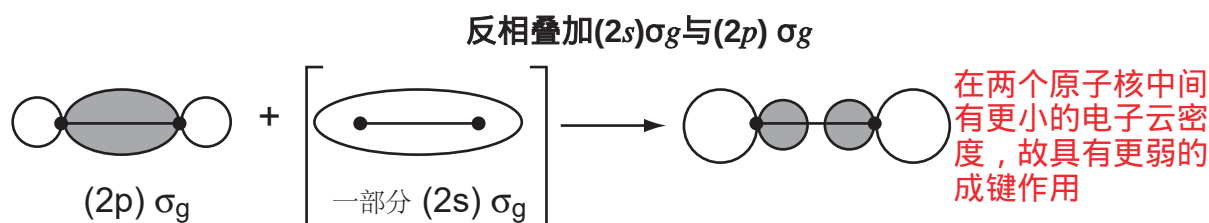
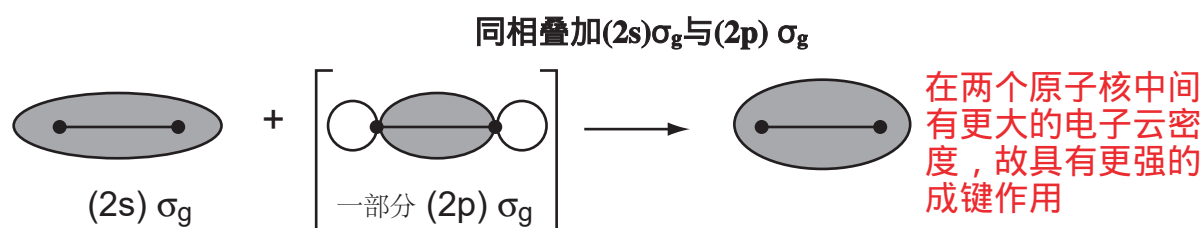
同理， $(2s) \sigma_u^*$ and $(2p) \sigma_u^*$ 可以相互作用

分子轨道之间相互作用的程度取决于它们之间的能量有多接近。距离最近的两个是(2s) σ_g 和(2p) σ_g 所以它们的相互作用最强。

分子轨道能级图显示，当两个轨道组合时，像往常一样，一个能量降低，一个能量升高。在较低的轨道中(2s) σ_g 的成键性增强，而(2p) σ_g 的成键性降低。

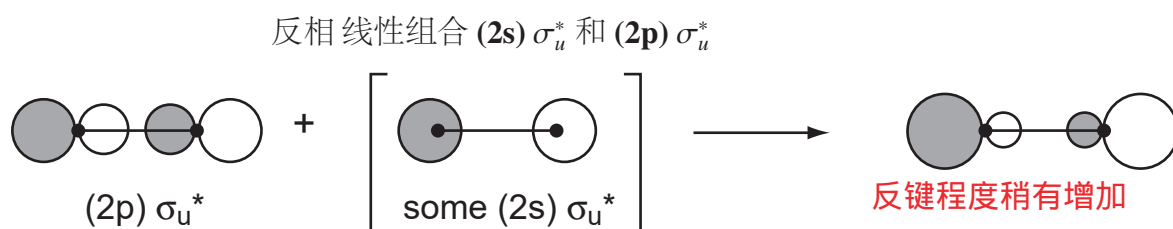
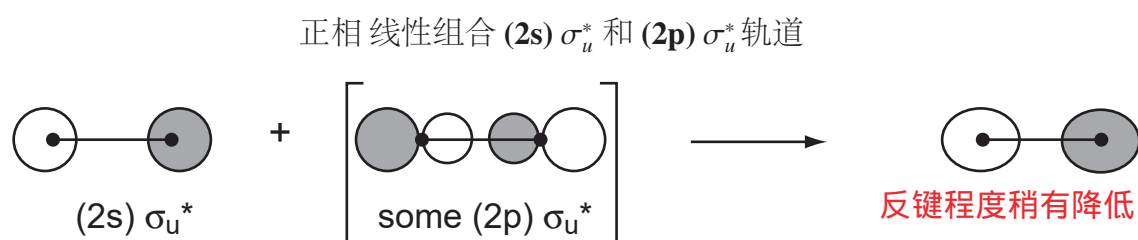
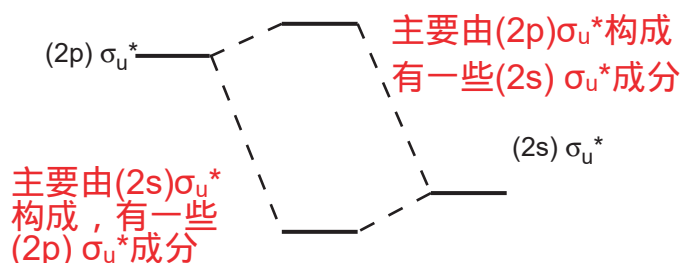


我们可以用图示法表示这一作用



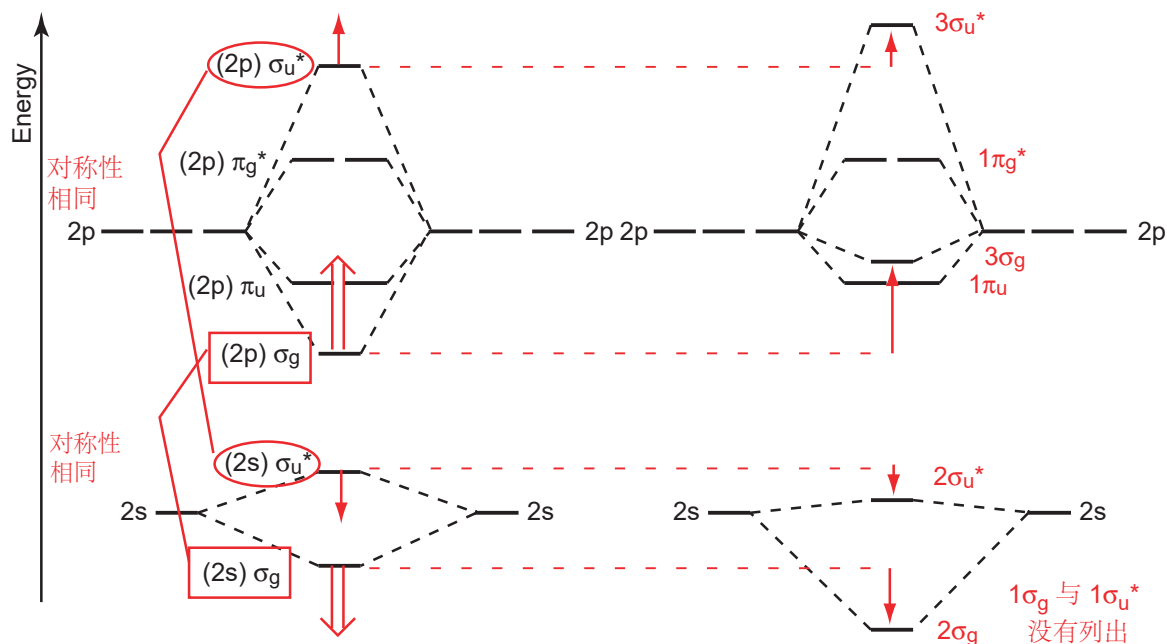
与上述情况相似，我们可以叠加(2s) σ_u^* 与(2p) σ_u^* 。这些相互作用没有那么明显，这是因为这些轨道的能量不是很接近。

叠加的结果是(2s) σ_u^* 反键程度降低，
(2p) σ_u^* 的反键程度升高



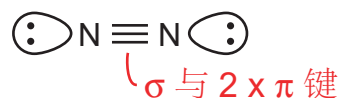
这个修正的过程通过二次组合近似的分子轨道被称为s-p混杂，因为这里我们混合了(2s) σ_g ，(2p) σ_g 和(2s) σ_u^* 和(2p) σ_u^* 。

二次线性组合的结果是稍微改变了分子轨道的能级顺序



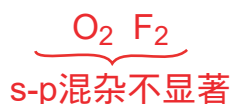
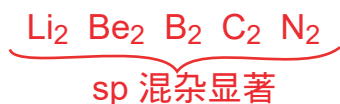
注意，这里的分子轨道不能再使用它们的原子轨道标记，因为它们现在是组合过的分子轨道。它们的标签只取决于它们的对称性。 σ_g 对称的第一个MO(没有列出，因为能量很低，见第30页)被标记为 $1\sigma_g$ ，第二个被标记为 $2\sigma_g$ ，依此类推。

上图所示的N₂的最终能级图与氮的价键理论图是一致的，即它由一个 σ 键、两个 π 键组成，每个氮原子的末端有一个孤电子对。



σ 键对应于MO中的 $2\sigma_g$ ，两个 π 键对应于 π_u 分子轨道。两个孤对对应于 $2\sigma_u^*$ （其实是弱反键）和 $3\sigma_g$ （弱成键）。两张图之间唯一的区别是，结构简单表明每个氮原子有一个孤对，而更复杂的分子轨道图显示，本质上非键轨道是离域在两个N原子间的，他们大部分电子密度在两个核的外部，见上一頁的草图。。

s-p混杂的程度取决于参与的轨道之间能量有多接近。s-p混杂的影响足够导致(2p) σ_g 的能量升高，并超过(2p) π_u 。这意味着上述的分子轨道图适用于所有氮之前（包括氮）的第二周期同核双原子分子，对于O₂和F₂，(2s) σ_g 和(2p) σ_g 的距离足够远，没有显著的s-p混杂发生，所以能级图是我们之前在29页讨论过的。

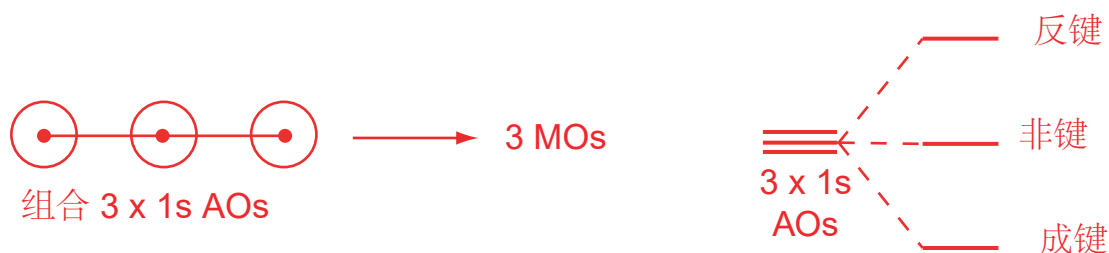


在同一周期内，随着核电荷数的增加，2s和2p轨道的能量都降低了，但2s轨道的能量降低更多，因为它的钻穿能力更强(见第17頁的图表和前面的解释)。

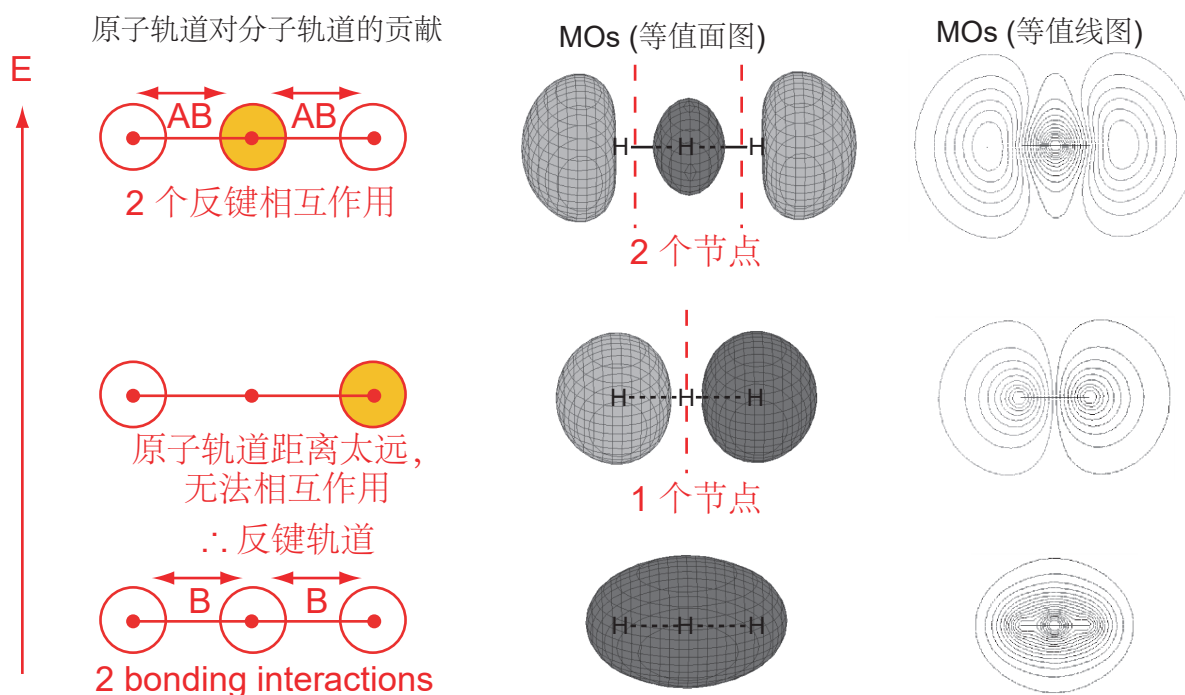
对于异核双原子分子，如果没有大量的计算，一般不可能预测s-p混杂的影响有多大

更大的分子— H_3^+ 离子 [K&W 1st ed Chapter 4; 2nd ed Chapter 5]

到目前为止，我们所讨论的所有的分子都是由两个原子构成的。作为化学家，我们对更大的分子更感兴趣。很重要的一点是，对于这样的大分子，至少从定性上理解分子轨道的形式是很重要的，分子轨道决定了分子如何反应，这将在下一章学到。为了理解大分子成键的原理，我们将从最简单的多原子物种— H_3^+ 离子开始。我们将再次使用原子轨道线性组合法，从组成原子的原子轨道来预测分子轨道的形式。



这些分子轨道的形式如下所示。



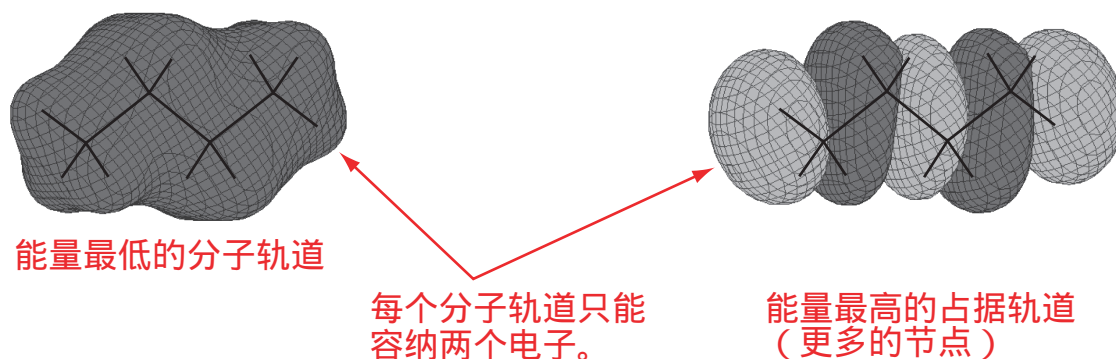
Important points:

- 与两个轨道相互作用的情形相同，轨道的数量是守恒的。三个轨道相互作用得到三个分子轨道
- 每个分子轨道仍然只能容纳两个电子。例如，尽管非键轨道可能看起来像是两个1s，它事实上并不是，仍然只能容纳两个电子。
- 在 H_3^+ 离子中，只有两个电子，它们填入能量最低的成键轨道内，这两个电子把三个原子连在一起。任何轨道上的电子在所有三个原子上都是离域的。这与我们所熟悉的两个原子共用两个电子形成的化学键是不同的。

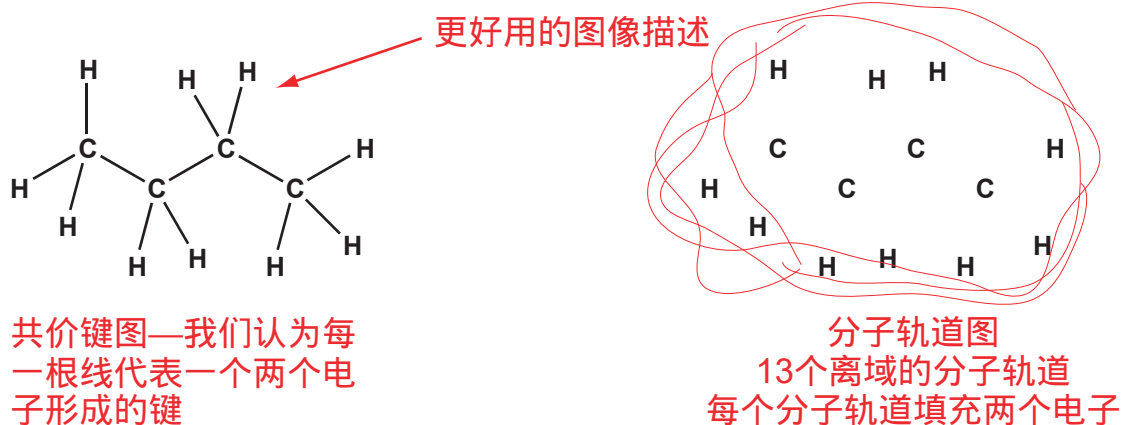
更大的分子仍然适用上述规则

原则上，我们可以取任意排列的原子，计算它们的分子轨道。然而，由于涉及大量的轨道，在没有计算机的帮助下，这个过程很快变得过于复杂。在 H_3^+ 离子中，我们唯一需要考虑的轨道是来自三个原子的三个1s轨道。

例如，如果我们想计算丁烷(仍然是一个相对较小的分子)中的分子轨道，我们需要考虑总共26个原子轨道(每个碳的2s和2p轨道以及10个氢的AOs轨道)。组合26个分子轨道得到26个不同的分子轨道。这些轨道与在 H_3^+ 离子中类似，每个MOs分布在所有的原子上，每个都有不同的能量。



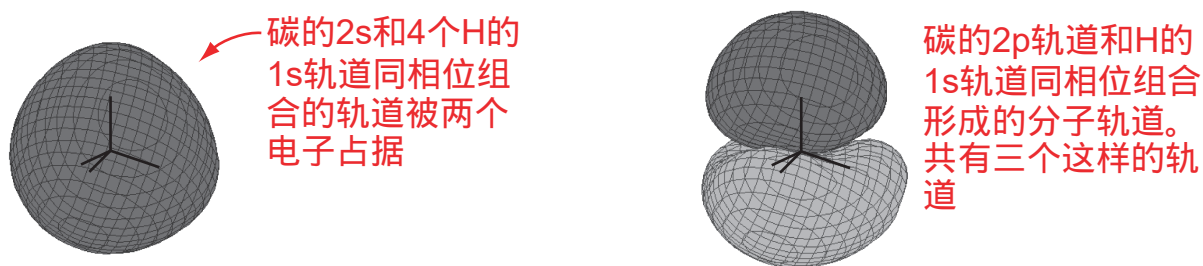
有时，化学家可能不得不使用这样的模型，但大多数时候，把电子想象成在整个分子的不同分子轨道上的离域是不方便的。通常认为两个原子通过一对电子结合在一起会有用得更多(尽管有时，尤其是在无机化学中，这是不可能的)。例如，在丁烷中，我们会说每个碳碳键和每个碳氢键上都有两个电子。



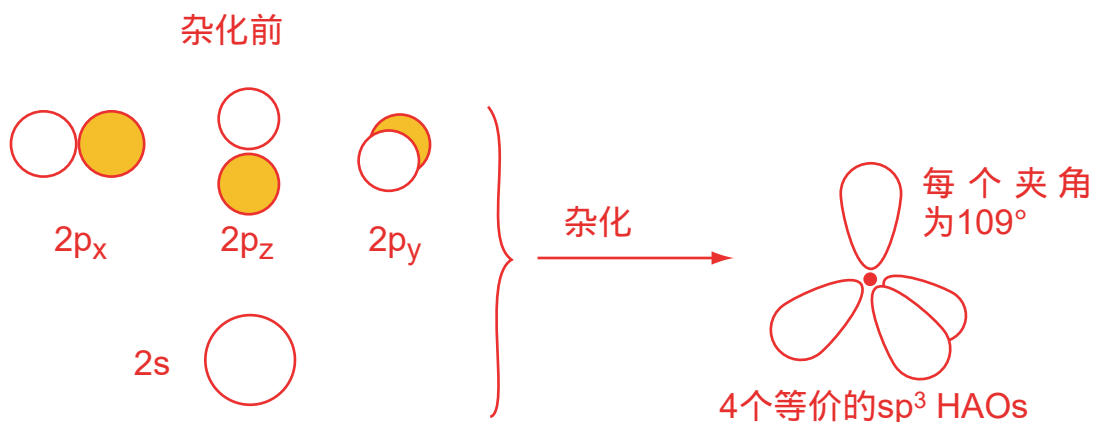
解决这一问题的一个方便的方法是在两个成键的原子之间构造近似的分子轨道。在丁烷中，对应于每个C-C和C-H键，我们会构造一个成键(和反键)分子轨道。不幸的是，这里的问题是，构建这些分子轨道所必须的原子轨道可能不能指向正确的方向，从而有效地重叠。例如，在丁烷中，每个碳的四个原子之间的距离是 109° (常见的四面体结构)，但碳的2p轨道之间的夹角都是 90° 。解决这个问题的一种方法是使用杂化轨道。

杂化

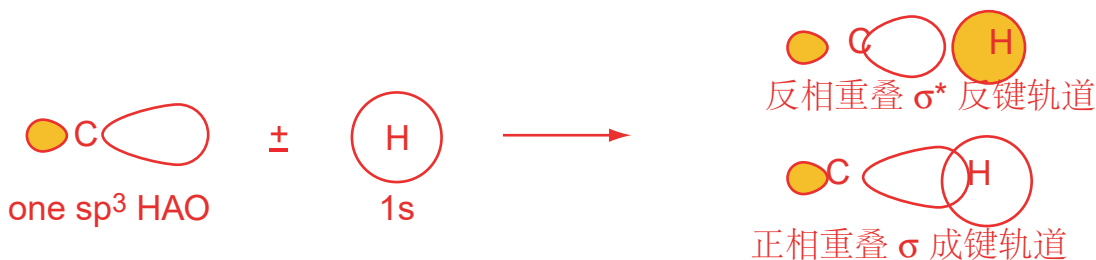
杂化可以让我们在同一个原子上组合若干个原子轨道，从而产生杂化原子轨道(HAOs)，这些轨道直接指向我们想与之成键的原子。为了说明杂化的原理，我们看一下甲烷中的成键。甲烷的分子轨道描述有4个已占据的成键分子轨道和4个空的反键分子轨道(在这里我们忽略碳的1s轨道，它收缩的过于紧密，在成键中起不到多大作用)。你目前无法构造这些分子轨道，这是明年将探索的主题。成键分子轨道(每个填充有两个电子)是离域的，他们由五个原子的轨道构成并且具有两种不同的能量。其中一个轨道(由碳2s和氢1s轨道)的简并度为1，其他三个轨道(C的2p轨道和氢1s轨道组成的轨道)是三重简并的。这些成键分子轨道的形式如下所示。



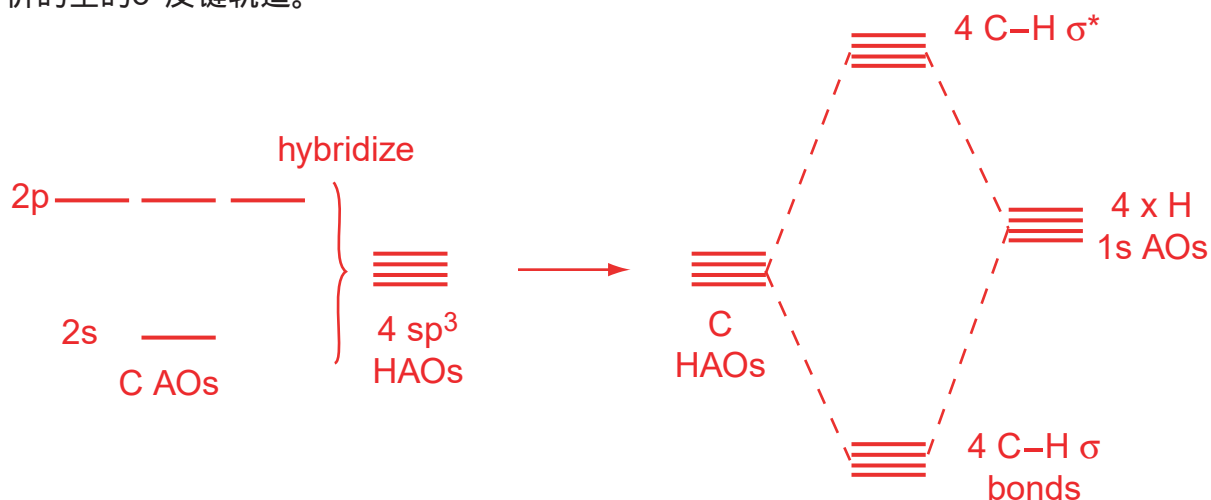
碳的2s和所有3个2p原子轨道都被用来构建与氢成键的4个分子轨道，给出了上图中的离域轨道。为了创建一个更简单的模型，同样的，我们取碳原子轨道(即2s和所有三个2p)，首先将它们组合在一起，给出四个等价的杂化原子轨道。



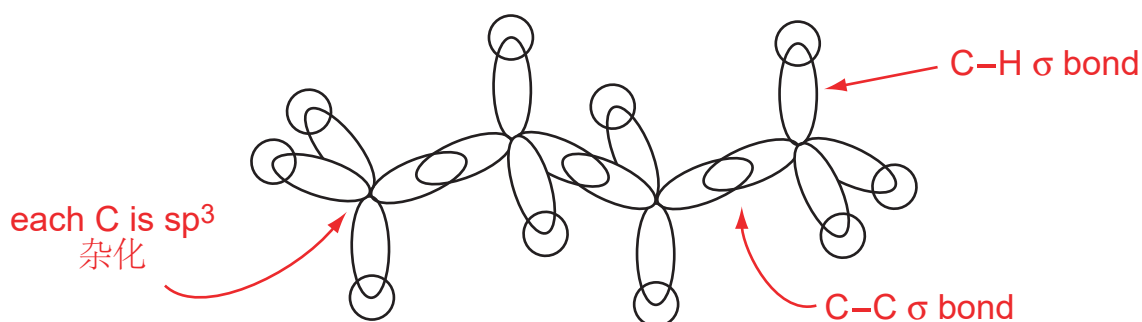
我们不再认为碳有一个s轨道和三个p轨道，而是有四个等价的sp³杂化原子轨道(HAO)，每个都指向正四面体的角。每个HAO都能与一个氢原子的原子轨道重叠，同相给出成键MO，反相给出反键MO。



形成的每个成键和反键分子轨道仍然绕每个C-H核间轴对称，因此给出了 σ 标记(σ^* 表示反键分子轨道)。用这种方法，我们可以说甲烷有四个等价的已占据 σ 成键轨道和四个等价的空的 σ^* 反键轨道。



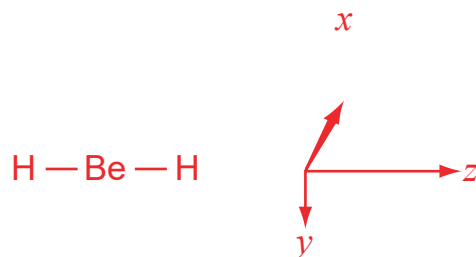
使用类似的方式考虑丁烷的成键方式。我们说每个碳原子都是 sp^3 杂化的，两个相邻的碳原子之间的 sp^3 杂化轨道进行重叠得到C-C σ 键（与空的 σ 反键轨道）剩下的 sp^3 HAO与氢原子的1s轨道重叠，形成C-H σ 键。（与空的 σ 反键轨道）这在下图中被画出。



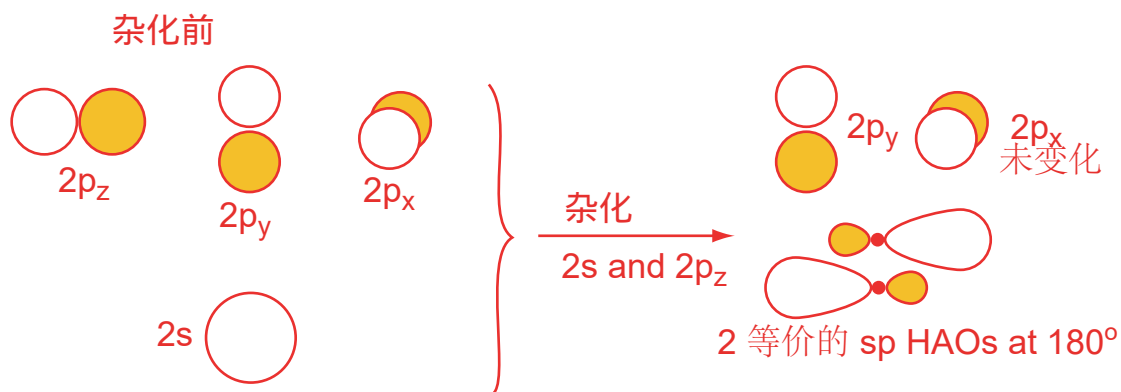
如果分子的形状是已知的，那么杂化方式就已知

杂化只是一个简单的数学工具，它的目的是产生经过修正的原子轨道，这些轨道直接指向我们希望成键的原子。在任何情况下，我们都不会用杂化来预测分子的形状，相反，我们知道分子的形状，因此可以说，为了得到分子的形状，轨道必须如何杂化

Examples: BeH_2



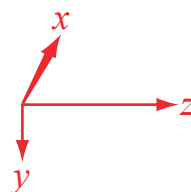
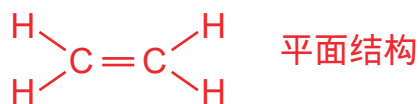
Be原子上的2s和 $2p_z$ 原子轨道都可以与氢原子成键。考虑成键最简单的方法是，首先杂化Be 2s和 $2p_z$ 轨道进行杂化，形成两个 sp 杂化轨道，他们之间的角度为180度。



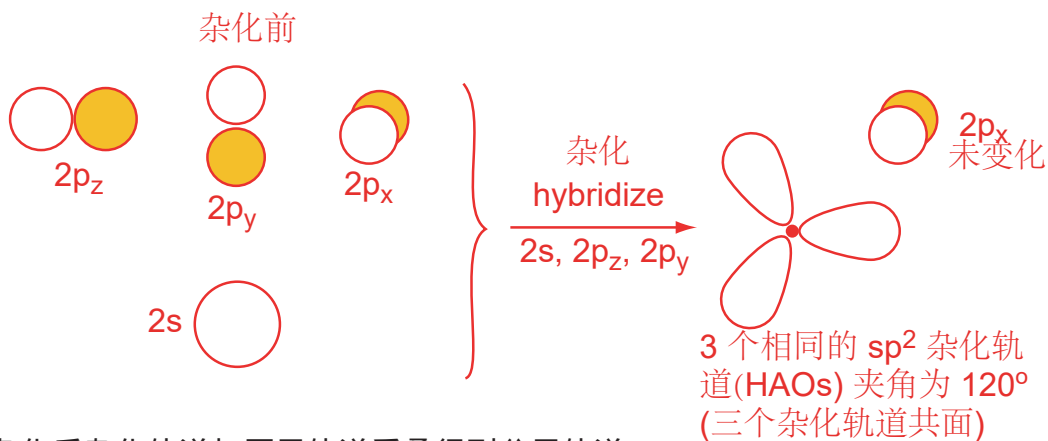
这两个杂化轨道可以用来与氢原子轨道重叠成键



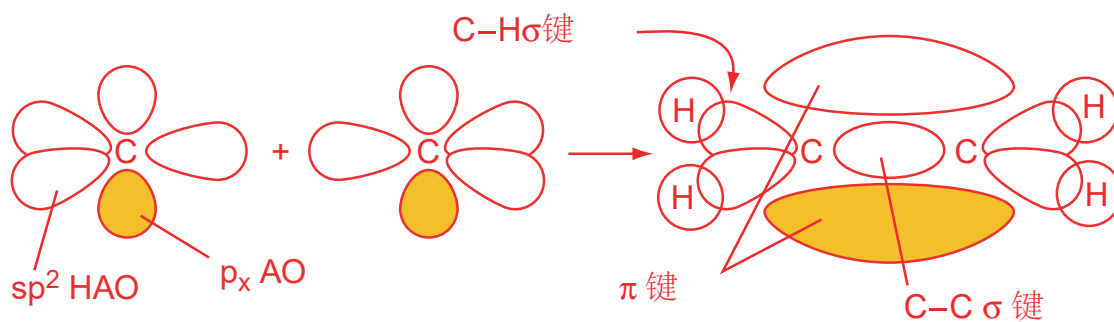
乙烯



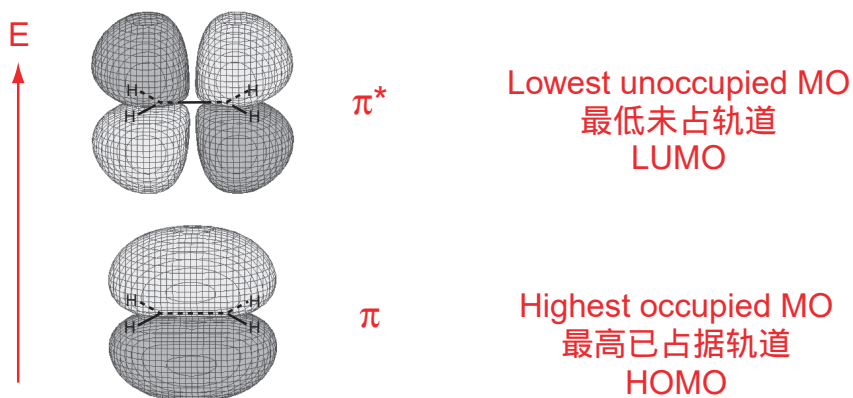
描述乙烯成键的最简单方法是使碳原子2s, 2pz和2py杂化, 得到三个等效的 sp^2 杂化轨道。



杂化后杂化轨道与原子轨道重叠得到分子轨道



乙烯的HOMO是 π 成键轨道，LUMO是 π^* 反键轨道



杂化理论的优势

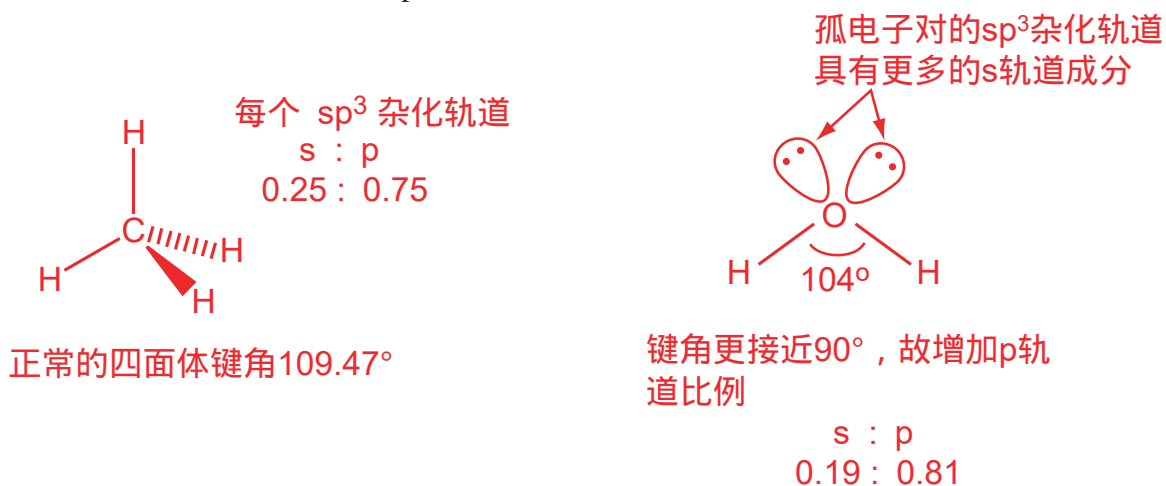
- 简化成键过程。
- 给出具有方向性的杂化轨道，指向成键的原子或我们假想的孤对电子的方向。
- 给出定域化的分子轨道（不是在很多原子上离域，而是在两个成键原子中间或是位于中心原子上的孤对电子）。
- 在画机理时有很大作用（我们稍后学到）

杂化理论的不足

- 简单的杂化轨道理论不能给出分子内能级的最好的描述，需要进一步修正
- 使用电子局域化的方法，而在现实中，电子离域在许多原子上。

其他键角— H_2O

组合s轨道和3个p轨道给出4个 sp^3 杂化轨道，其键角为 109.47° 。每个杂化轨道有 $1/4$ 的s轨道成分和 $3/4$ p轨道成分。在水中，H-O-H键角为 104° ，小于理想四面体角 109.47° 。由于p轨道之间的夹角是 90° ，增大杂化轨道中的p轨道的成分会减小它们之间的角度。这导致杂化轨道中需要非整数的s:p比例。

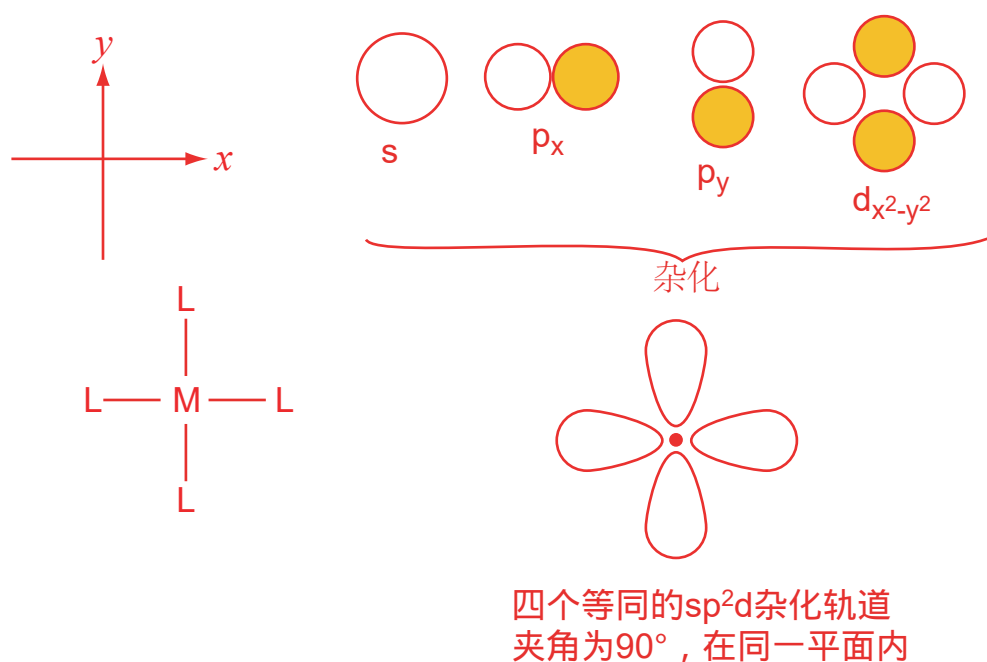


使用d轨道进行杂化

如果有能量足够低的d轨道用于成键(如过渡金属结构), 这些d轨道也可能参与形成杂化原子轨道。例如, 在八面体 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 络合物中, 我们可以利用铜上的s、p、d轨道组合成与水分子结合所需的6个HAOs。生成6个HAOs需要6个AOs, 为了生成指向八面体顶角的HAOs, 可以将s轨道、所有三个p轨道、和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组合在一起

注意三个p轨道以及 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道都指向配体。 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 位于两轴之间, 无法与配体相互作用

为了与在正方形平面内四个顶角位置的配体作用, 我们需要四个在同一平面内(如在x - y平面), 指向四个顶角的夹角为 90° 的四个杂化轨道。我们不能使用 x和y轴恰好位于节平面内的轨道, 因为这样的轨道与配体轨道没有净相互作用。



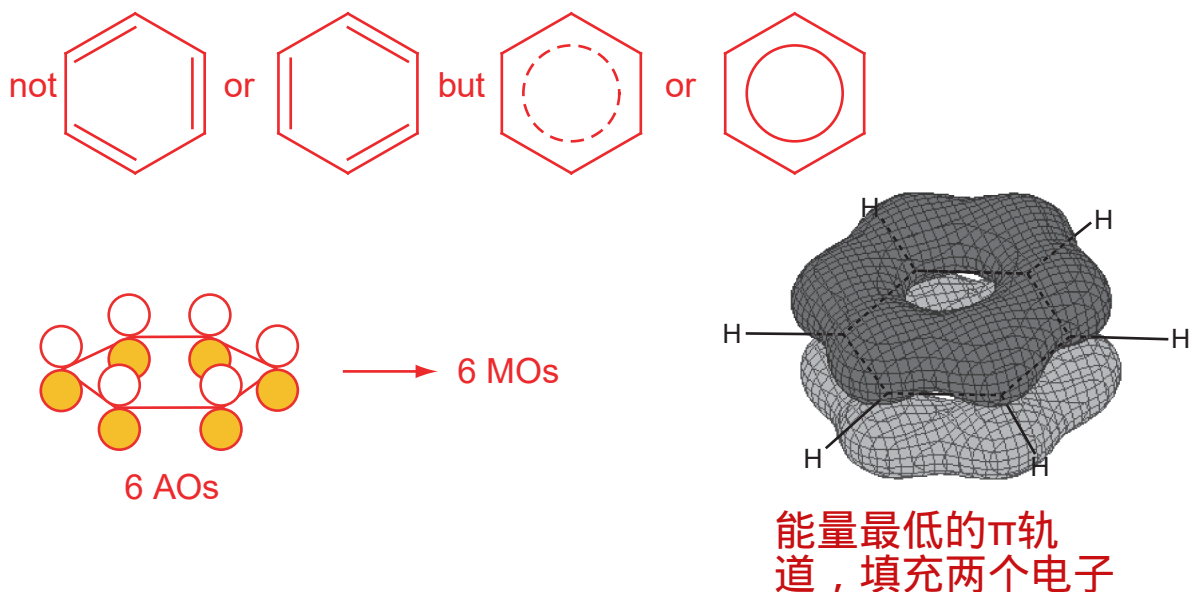
杂化形式汇总

几何图形	中心原子可能的杂化方式	举例
线性	sp	BeF_2
平面三角形	sp^2	BF_3
四面体	sp^3	CF_4
平面正方形	sp^2d or p^2d^2	$\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2$
三角双锥	sp^3d or spd^3	PF_5 ??
八面体	sp^3d^2	SF_6 ??

当可能存在不同的杂化方案时, 最合适的方案取决于中心原子轨道配体轨道之间的能量匹配程度, 例如, 通常中心原子上的s轨道能量太低, 无法产生显著的相互作用。

离域体系—共轭

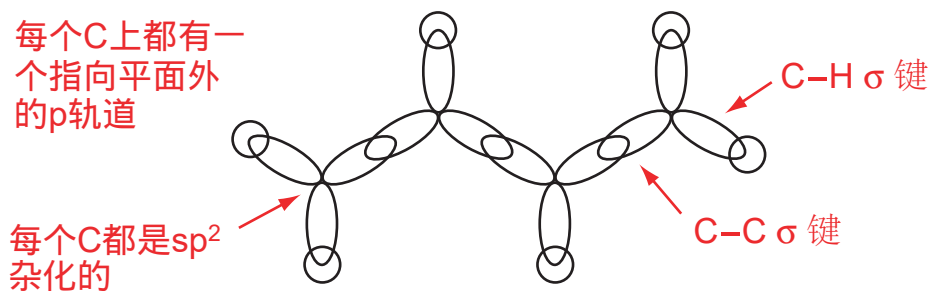
对于某些分子，定域价键结构可能是不准确的。以苯为例，每个碳碳键既不是单键也不是双键，而是介于两者之间。为了描述这些物种的成键方式，我们通常不得不求助于分子轨道理论，至少部分使用分子轨道理论，构建电子分散在许多原子上而不是局域化在两个原子之间的分子轨道。



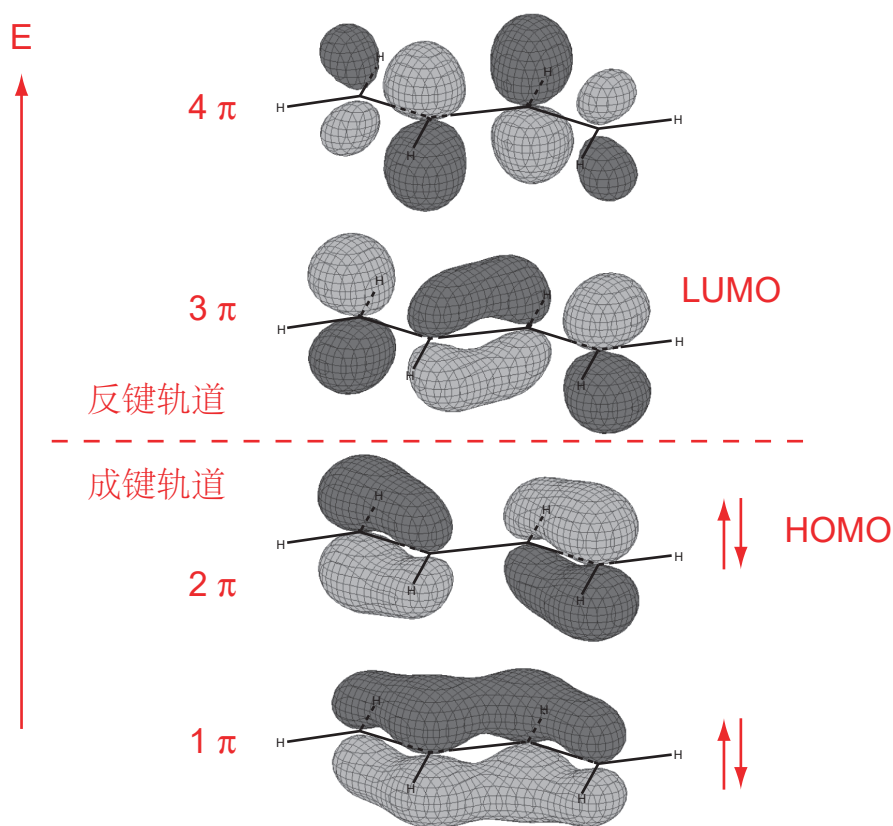
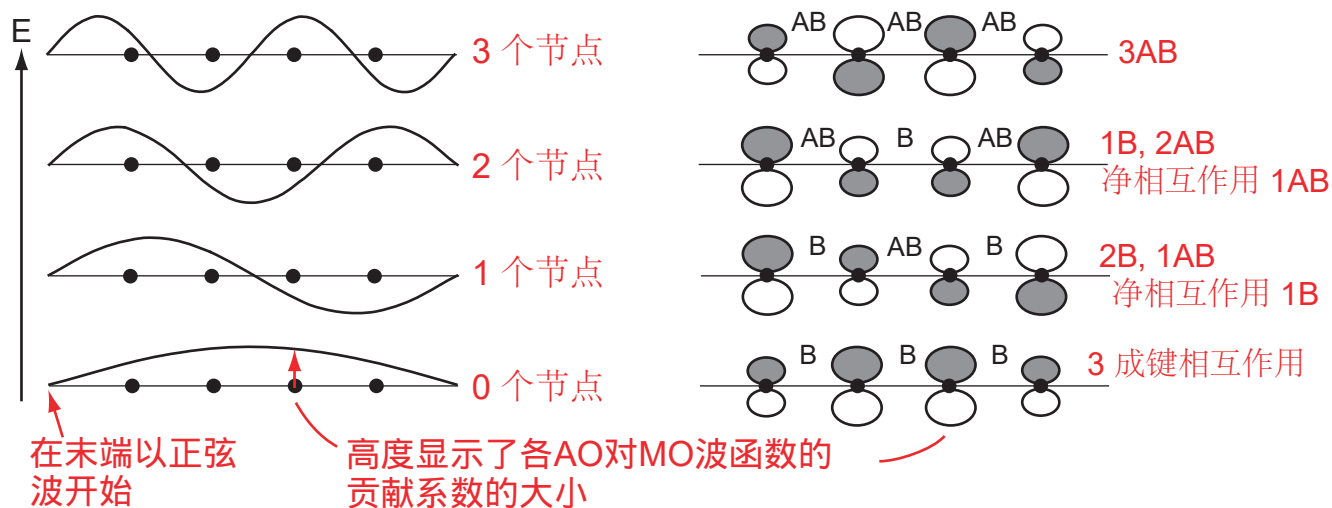
苯上的6个2p轨道结合成6个分子轨道，上面画出的是能量最低的 π 轨道。每个轨道都能容纳两个电子，因此由六个p轨道组成的能量最低的三个 π 轨道被占据。我们仍然可以用定域杂化方法来描述C-C和C-H单键骨架，但 π 体系最好用MO方法来描述。这是所有带有共轭 π 体系(交替双键和单键)的分子的处理方式。



最好利用杂化轨道理论来考虑分子的 σ 键结构——每个碳都是 sp^2 杂化的，剩下一个p轨道指向分子平面外，可参与形成 π 轨道



组合n个p轨道得到n个分子轨道。分子平面外p轨道重叠形成的分子轨道的形式可以使用基于正弦波来预测，且能量越高的分子轨道节点越多。现在我们将四个p轨道出发，构造丁二烯的 π 分子轨道。

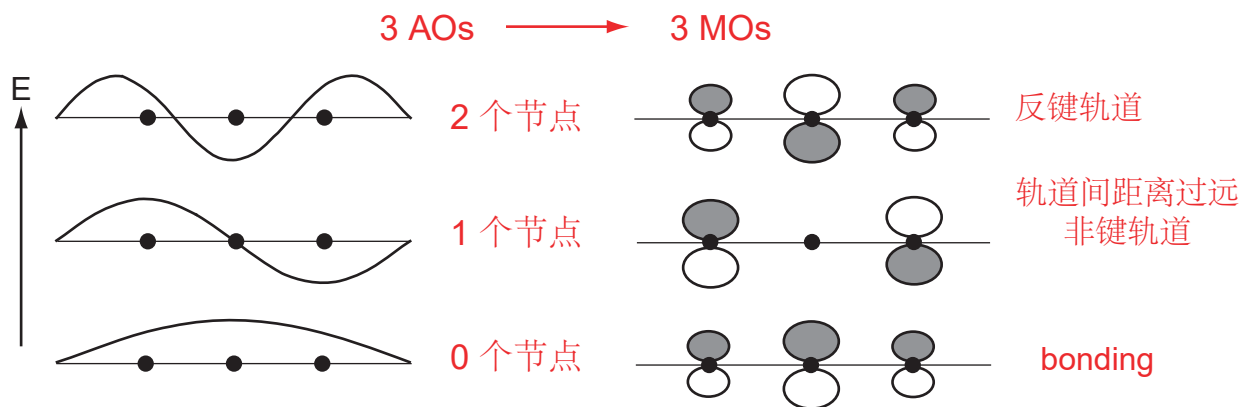


π 系统中的四个电子填满了两个成键轨道, 1π 和 2π , 每个都有两个电子。这两种分子轨道都会导致碳原子1和2之间以及碳原子3和碳原子4之间的键合作用。然而, 1π 中两个中心碳原子之间的成键相互作用在很大程度上被 2π 中两个原子之间的反键相互作用所抵消。中心键仍然有一些双键特性, 这是因为MO 2π 的系数比MO 1π 大, 因此中心原子间的相互作用没有完全抵消

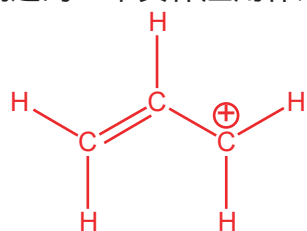


中间的单键虽然有一定的双键成分, 但是此图仍然是最好的表示方式。

三个共线的p轨道组成三个分子轨道

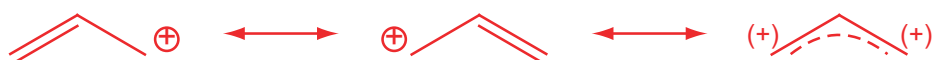
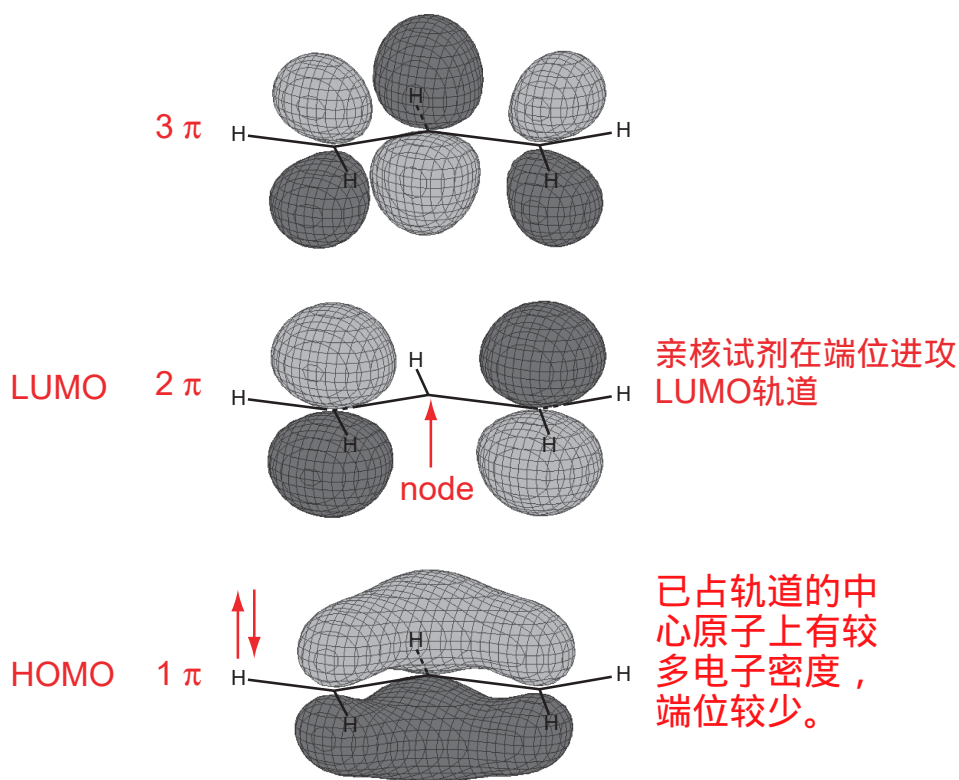


这种分子轨道的一个具体应用体系为烯丙基正离子



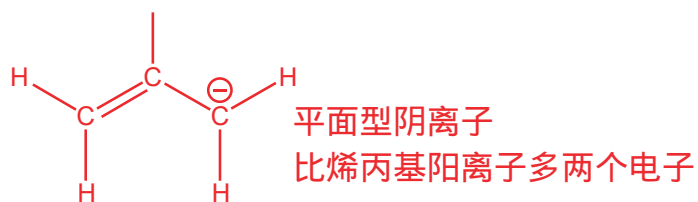
每个C都是 sp^2 杂化的，每个C上剩余的一个p轨道重叠形成3个 π 分子轨道

只有两个电子填入 π 体系



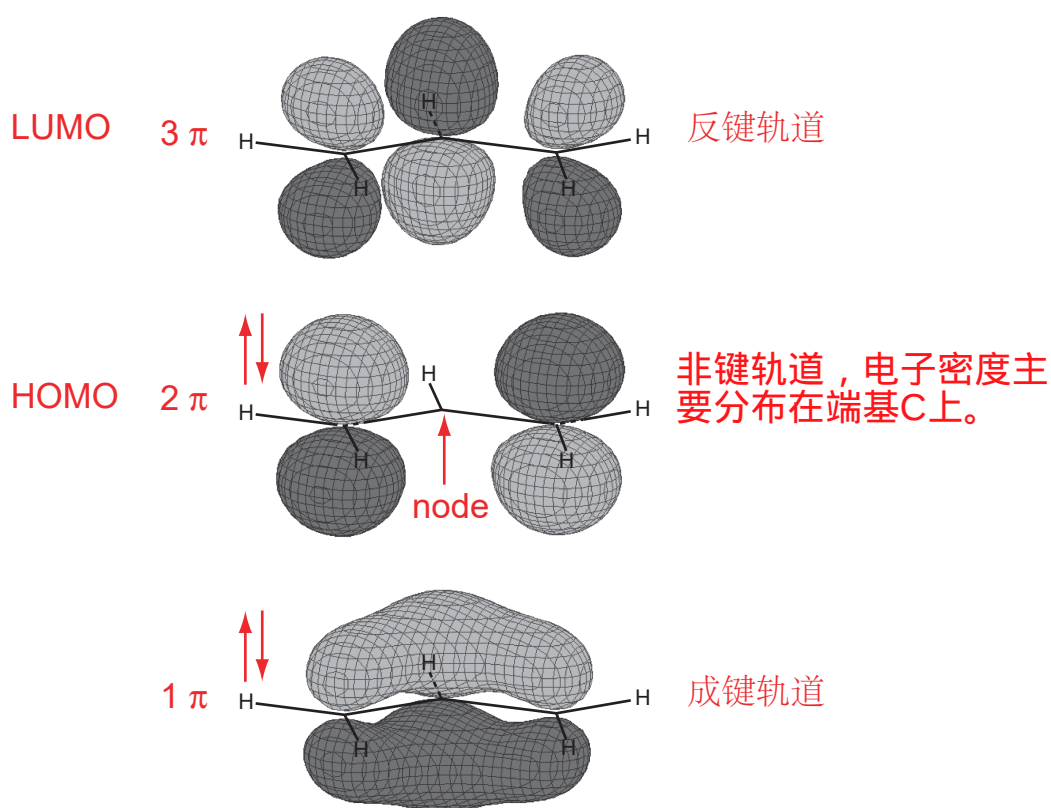
注意这个结构中的C-C键是等价的。两个 π 电子把三个碳原子结合在一起。我们称之为3中心，2电子的 π 键。它比双中心双电子键弱。

烯丙基负离子可使用相同的分子轨道



每个C仍然是 sp^2 杂化的，其结果是负电荷可在 π 体系中离域。

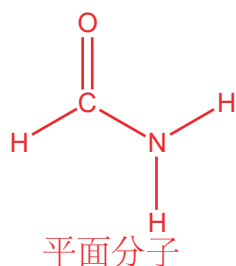
电子填充在同样的分子轨道中，但是现在 π 系统中有4个电子。两个在 π 成键轨道，两个在 π 非键轨道。在烯丙基阴离子中，大部分电子密度在端基C上。



p轨道的组合并不需要来自同一元素的原子。

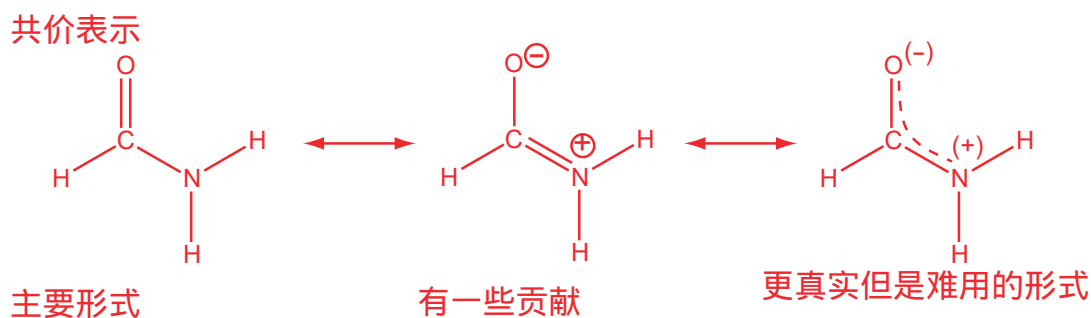
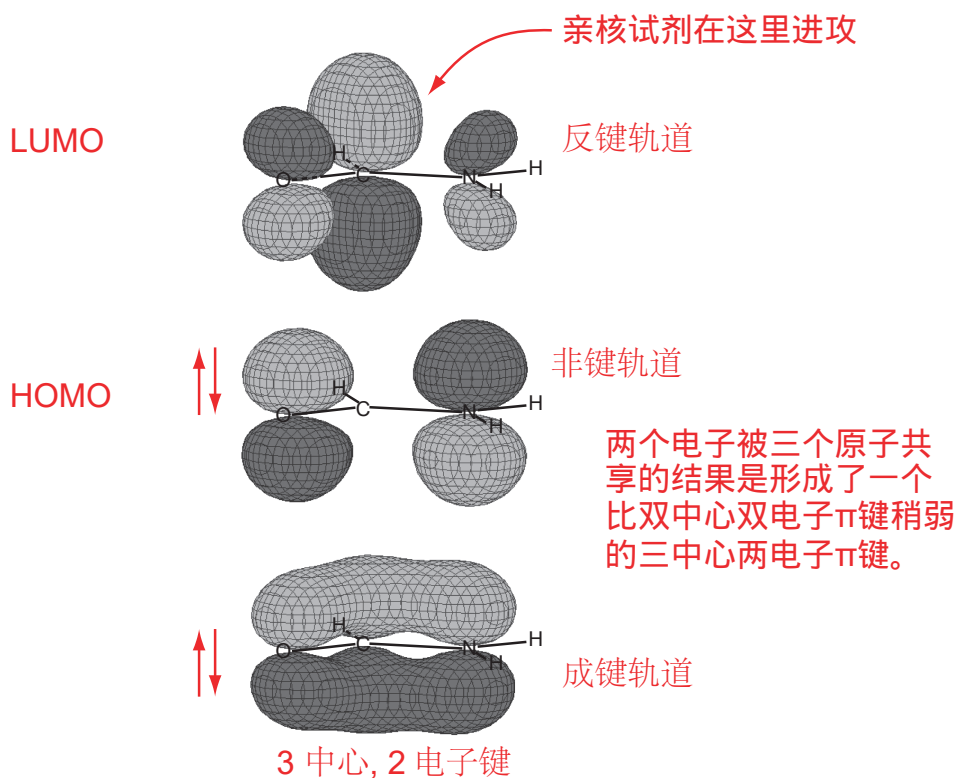
羧酸盐阴离子、 —NO_2 (硝基) 和 CO_2 也可以用这个方法来说明。键合方式的主要区别是来自不同原子的原子轨道具有不同的能量，这意味着分子轨道将不再是对称的，电子密度将不会均匀地分布在各个原子上。

以甲酰胺为例



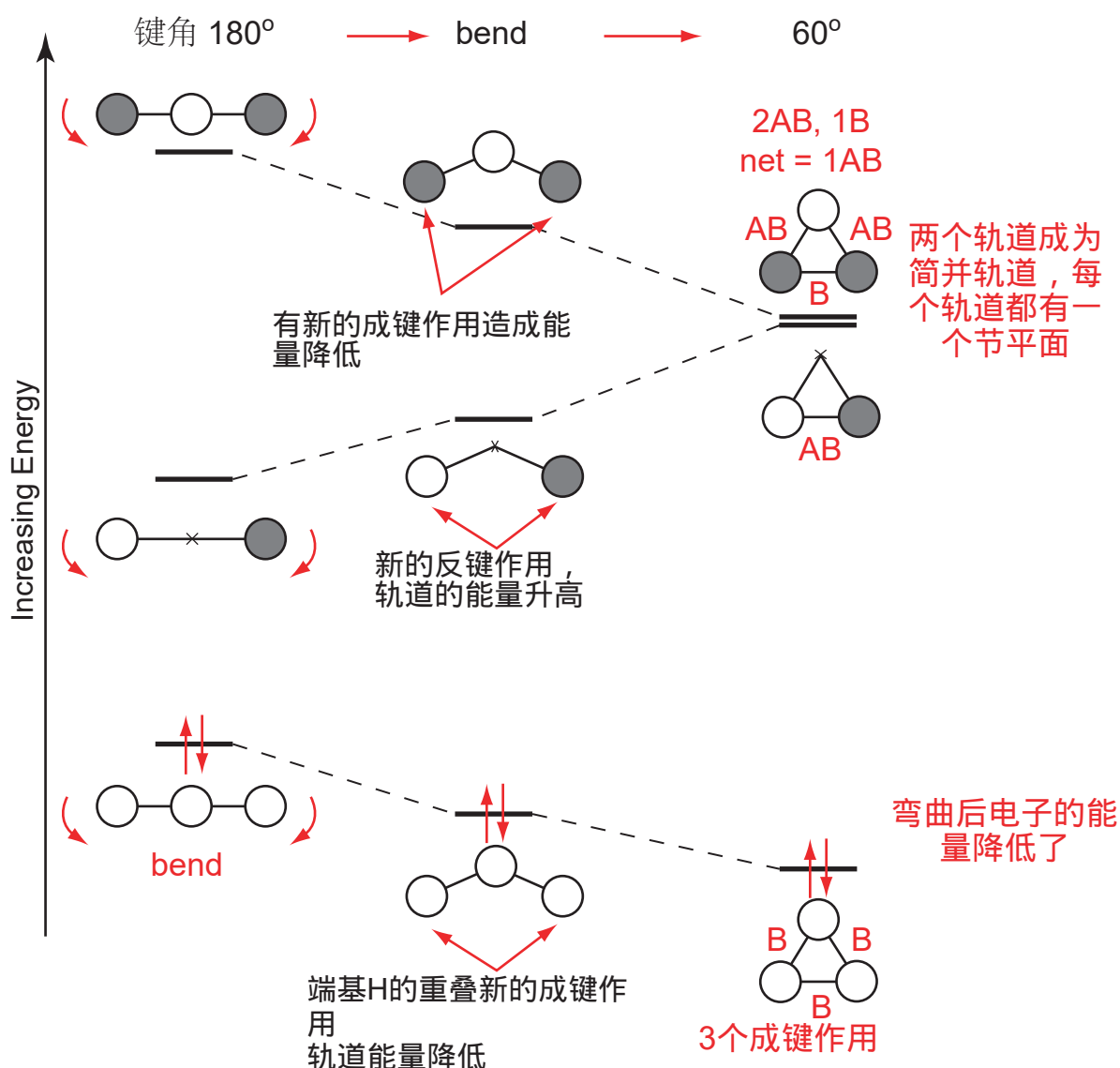
C、N、O都是 sp^2 杂化的，剩下三个p轨道重叠给出三个 π 分子轨道。

碳，氮和氧原子都是 sp^2 杂化的。每一个原子都剩余一个垂直于分子平面的p轨道可以和其他轨道重叠，得到三个和烯丙基阳离子一样的分子轨道。在这个体系中，氧的p轨道能量低于碳和氮的p轨道。

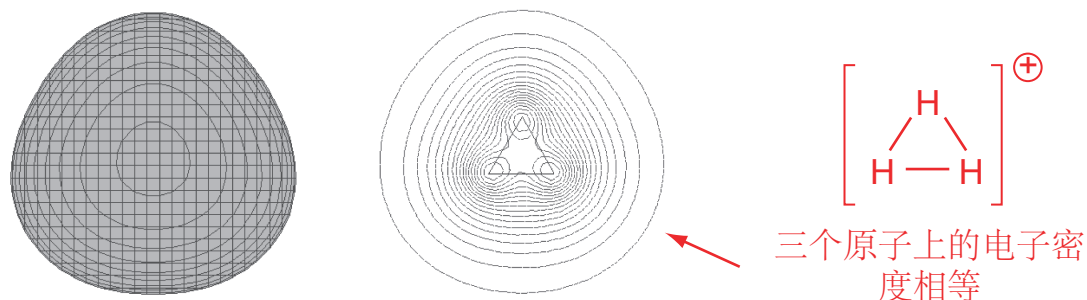


预测最佳结构--能量极小化

在我们讨论的所有例子中，我们都假设了分子的形状，然后构造它的分子轨道。从理论上从头预测一个分子的形状是也可行的(但也很复杂!)本质上，我们只是假设一个分子的初始几何结构，计算出它的能量，然后稍微改变几何结构，然后重新计算能量。我们不断重复这个过程，直到分子的能量达到最小值。这通常需要相当大的计算能力，需要计算机的辅助，单纯使用纸笔是不可能实现的。然而，我们可以通过回到非常简单的 H_3^+ 离子来说明这个过程是如何进行的。之前我们假设这个离子的几何形状是线性的，但是注意这实际上是不正确的。在使分子弯曲时，原子轨道重叠部分的方式会发生变化，由此产生的分子轨道的能量也会发生变化



如上所述，已占据轨道的能量在弯曲时降低。因此，当原子核位于等边三角形的顶角时， H_3^+ 离子更加稳定。这种离子已经在实验室和太空中被检测到，其键长约为100微米，形状为三角形。上图为分子轨道图。



这个离子中任意两个原子之间的键合作用是相同的。我们人为在原子核之间画线来表示成键，但是在这里这些线不能代表一对电子。 H_3^+ 离子只有两个电子，它们在整个结构中离域。这种键合可以描述为一个三中心的双电子键，是一种类似于烯丙基阳离子中的键合方式。

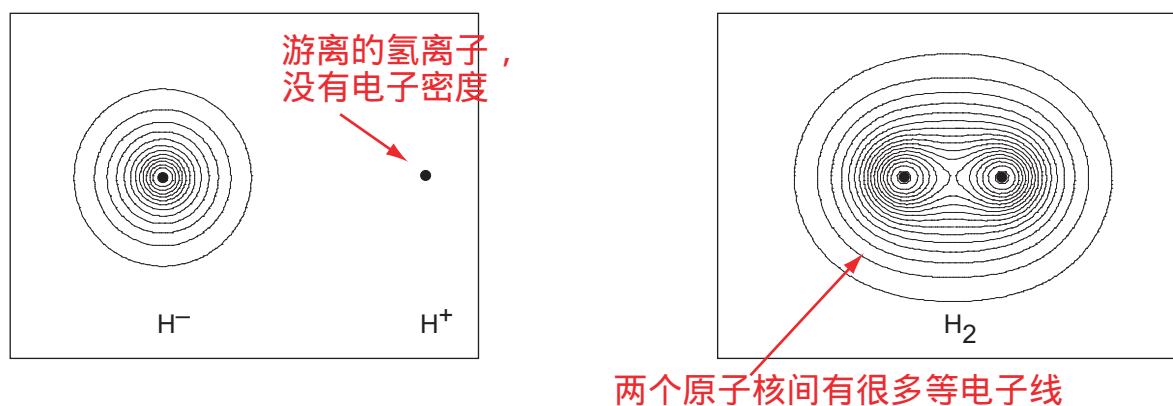
反应 [K&W 1st ed Chapter 8; 2nd ed Chapter 10]

理解分子轨道的能量和形状，为我们提供了一种解释分子如何反应的方法。通常情况下，一种物质中能量最高的电子可能因与另一种物质相互作用而能量降低。分子轨道的形状可以帮助我们理解这两种物质是如何相互作用的。

我们要考虑的第一个反应模型是一个质子 H^+ 和一个氢负离子 H^- 之间产生 H_2 的假想反应。

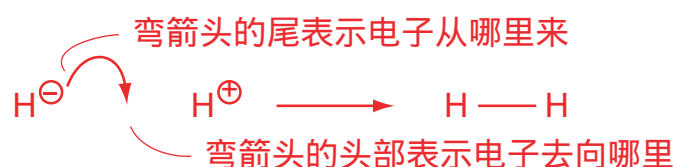


两个带相反电荷的离子之间最初的吸引力是静电引力，但其相互作用不会形成离子键，而是一个共价键，两个原子核之间的两个电子平分。在电子密度图中可看出这点。



弯箭头

化学家经常使用弯箭头来表示这种电子的重新分配过程。一个弯箭头表示哪个电子的流动情况。弯箭头的尾部表示电子在反应物中的位置（这里是 H^- 离子）弯箭头的头部表示电子在产物中的位置（这里是新的共价键）。



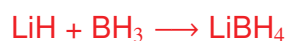
将两个氢离子之间的反应与两个中性氢原子之间的反应进行比较。在原子间的反应中每个原子只有一个电子，所以我们不使用一般的弯箭头（用于电子对的流动），这里我们使用半箭头或鱼钩箭头



今年你不会再遇到任何涉及单电子运动的自由基反应，但这里的比较是有用的，因为它强调了通常卷曲箭头的意义，以及氢化物离子 H^- ，带一个负电荷，拥有两个电子的事实

硼氢化锂的形成

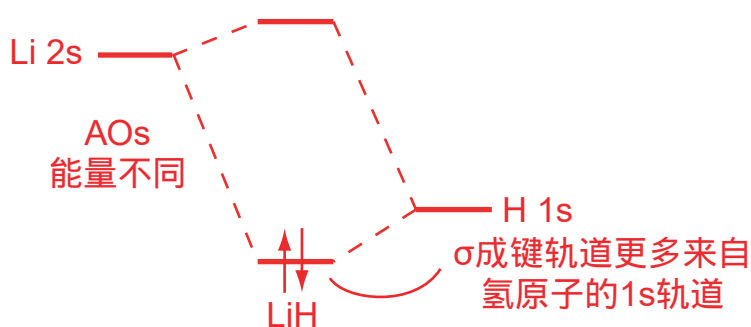
让我们考虑由氢化锂和硼烷生成硼氢化锂 LiBH_4 的过程。当硼烷气体(实际上以二聚体 B_2H_6 的形式存在)通过氢化锂 LiH 的乙醚溶液时，反应很容易发生。反应方程式如下：



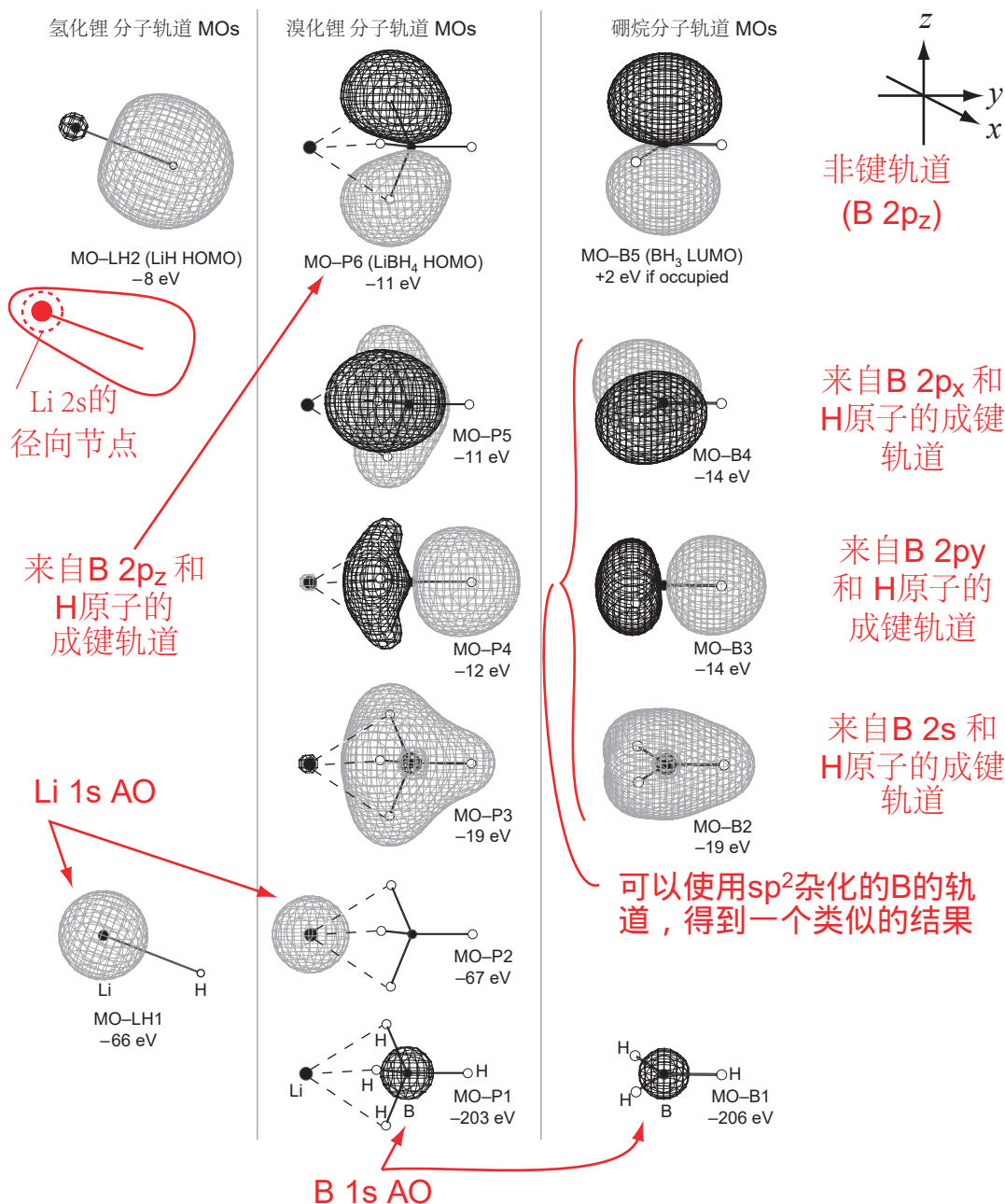
反应物和生成物的分子轨道，连同它们的近似能量如下图。

让我们首先考虑 LiH 的情况。能量最低的轨道，MO-LH1，能量为 -66eV ，本质上就是锂上的 $1s$ 轨道(见17页的图表)。这种AO过于致密，能量过低，无法与 LiH 中的氢原子或产物中的任何原子相互作用，因此在反应过程中基本上保持不变。

LiH 中最高占据轨道是MO- LH2，是锂 $2s$ 和氢的 $1s$ 轨道之间相互作用的成键轨道。参考第17页的图表，我们看到氢的 $1s$ 轨道的能量比锂 $2s$ 轨道能量低得多。因此，此轨道的贡献主要来自氢原子而不是锂原子。这在轨道的外观中可以清楚地看到。



BH_3 和 LiBH_4 中能量最低的轨道是硼原子上能量为 -203 eV 的 $1s$ 轨道。它的能量要比锂 $1s$ 低得多，因为硼的 Z_{eff} 更大。在反应过程中，它也基本上保持不变

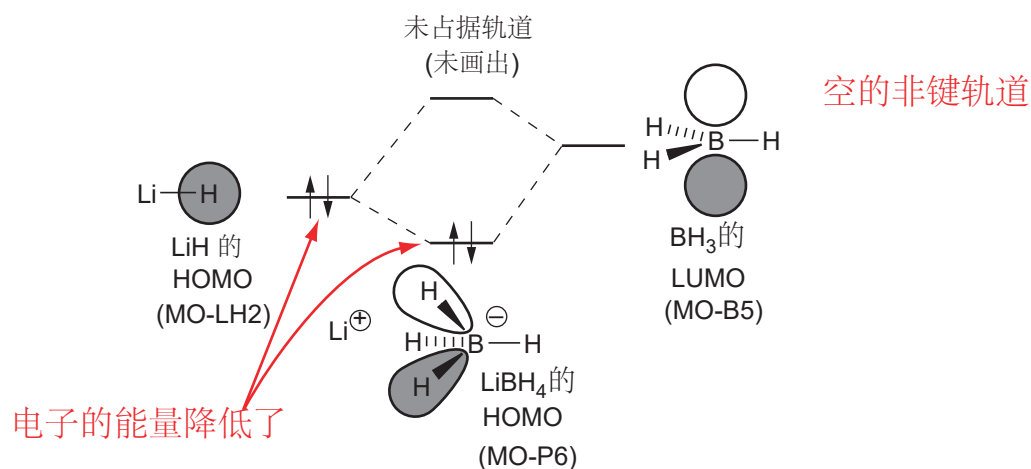


在BH₃中标记为MO-B2, B3和B4的MOs都是硼和氢原子之间的成键轨道。这些都是离域分子轨道 MO-B2是硼2s与氢1s轨道组合形成的。B3和B4是硼2p_y和2p_x与氢1s轨道的组合。由于BH₃平面上的三个氢原子位于硼的2p_z轨道的节点面上，因此它们之间不可能发生净相互作用。因此MO-B5只是硼的空2p_z轨道。

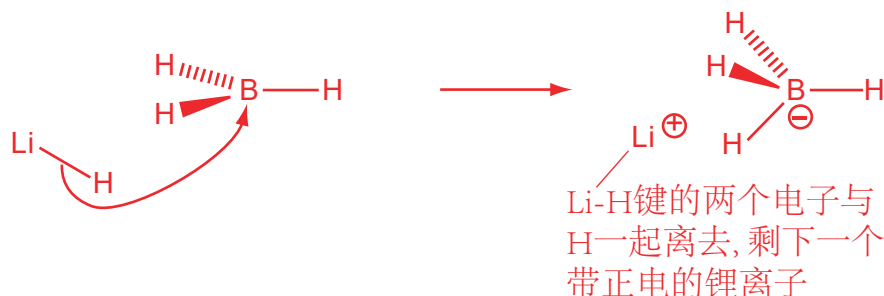
注意，如果不单独使用硼2s、2p_x和2p_y与氢形成离域键，我们可以认为BH₃中的硼原子是sp²杂化的，得出类似的结果。在两种方案中，BH₃中最低的未占轨道(B 2p_z)完全相同。

产物LiBH₄中，MOs P3 P4和P5实际上是BH₃的B2 B3 B4轨道的变形。它们有相似的形状和能量。即使它们现在参与成键的是产物中的四个氢原子而不是反应物BH₃中的三个氢原子。

反应物中能量最高的电子位于锂氢化物的MO- LH2 MO中，其能量为-8eV。产物中能量最高的电子为MO-P6中的电子，其能量为-11eV。然而，LiBH₄中的HOMO的形式与LiH中的HOMO并不相似，而与BH₃中的LUMO的形态更接近。MO- P6是成键轨道，由硼2p_z与氢之间的成键作用组成。我们可以从BH₃ LUMO和LiH HOMO的相互作用中看出它的形成情况。



BH₃中有三对电子组成了三个B-H键。在产物LiBH₄中，有4对B-H键。轨道相互作用表明，是LiH HOMO中的电子(更倾向于与氢而不是锂结合)最终形成了产物(MO-P6)中的B-H键。我们可以使用一个弯曲的箭头机制来总结反应过程中发生的事情。



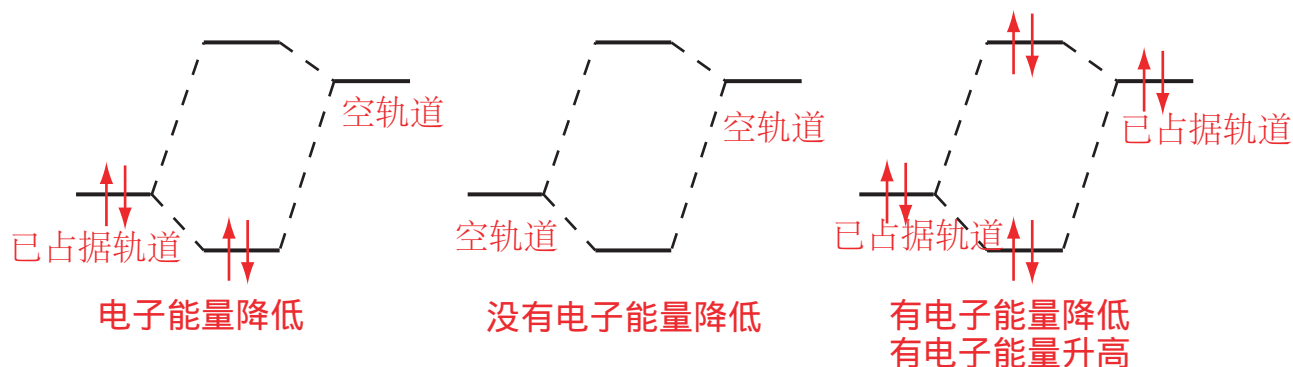
这些箭头表明，在锂和氢之间的键中的电子(但更靠近H)最终形成了硼和氢之间的新键。这和MO理论告诉我们的结果是一致的。

Summary

- 产物的MOs可以认为是由反应物中MOs之间的相互作用产生的。
- 许多MOs在反应物和生成物中几乎没有变化
- 其中最重要的相互作用是一种反应物的HOMO与另一种反应物的LUMO之间的相互作用。这种相互作用将导致能量最大的电子的能量的净降低。
- 弯箭头机理有助于理解反应过程中发生了什么。

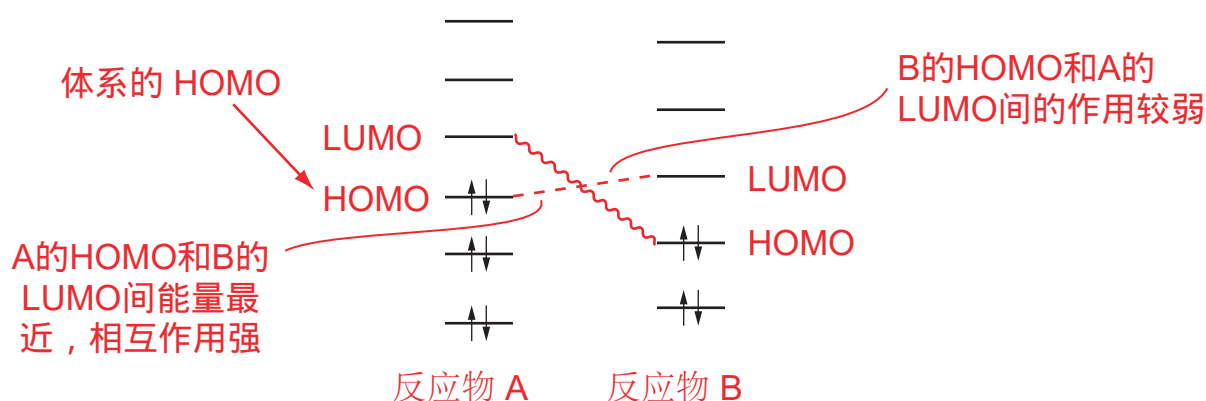
HOMO - LUMO 相互作用

一种物质的占据轨道与一种物质的空轨道之间的相互作用总是导致电子能量的净降低。
注意，不是两个空轨道或两个已占据轨道之间的相互作用。

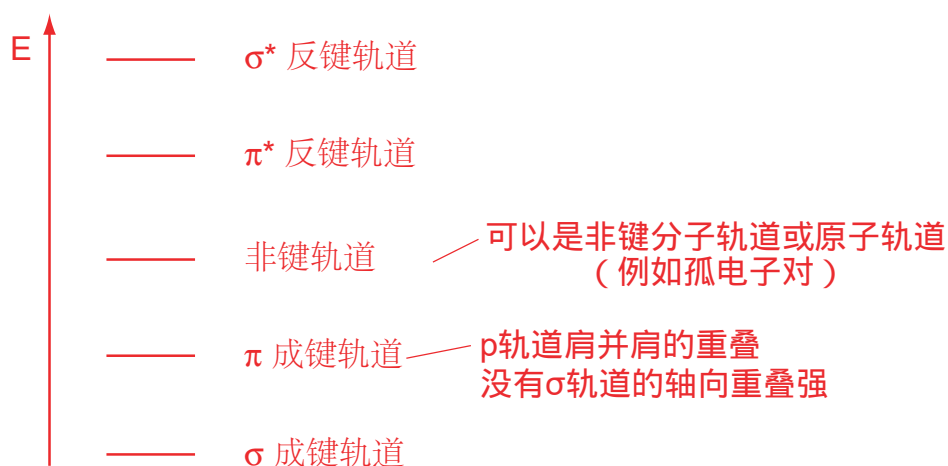


电子能量的降低是反应发生的关键驱动力。

通常我们可以通过关注反应物之间的HOMO-LUMO相互作用来解释一个反应。然而，两个反应物之间可能存在两种HOMO-LUMO相互作用（反应物A的HOMO和B的LUMO或反应物B的HOMO和A的LUMO之间）。最好的相互作用是能量最近的HOMO和LUMO间的作用，如图。



为了帮助预测分子的HOMO和LUMO轨道的相对能量，我们将给出一个简单的能量排序。



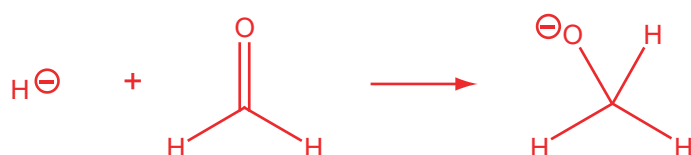


羰基的亲核加成

这是一类很重要的反应，一个普通的亲核试剂（记作 Nu^- ）进攻羰基碳，形成一根新的键并同时断裂 $\text{C}-\text{O } \pi$ 键。亲核试剂可以是羟基，氰基（ CN^- ），还原性物种例如 LiAlH_4 （等效于 H^- 离子加成）或烷基锂试剂 $\text{R}-\text{Li}$ （等效于烷基负离子的加成）。亲核试剂并不一定要带有负电荷， NH_3 和 H_2O 作为两个电中性的例子也可以进攻一些羰基。这些你将在后续课程中学到。

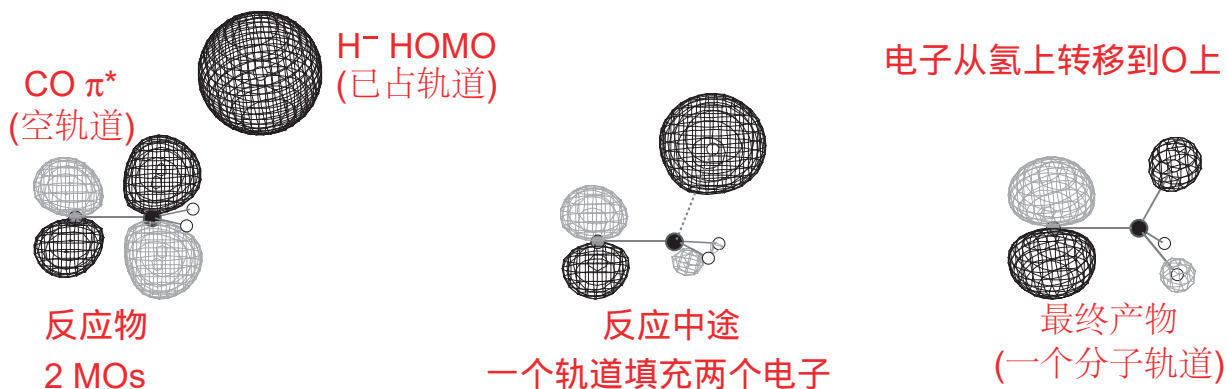


我们将考虑最简单的相互作用——氢负离子与甲醛之间的反应。



由于具有较高电负性的 O 连接在羰基碳上，羰基碳带有部分正电荷。因此，在带负电荷的氢负离子和羰基碳之间存在一种静电吸引。这两个物种不仅是由于静电吸引而接近，共价键将被打破，并形成新的共价键。电子将被重新分配。

反应物中所有的 σ 键在生成物中基本保持不变——反应过程中 $\text{C}-\text{O } \pi$ 键消失。我们可以通过考虑两种物质之间的HOMO-LUMO相互作用来理解两个物种反应时发生了什么。查阅第17页的图表可知，能量最高的电子是氢负离子HOMO中的电子。它们的能量比羰基氧上的孤对电子要高。这些孤对电子是甲醛的HOMO。氢负离子的HOMO的最佳相互作用位点是与甲醛的LUMO： $\pi^* \text{ MO}$ ，这种相互作用如下图所示：

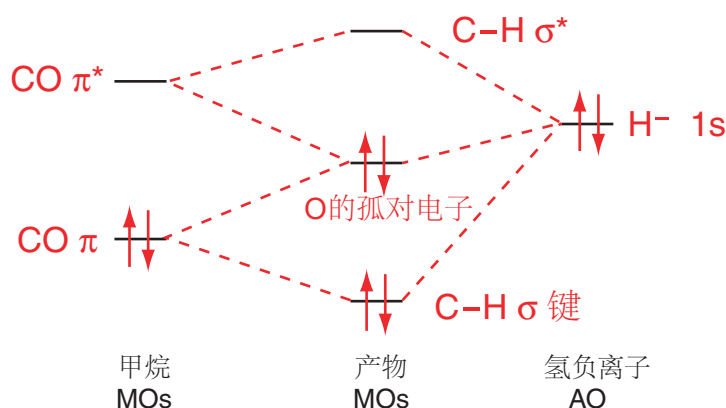


这些轨道表明，电子密度逐渐从氢负离子中消失，聚集在氧上。这是我们知道的过程中的一部分。我们知道发生的第二个过程是 π 键断裂了。我们也可以观察MOs，看看在反应过程中C-O π 键发生了什么变化。



在这种相互作用过程中，碳原子和氧原子之间的 π 电子密度降低，对应于C-O π 键断裂。更重要的是，虽然在甲醛中最初参与形成 π 键的碳的p轨道不能与氢原子成键，但在产物中，这个碳p轨道与氢原子重叠，有助于成C-H键。

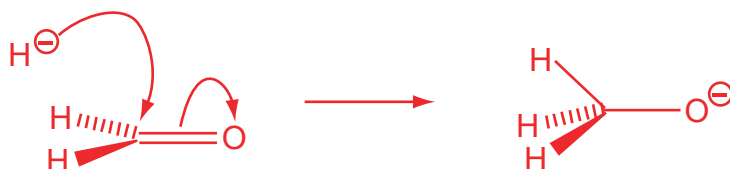
羰基 π 和 π^* 与氢负离子的HOMO的作用——三个轨道相互作用产生了产物中的三个新的MOs。一个简单的能级图显示了这些相互作用。



重要的结果是，总的来说，在反应过程中，电子的能量降低了，这解释了为什么反应会发生。

弯箭头表示

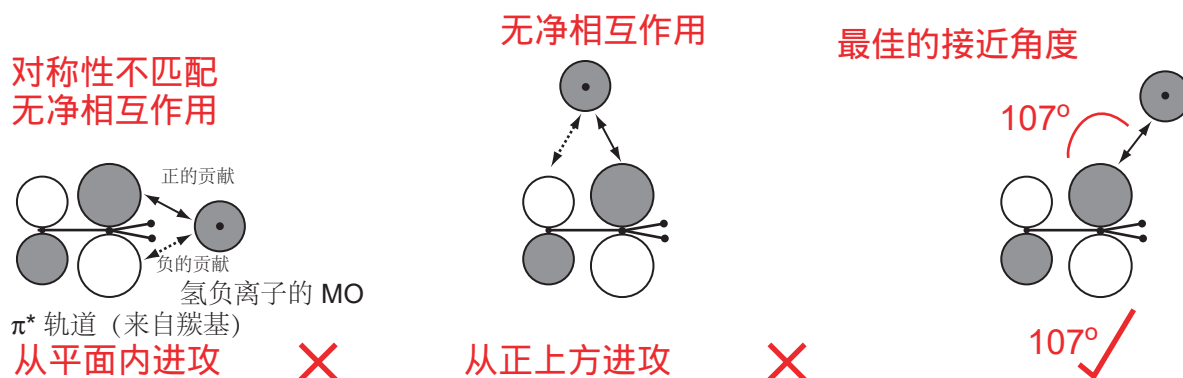
利用弯箭头机理可以揭示出氢负离子与甲醛反应的主要特征。



箭头显示氢负离子进攻羰基碳，并在碳和氢之间形成一个新的键。它们还表明 π 键断裂，电子最终落在氧上。

进攻中的几何构型

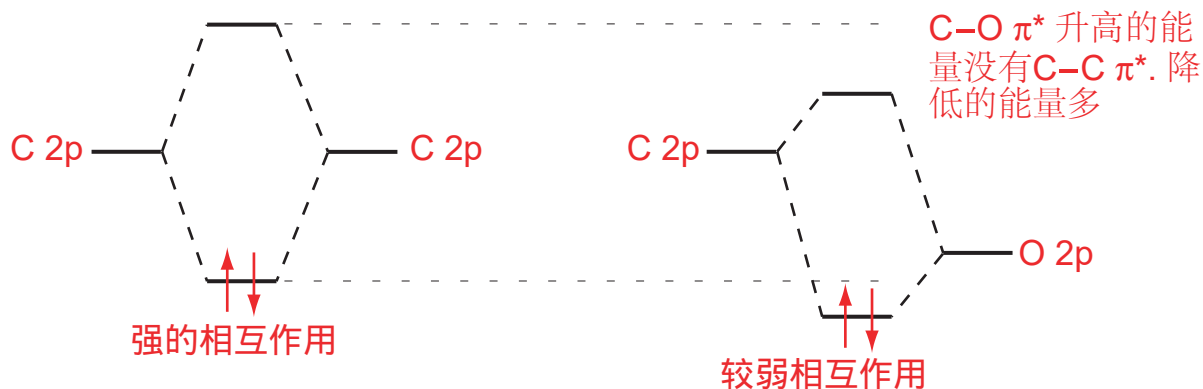
这些轨道的相互作用还帮助我们理解了亲核试剂进攻羰基的首选角度。如果亲核试剂从羰基的正上方或在分子的同一平面进攻，就不会有净相互作用。实验证据显示，最有利的角度是介于这两个极端之间的某个位置之间，约为与羰基平面夹角 107° 。



其他的 π 反键轨道: $C=C$ vs $C=O$

尽管亲核试剂很容易进攻 $C=O$ 的 π^* 轨道，烯烃中的 $C-C$ π^* 轨道却很少被进攻。解释这一现象的一个原因是 $C=C$ 键不像 $C=O$ 那样有极性。这意味着两个物种靠近的过程中没有静电吸引作用。第二个原因是 $C-C$ π^* 轨道的能量要高于 $C=O$ 键的 π^* 轨道能量。故亲和试剂的轨道能量与 π^* 轨道的能量不匹配。

我们可以理解为什么 $C=O$ π^* 的能量更低，进而理解为什么 $C=O$ π^* 比 $C-C$ π^* 更容易受到攻击。这只需要分别考虑它们是如何由 $2p$ 轨道重叠形成的。碳的 p 轨道和氧的 p 轨道之间的能量匹配较差，意味着这些轨道之间的相互作用较弱。



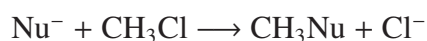
亲核试剂不以类似的方式攻击烯烃羰基的最后一个原因是：如果反应还是发生了，C与亲核试剂间会形成一根新的键，C=C双键将打开，碳上会带有负电荷。这远不如攻击羰基时氧上带有负电荷稳定。这是因为氧原子的轨道能量要比碳原子低得多(见第17页图表)。



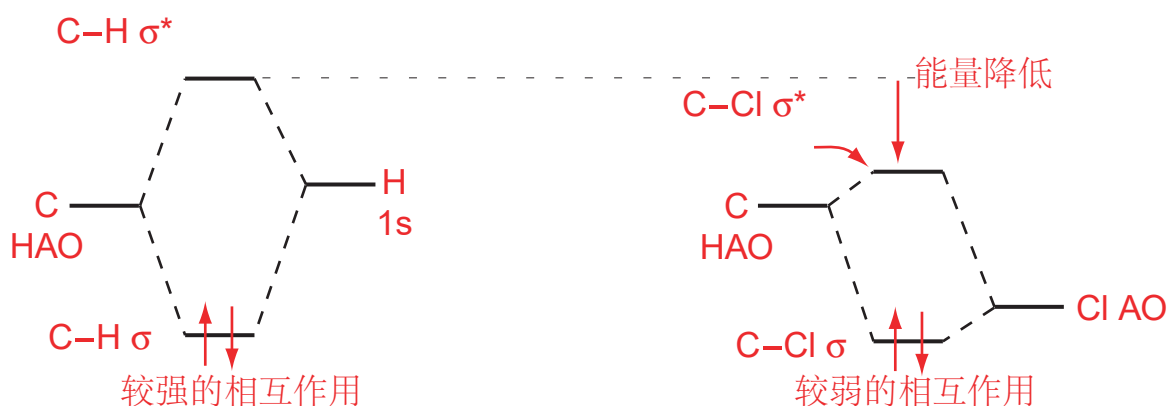
亲核取代

我们讨论的最后一类反应是亲核试剂进攻 σ^* 轨道的反应，同时 σ 键会断裂。

例如：

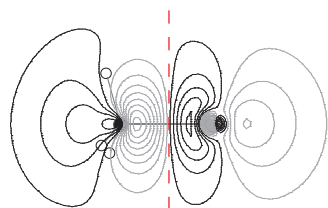


一氯甲烷没有 π 键，故没有 π 或 π^* 轨道被进攻。在一氯甲烷中只有C-H σ 键和C-Cl σ 键。亲核试剂可进攻的唯一空轨道是C-H键或C-Cl键的 σ^* 轨道。一个重要的问题是，他们哪个能量更低？我们可以回到这些轨道是如何由原子轨道形成的来考虑这个问题。

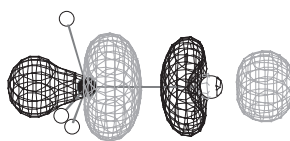


碳原子和氢原子在能量上非常相似，但碳原子和氯原子之间的能量匹配程度要差得多。此外，C-Cl之间价轨道的尺寸匹配也较差(碳原子的原子价轨道是2s和2p轨道，而氯原子的原子价轨道是3s和3p轨道)。综上所述，这两个因素说明碳与氯轨道之间的相互作用不如碳与氢轨道之间的相互作用强，因此C-Cl σ^* MO的能量低于C-H σ^* 。

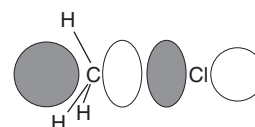
C-Cl反键轨道的三种表示如下图：



两个原子核之间的节点

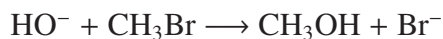


3D 等值面图



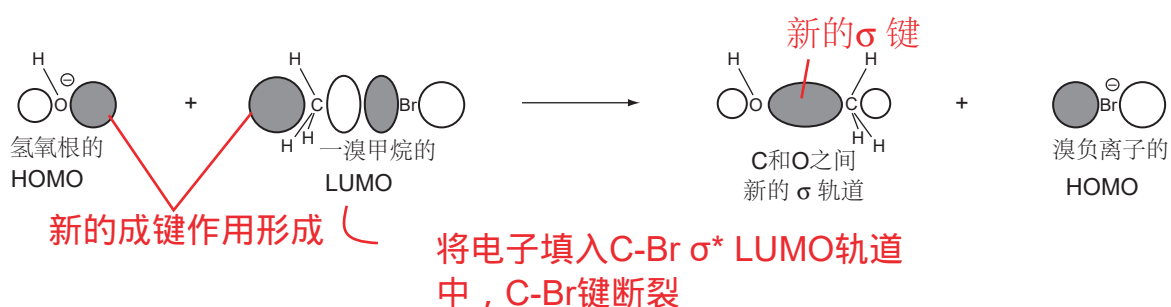
简单的速写表示

作为亲核取代反应的一个例子，我们考虑氢氧离子与甲基溴(溴甲烷)的反应。



反应中能量最高的电子是氢氧根离子中氧上的孤电子对。为了简化反应过程，我们认为这个孤电子对在 sp^3 杂化轨道中。反应中有一个孤电子对进攻了溴甲烷的LUMO—— $\text{C}-\text{Br}$ σ^* 轨道。

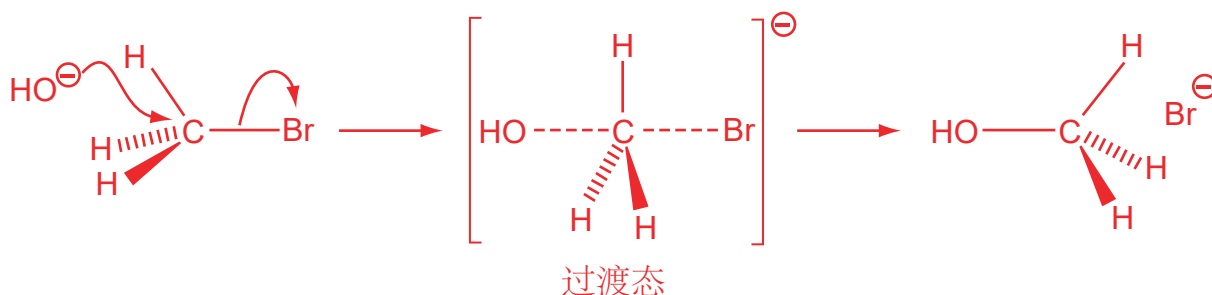
由于碳和溴的电负性不同，溴甲烷具有偶极矩，碳原子略带正电荷，溴原子略带负电荷。因此，在带负电荷的氢氧根和碳原子之间存在一种静电吸引。当亲核试剂从溴的对侧攻击碳时，氢氧根的HOMO和溴的LUMO之间的轨道相互作用最好。



氢氧根离子不能从侧面接近碳，因为这样氢氧根HOMO和溴甲烷的LUMO ($\text{C}-\text{Br}$ σ^*) 之间重叠较差。



在反应过程中，一个新的 σ 键在氧和碳之间形成。同时，碳和溴之间的 σ 键断裂。最终，溴离子带着负电荷离去。反应的弯箭头机理如下：



方括号中间的物种是过渡态。它不能被分离，它只是反应过程中系统所经过的一种原子排列方式。在这种结构中，三个氢原子与中心碳原子在同一平面上。在生成物中，所有的氢最后都在反应物中它们初始位置的碳的另一边。我们说，在反应过程中碳中心发生了构型翻转。

这类反应和其他许多反应将在有机课程中更详细地探讨。

附录:原子轨道波函数

表中给出了 $n = 1$ 、2和3时氢原子波函数的实数形式。每个函数还要乘以一个归一化常数，但为了清楚起见，这里省略了这个常数。 a_0 是波尔半径

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
s	e^{-r/a_0}	$2 - \frac{r}{a_0} \Big) e^{-r/2a_0}$	$27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2} \Big) e^{-r/3a_0}$
p_z		$\frac{r}{a_0} \Big) e^{-r/2a_0} \cos \theta$	$\frac{r}{a_0} \Big) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \cos \theta$
p_x		$\frac{r}{a_0} \Big) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{r}{a_0} \Big) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \phi$
p_y		$\frac{r}{a_0} \Big) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{r}{a_0} \Big) \left(6 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \sin \phi$
d_{z^2}			$\frac{r}{a_0} \Big)^2 e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d_{xz}			$\frac{r}{a_0} \Big)^2 e^{-r/3a_0} \sin 2\theta \cos \phi$
d_{yz}			$\frac{r}{a_0} \Big)^2 e^{-r/3a_0} \sin 2\theta \sin \phi$
$d_{x^2-y^2}$			$\frac{r}{a_0} \Big)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
d_{xy}			$\frac{r}{a_0} \Big)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

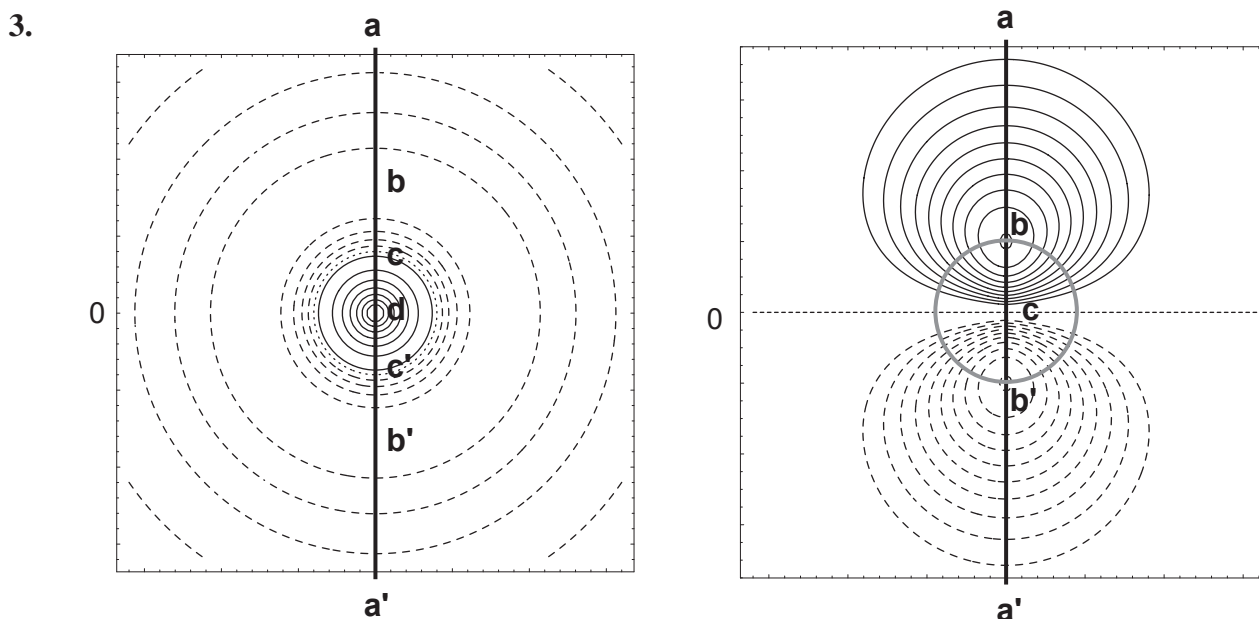
Problems

1. The hydrogen atom orbitals can be characterised by the number of radial nodes and nodal planes in their wavefunctions. Examine the plots of the wavefunctions against r (given in the handout) and determine the number of radial nodes present in each type of orbital (1s, 2s, 2p, 3s, 3p and 3d). Make rough sketches of these plots and indicate on them where the nodes are (for present purposes, do not count it as node if the wavefunction goes to zero at the nucleus or at very large distances from the nucleus).

Now turn to the density plots and three-dimensional representations of the same orbitals, also shown in the handout. Examine these plots and determine the number of angular nodes present; make sketches showing where the planes are. Use these observations to find general formulae, expressed in terms of n (the principal quantum number) and l (the angular momentum quantum number), for (a) the number of radial nodes, (b) the number of angular nodes and (c) the total number of radial nodes and angular nodes.

By identifying the radial and angular nodes, suggest what orbitals the density plots on the cover of the hand out show. Each shows a cross section through the xz plane.

2. What orbitals would you expect to find in the shell with $n = 4$? By comparison with the plots given in the handout, sketch the form of the radial part of the wavefunction for an orbital with $n = 4$ and the highest value of l that is possible: start by considering how the wavefunction varies with the distance from the nucleus and then speculate about the three-dimensional shape of the orbital. Attempt a three-dimensional sketch of a possible form for the orbital, indicating where the angular nodes come.



Shown above are contour plots for the 2s and 2p_z orbitals, taken through the xz plane with the nucleus at the centre of the plot. Each contour joins points with a specific value of the wavefunction. Where the wavefunction is positive, the contours are drawn solid — where the wavefunction is negative, the contours are dashed. The intervals between the values of the wavefunction depicted by the contours are constant: however, the *spacing* between the intervals for the positive values of the 2s AO are roughly four times the interval between the negative values.

- (a) For the 2s AO, sketch a graph showing how the value of the wavefunction changes along the path along the z -axis from **a** to **a'**. Mark on your graph the positions **a**, **b**, **c**, **d**, **c'**, **b'**, and **a'**.

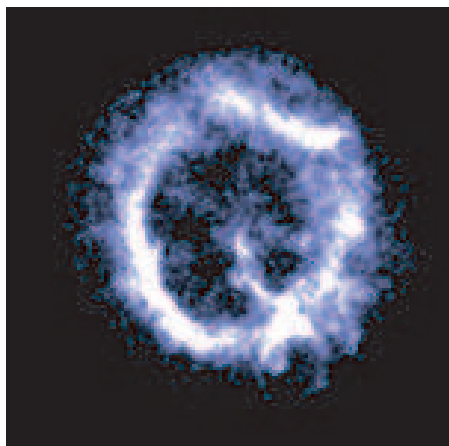
- (b) For the $2p_z$ AO, sketch a graph showing how the value of the wavefunction changes along the path along the z -axis from **a** to **a'**. Mark on your graph the positions **a**, **b**, **c**, **b'**, and **a'**.
- (c) Also for the $2p_z$ AO, sketch a graph showing how the value of the wavefunction changes along the grey circular path starting at **b** and moving in a clockwise direction. Plot your graph as a function of θ , where θ is the angle from the z -axis. (Position **b** corresponds to where $\theta = 0^\circ$; position **b'** to where $\theta = 180^\circ$.) What mathematical function does the your graph depict?
4. (a) State the nuclear charges for the atoms H, He and Li and write down their electronic configurations.
- (b) For an atom with just one electron, the ionization energy of the electron when it is in an orbital with principal quantum number n , is given by $(R_H Z^2/n^2)$, where Z is the nuclear charge and R_H is the Rydberg constant (13.6 eV).
- Calculate, in eV, the ionization energy of a 1s electron in hydrogen, He^+ and Li^{2+} .
- (c) The ionization energy of a neutral He atom is 24.6 eV. To what effects do you attribute any difference between this value and those for H and He^+ ?
- (d) Calculate the ionization energy for Li^{2+} when removing the electron from the 2s orbital.
- (e) If the two 1s electrons in a neutral Li atom formed a perfect screen, the 2s electron would experience a nuclear charge of +1. For this case of perfect screening, what would you expect the ionization energy of the 2s electron to be?
- (f) The experimental ionization energy for Li is 5.4 eV. To what factors do you attribute the dramatic fall in ionization energy on going from He to Li ?
5. The hydrogen atom absorbs light from the visible/ultra-violet region of the spectrum when the electron is promoted from one orbital to another. Given that the energy (in units of hartrees) of the electron in orbital with principle quantum number n , E_n , is

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$$

(where z is the nuclear charge), show that the energy of the photon needed to cause the electron in an orbital with principal quantum number i to move to a higher orbital with quantum number j is

$$\Delta E_{ij} = \frac{Z^2}{2} \left[\frac{1}{i^2} - \frac{1}{j^2} \right] .$$

- (a) Using this relationship, calculate, in hartrees, the energy of the series of transitions starting from the orbital with principle quantum number $n = 1$ and moving to successive higher levels with $n = 2, 3, 4, 5$, and 6 (*i.e.* 1 to 2, 1 to 3, 1 to 4 *etc.*). Make a rough sketch of the resulting spectrum (absorption *vs.* energy), roughly to scale. The lines should appear to be converging – why is this and to what energy do the lines converge? What will happen to the electron at this convergence point?



(b) The picture shows an image of the supernova remnant 'E0102-72' located in a galaxy some 200,000 light years from Earth. The ring is about 30 light years across and contains more than a billion times the oxygen contained in the Earth's oceans and atmosphere, and is at a temperature of many millions of degrees Kelvin. At such temperatures, any atoms are highly ionised and electronic transitions within these ions may be detected by telescopes such as *Chandra*. Analysis of the spectra recorded enable astronomers to determine the composition of such bodies.

Emission lines corresponding to electronic transitions from $n = 2, 3$ and 5 to $n = 1$ have been detected for the hydrogen-like ion O^{7+} .

(i) Calculate the energy in hartrees for these transitions.

(ii) Given that $1 \text{ hartree} = 4.36 \times 10^{-18} \text{ J}$, calculate the energy in Joules and hence the frequency and wavelength of light associated with each transition. What region of the electromagnetic spectrum do these lines appear in?

6. (For the mathematically confident.)

The table on page 61 gives the hydrogen atomic wavefunctions expressed using polar coordinates. Determine the value or values of the radius, r (expressed in units of the Bohr radius, a_0), at which the radial part goes to zero. Also, find the values of θ and ϕ at which the angular parts are zero. Which plane or planes do these values correspond to?

7. (a) Describe how two $1s$ atomic orbitals can be combined together to form bonding and antibonding molecular orbitals. Why is the bonding molecular orbital lower in energy, and the antibonding orbital higher in energy, than the atomic orbitals from which they are formed.

(b) When two AOs overlap, what factors determine by how much the energy of the bonding molecular orbital is lowered relative to the energy of the lowest energy AO?

8. (a) Using molecular orbital theory, explain carefully and concisely why there is no stable molecule He_2 whereas the ion, He_2^+ , can be detected.

(b) It is possible to promote an electron in helium from the $1s$ orbital to the $2s$ to give an electronically excited helium atom, He^* . Explain why the collision between an excited helium atom and a helium atom in the ground state can give rise to a bound excited helium molecule, He_2^* .

9. The bond dissociation energies, in eV, of some homonuclear diatomics from the first row are given in the table:

Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2^+	N_2	O_2^+	O_2	F_2^+	F_2
1.14		3.0	6.4	8.9	9.9	6.8	5.2		1.3

(a) For each of the species listed above, give the arrangement of electrons in the molecular orbitals that you would expect (do not forget to include the effects of s - p mixing where appropriate). Which of the species would you predict to be paramagnetic?

(b) Find the bond order for each of the species listed above and make a plot the bond dissociation energy vs. bond order. Do you see any correlation between these two quantities? Why is there no entry in the table for Be_2 ? Using your plot, predict the bond dissociation energy of F_2^+ .

10. Sketch the MO diagram for O_2 , showing which molecular orbitals are occupied (ignore the 1s orbitals and electrons). Draw a similar diagram for NO and again indicate which orbitals are occupied (as O has a greater Z_{eff} than N, the 2p and 2s orbitals of O lie slightly below their counterparts in N).

On the basis of this diagram predict whether or not you would expect NO to be paramagnetic and compare the bond strength in NO with that in O_2 . Sketch the form of the highest occupied molecular orbital (HOMO) in NO and state which atomic orbital is the major contributor to it.

11. Sketch an MO diagram for CN showing which molecular orbitals are occupied (ignore the 1s orbitals and electrons). Compare the arrangement of electrons in orbitals that you would expect for the ion CN^- with that expected for N_2 . Why is CN^- described as being *isoelectronic* with N_2 ?

12. (a) For each of the following molecules state, with reasons, how you would expect the bond dissociation energy to compare between the neutral molecule (AB), the positive ion (AB^+) and the negative ion (AB^-): N_2 , NO, O_2 , C_2 , F_2 and CN.

- (b) Arrange the species O_2 , O_2^+ , O_2^- , and O_2^{2-} in order of increasing bond dissociation energy; give your reasoning.

13. Draw a diagram showing how the AOs on the metal and ligands might interact in a square planar complex to form multi-centre MOs (just consider the ligand as contributing one sp^3 HAO). Use your diagrams to explain how the metal in a square planar complex could be hybridized sp^2d or p^2d^2 but not sp^3 .

14. How would you expect each of the following atoms to be hybridized?

- (a) B in BF_3 (b) B in BH_4^- (c) C in CH_3^+ (d) C in CH_3^- (e) N in NH_3
(f) N in the planar molecule formamide $HCONH_2$ (g) Cu in $Cu(H_2O)_6^{2+}$
(h) Ni in the square planar complex $Ni(CN)_4^{2-}$ (i) P in PH_3 (H-P-H bond angle 94°)

15. How would you describe the hybridization of each of the carbon atoms in methyl methanoate? Which orbitals (AOs or HAOs) overlap to form the various bonds? Identify the orbital occupied by each bonding or lone pair electron.

16. Describe the σ and π bonding you would expect for the COO^- group in a carboxylate, $RCOO^-$; explain how your description leads to the conclusion that the two C–O bonds are equivalent. How would you describe the bonding between C and O? Explain why the bonds are intermediate in strength between those of a C–O single bond and a C=O double bond.

17. (Tripos question) Describe concisely what you understand by the terms bonding and anti-bonding molecular orbitals. What factors determine the energies of these orbitals?

The molecule BN has been observed in the gas phase and has been found to be paramagnetic and have a vibrational frequency which is considerably lower than that of N_2 . Draw a molecular orbital diagram for BN and use it to explain these properties of BN.

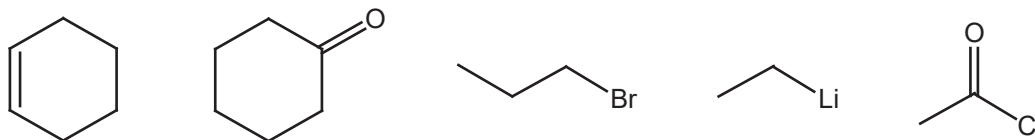
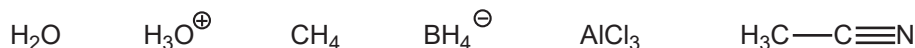
How would you expect the bond vibration frequency in BO to compare to those in BN and N_2 ?

18. (Tripos question) Describe the molecular orbitals that you would expect to be formed from the overlap of three p orbitals which point out of the plane of a molecule if the atoms are arranged in a line. Use these orbitals to predict the atom or atoms which have the greatest π -electron density in the allyl anion and the allyl cation.

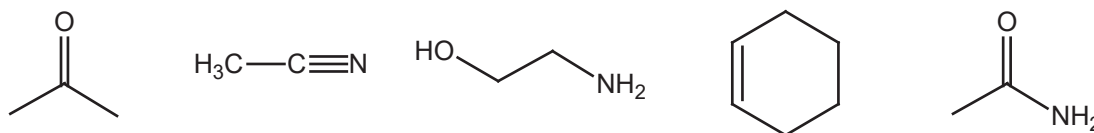
The azide anion, N_3^- , consists of a symmetrical linear arrangement of three nitrogen atoms. Assuming that the N atoms are sp hybridized, use a combination of σ -overlap between sp hybrids and π -overlap between out-of-plane p orbitals to draw a description of the bonding in N_3^- . Carefully describe the occupied orbitals.

Would you expect N_3^- to be paramagnetic? Which atom or atoms have the greatest electron density?

19. For each of the following molecules, identify the HOMO and LUMO.



20. By identifying the HOMO for each, suggest where the following molecules would most easily be protonated in acid and draw a mechanism for each case.



21. At low temperatures in the gas phase, aluminium trichloride, AlCl_3 , readily dimerizes to form Al_2Cl_6 . By identifying the HOMO and LUMO in AlCl_3 , draw a curly arrow mechanism for the reaction. Why does the reaction take place?
22. Draw a curly arrow mechanism for the reaction between BH_4^- and acetone (propanone). Why does this reaction take place?
23. Draw the curly arrow mechanism for the reaction between hydroxide ion and methyl iodide. Draw the transition state for the reaction. Suggest how the carbon is hybridized at each stage of the reaction (hint: consider the bond angles around it).