

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)

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn



2. 分子电子结构



■ 一些经验规律(中学):

- 1) 八隅率、路易斯电子式、价层电子对互斥理论 (VSEPR)
- 2) 经典价键理论(电子对成键理论) & 杂化轨道 (sp^n 杂化, $n = 1\sim 3$)

■ 现代化学研究中所使用的各种仪器测量多基于量子力学原理!

■ 有必要学习建基于量子力学的分子电子结构理论与研究方法!

■ 特别申明: 本课程不讲述量子力学和化学键等理论的发展史!

■ 本章内容:

- 1) 分子电子结构与分子对称性紧密相关, 有必要了解先分子对称性及其基本用途!
- 2) 定性分子轨道理论与双原子分子成键
- 3) 多原子分子成键的定性图像、离域分子轨道与共轭体系

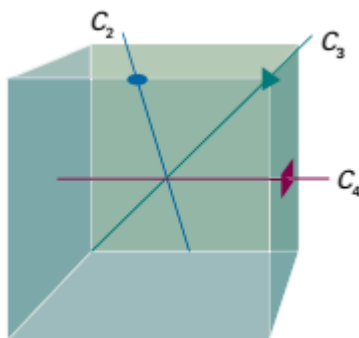
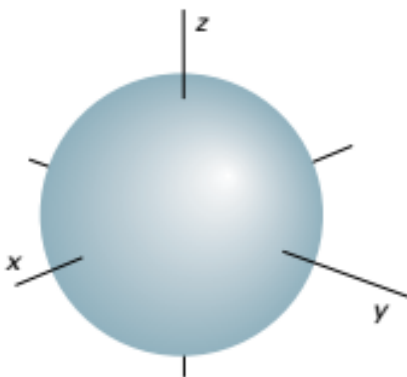


2.1 分子形状与对称性简介

◆ 对称与视觉美感

对称物体 -- 由完全等同部件组成

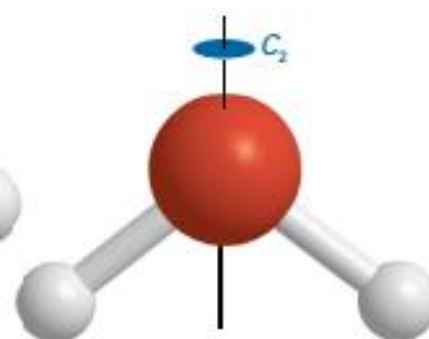
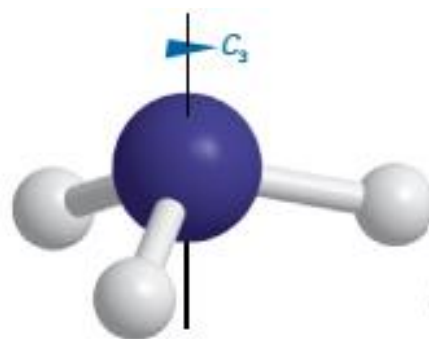
对称之美 -- 日常生活中随处可见



◆ “更对称” -- ?

球形 > 立方体

NH_3 > H_2O



◆ 分子对称性 – 因原子几何排列而具有一定的外形和对称性，可根据对称性特征对分子进行分类；

正四面体型： CH_4 vs SO_4^{2-}

三角锥型： NH_3 vs SO_3^{2-}

(post-class reading: JK&PW, pp79-97, chapter 3)

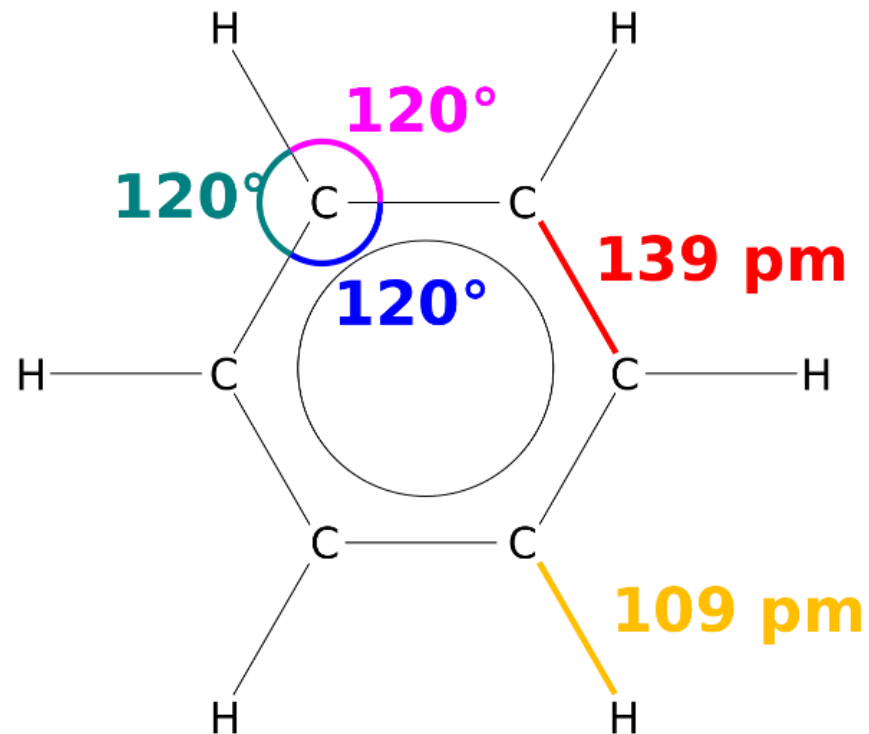


2.1 分子形状与对称性简介

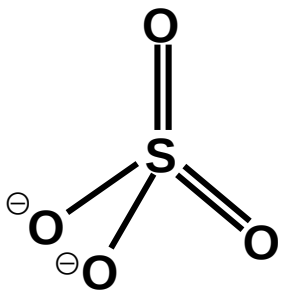


◆ 分子对称性的重要性 – 以苯(C_6H_6)为例

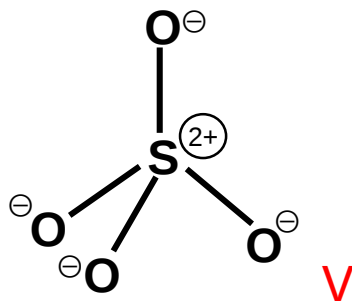
- 所有C原子等价，性质相同，如 ^{13}C 化学位移
- 所有H原子亦等价
- 可根据分子结构对称性快速判断理论计算或实验结果正误



◆ 分子对称性的重要性 – 以 SO_4^{2-} 为例



正四面体结构

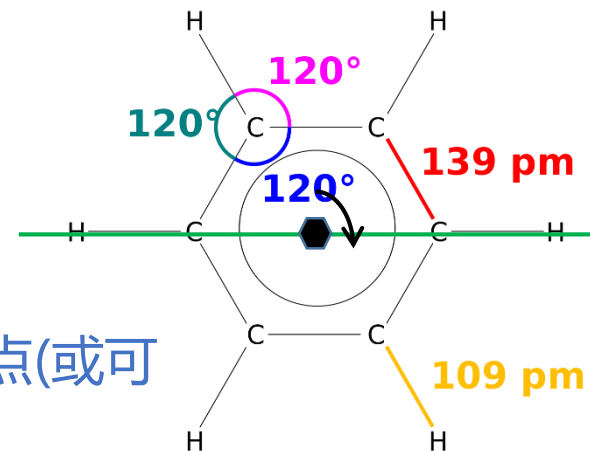




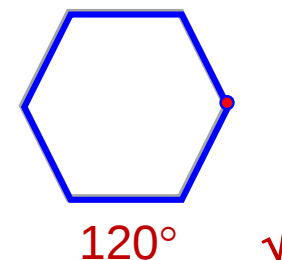
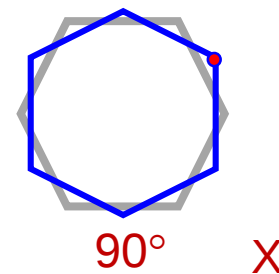
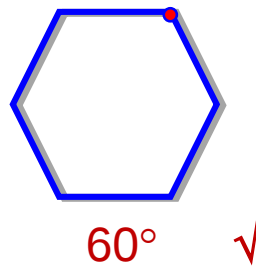
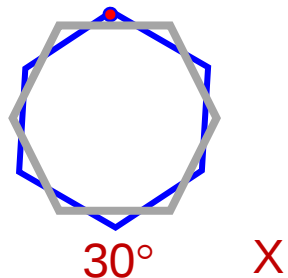
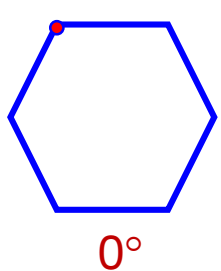
2.1.1 对称元素与对称操作

◆ 对称操作(symmetry operation)

对物体做一个动作(操作)后, 物体的每一点都与原始物体的等价点(或可能是相同的点)相重合! 简言之, 就是完成动作后物体看似不动!



例1: 以通过苯环心且垂直分子平面的直线为轴, 顺时针旋转 30° 、 60° 、 90° 、 120° , 哪个为对称操作?



例2: 苯分子, 以1,4位碳原子连线为轴, 旋转 90° 或 180° , 哪个为对称操作? 后一动作

例3: 苯分子, 以分子平面为镜面, 做照镜子动作? ✓

例4: 苯分子, 以环心为原点, 所有原子坐标均做 $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ 的反演变换 ✓



2.1.1 对称元素与对称操作

- 对称元素：** 对称操作所据以进行的面（对称面或镜面）、线（对称轴或旋转轴）、点（对称中心或反演中心）等几何元素。

共有五类对称元素

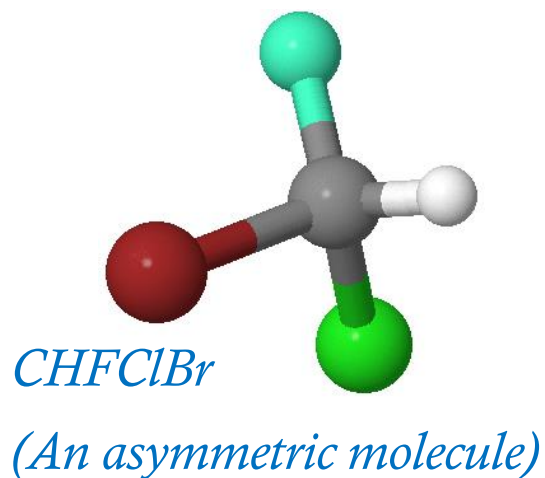
对称元素产生对称操作

对称元素	符号	对称操作
对称心	i	i , 反演 (inversion) – 所有原子通过中心的反演
对称面	σ	σ , 反映(reflection) – 从镜面的一侧反映到另一侧
对称轴	C_n	C_n , 旋转(rotation) – 绕轴转动 ($360^\circ/n$) 或其倍数角度
映转轴	S_n	S_n , 旋转反映 (rotation-reflection) – 绕轴转动 $360^\circ/n$, 再在垂直轴的平面中反映
恒等	E	E , 恒等操作(identity) – 不动



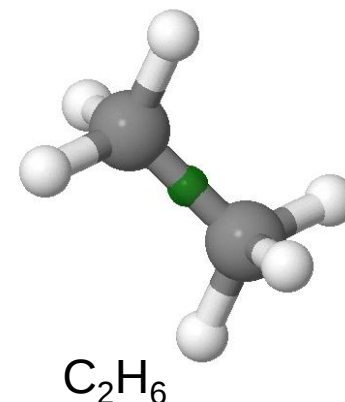
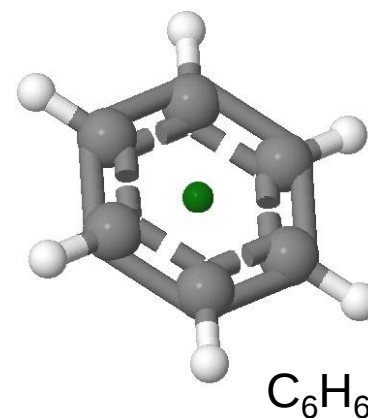
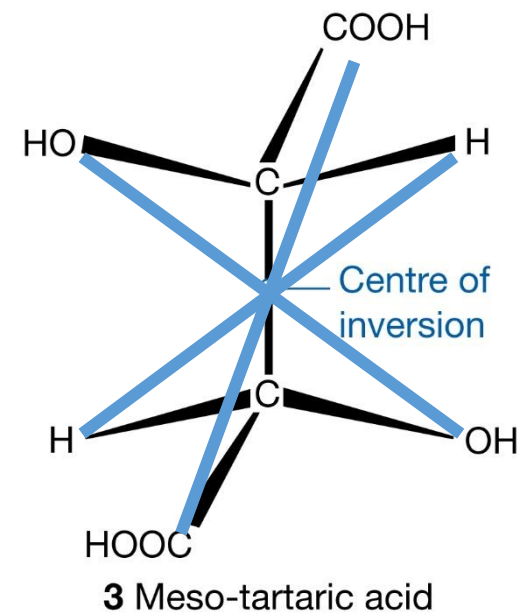
◆ 恒等 (identity, E)

- 恒等元素 E 生成的操作为恒等操作 E – 不动
- 所有物体均具恒等元素



◆ 对称中心(center of symmetry)/ 反演中心(center of inversion)

- 将坐标原点位于分子中的某一点时, 若把分子中每个原子的坐标 (x,y,z) 变为 $(-x,-y,-z)$ 可使分子进入等价构型(看似不动!), 则原点所在点为对称中心或反演中心, 符号为 i .
- 反演中心只生成一个操作—反演 i : $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$



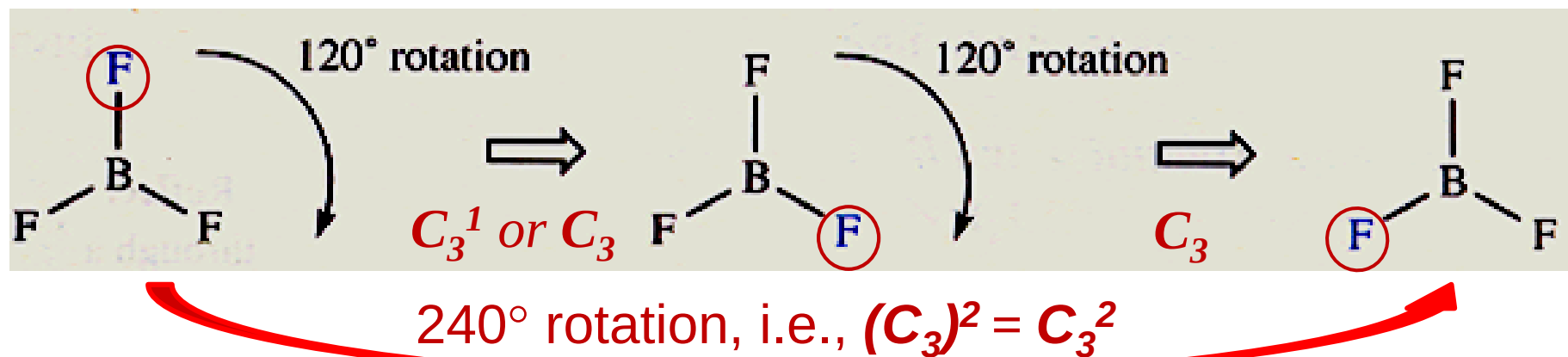


◆ 对称轴(axis of symmetry, 或旋转轴) 与 转动(rotation)

- 将物体围绕一根直线旋转 $360^\circ/n$ 后, 看似未动, 物体具有 C_n 轴 (n 重轴, n -fold axis of rotation)。

例: BF_3 中的 C_3

$$(C_3)^3 = E$$

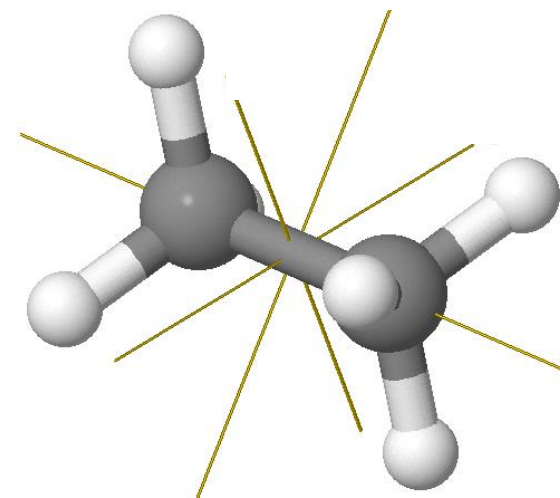


- C_n 轴 生成 n 个相互独立的旋转操作 C_n^m (转动 $m \times 360^\circ/n$, $m = 1, 2, \dots, n$),
 $C_n^n = E$ 。

Q: BF_3 中是否还有其它对称轴?

- 分子中有多根对称轴时, 轴次 n 最大的为主轴 (principal axis)。

Q: 乙烷(交叉式构象)中有哪些 C_n 轴? 哪个为主轴?





◆ 对称面(a plane of symmetry)/镜面(mirror plane), σ

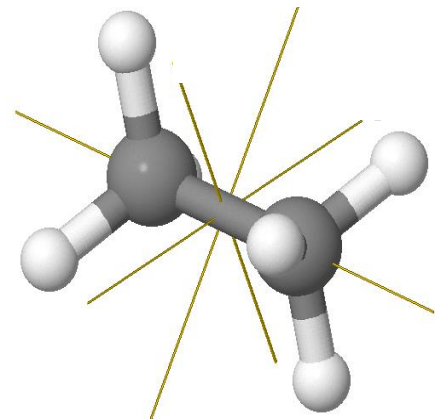
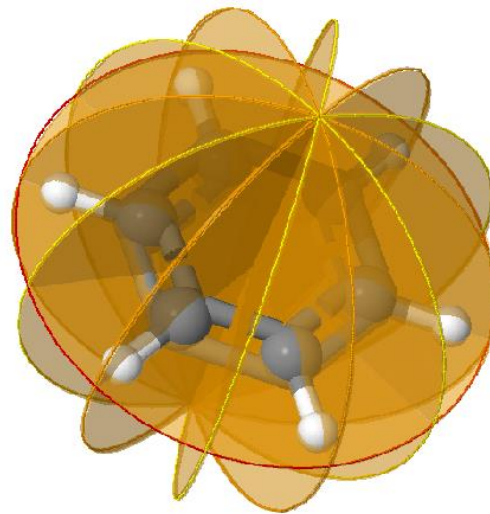
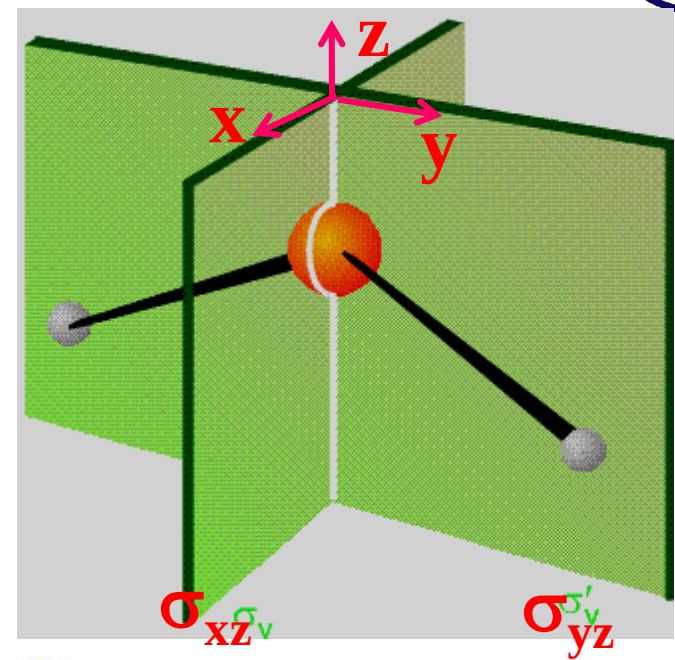
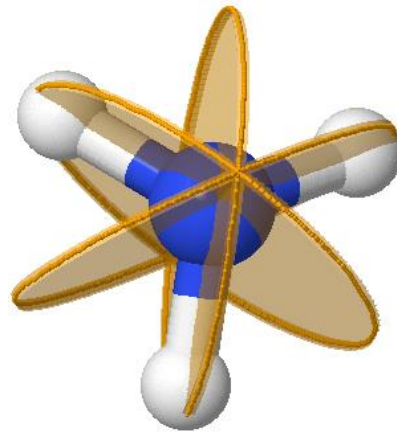
- 将分子相对于一个平面做**反映(reflection)**操作, 分子看似不动, 这个平面就是**对称面 (镜面)**。例: H_2O
- 一个对称面 σ 只生成一个**反映**操作。
- 一个分子中可存在多个对称面, 例: NH_3
- 一个分子中还可能存在多种对称面, 例: 苯

i) 垂直镜面 σ_v : 包含主轴的镜面. (v ~ vertical)

ii) 水平镜面 σ_h : 垂直主轴的镜面. (h ~ horizontal)

iii) 二面镜面 σ_d : 特殊 σ_v , 将垂直主轴的两个 C_2 轴夹角平分!

Q: 乙烷(交叉式构象)中有哪些镜面, 属哪类镜面?





◆ 映转轴(rotation-reflection axis)/非真转动轴(improper rotation axis)

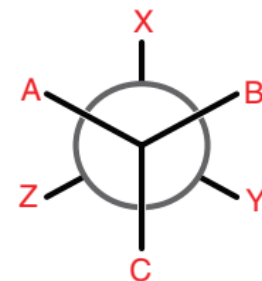
• S_n : 将分子绕一根直线旋转 $360^\circ/n$, 再做垂直该直线的镜面反映后, 分子看似不动, 则分子具有映转轴 S_n 。

• 分子中有 S_n 轴时, 并不必要有 C_n 轴和 σ_h 。例: 乙烷。

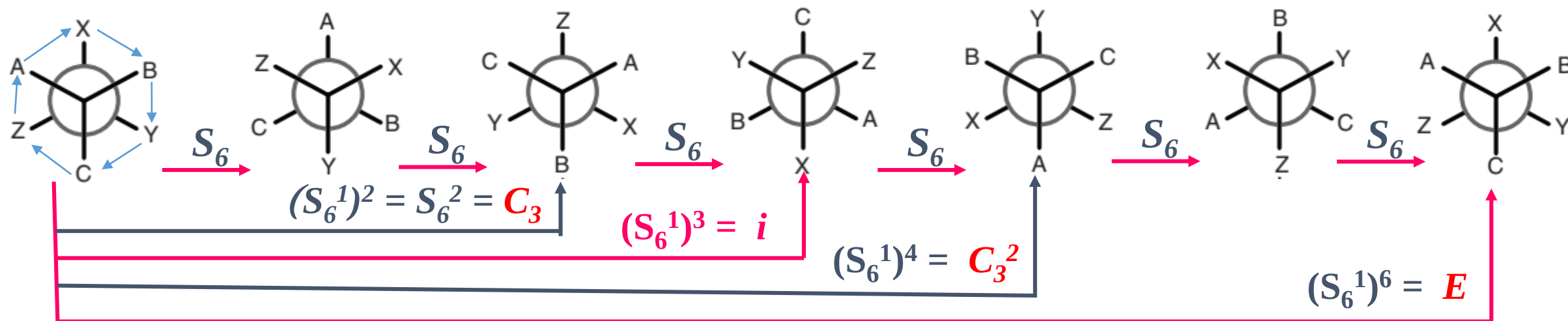
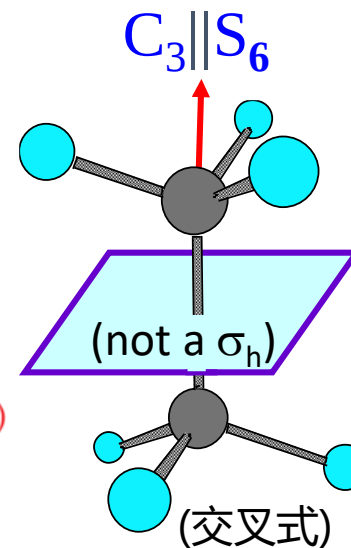
• S_n 轴生成多个相互独立的映转操作:

S_n^m (n 为偶数时, $m=1,2,\dots,n$; n 为奇数时, $m=1,2,\dots,2n$)

$S_n^m = (S_n)^m = (\sigma_h)^m C_n^m$ 注: $(\sigma_h)^m = \sigma_h$ (m =奇数) 或 E (m =偶数)



Newman (viewed down C-C bond)



Q1: 映转轴 S_6 必然与哪些对称元素共存? i, C_3

Q2: 上述哪些操作是仅由 S_6 映转轴生成的独特映转操作? S_6, S_6^5



◆ 映转轴(rotation-reflection axis)/非真轴(improper axis)

$$S_n^m = (S_n)^m = (\sigma_h)^m C_n^m$$

注: $(\sigma_h)^m = E$ (m =偶数) / $= \sigma_h$ (m =奇数)

• 几种特殊情况:

- i) $n = 1, m=1 \rightarrow S_1 = \sigma_h E = \sigma_h$ 对称操作 S_1 就是反映操作 σ
- ii) $n = 2, m=1 \rightarrow S_2 = \sigma_h C_2 = i$ 对称操作 S_2 就是反演操作 i

所有对称操作, 要么是转动(C_n), 要么是映转(S_n)操作!

思考题:

- 1) 试判断 S_{2n} 轴是否同时也是 C_n 轴? 试简要证明。
- 2) 试判断具有 S_{2n} 轴(n 为奇数)的分子是否具有反演中心? 试简要证明。
- 2) PF_5 和 CH_4 中各有哪些对称元素?

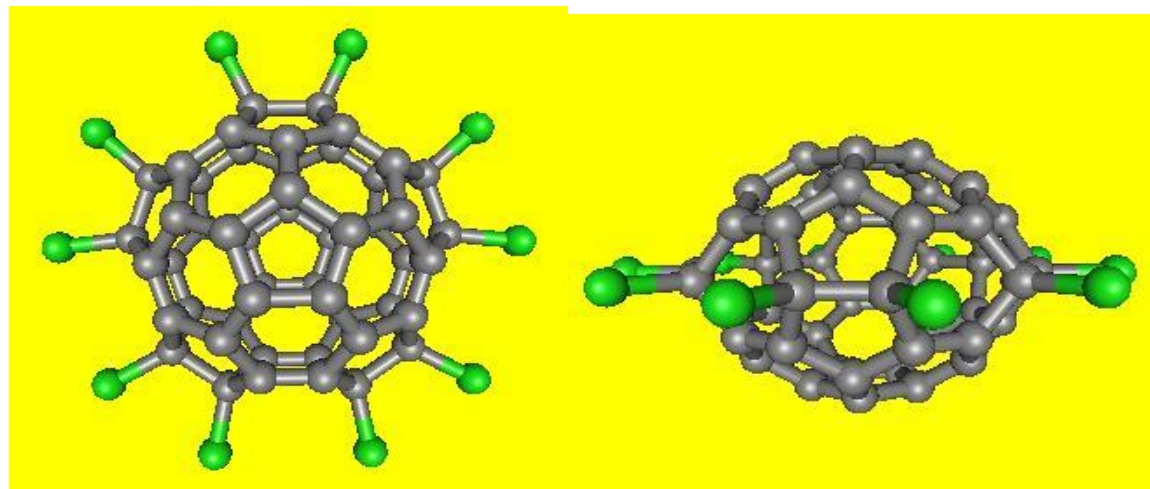
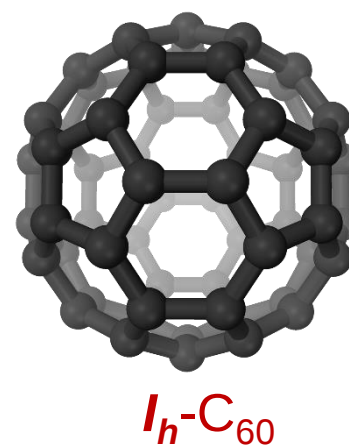
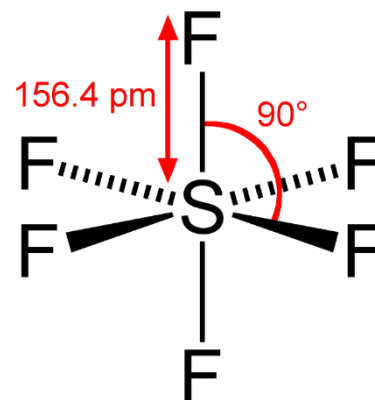
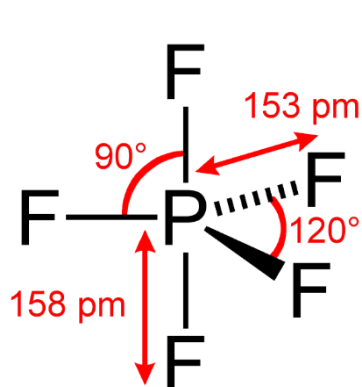
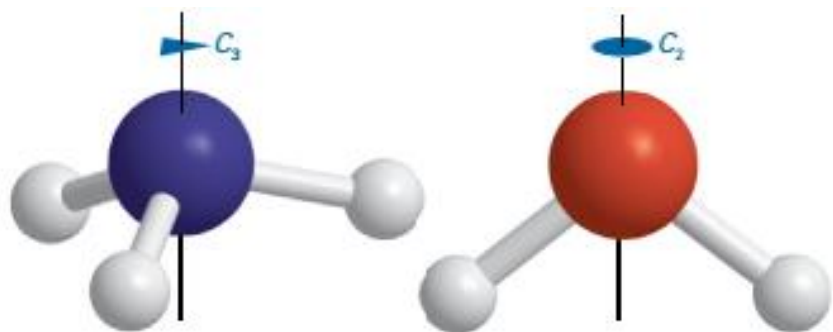


2.1.2 对称元素结合律及点群(略)

2.1.3 对称性的应用

1) 判断等价原子

等价原子--分子中所有可被对称操作互相交换的原子。



思考题: $C_{50}Cl_{10}$ 有几类C原子? 几类Cl原子?

^{13}C NMR谱中有几个峰?

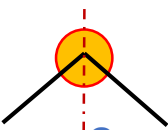
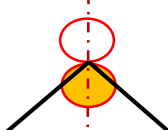
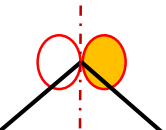
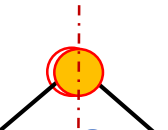
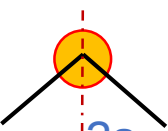
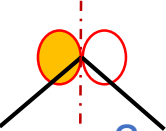
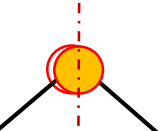
Xie SY, ..., Lu X, ..., Zheng LS(郑兰荪), et al.
Capturing the labile fullerene[50] as $C_{50}Cl_{10}$
Science, 2004, 304: 699-699.



2.1.2 对称性的应用

2) 运用对称性对分子中的原子轨道进行分类,

例1: 考察H₂O中O原子价层轨道在对称操作下的变换

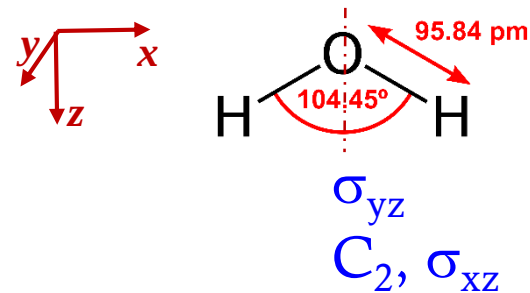
AO 对称操作	2s	2p _z	2p _x	2p _y
σ_{yz} 反映				
				
	(对称)	(对称)	(反对称)	(对称)
C_2 转动180°				
σ_{xz} 反映				

思考题(作业): 请补齐该表格!

$\hat{R}\psi = (+1)\psi \rightarrow$ 轨道 ψ 在对称操作 $\hat{R}$ 下对称;

$\hat{R}\psi = (-1)\psi \rightarrow$ 轨道 ψ 在对称操作 $\hat{R}$ 下反对称;

$\hat{R}\psi_1 = (\pm 1)\psi_2$ ψ_1 和 ψ_2 为等价原子上的同类原子轨道, 如H₂O中两个H原子的1s轨道。



(主轴为z轴, O为原点)

Q: H₂O有哪些对称元素?

用公式表示对称操作的效果:

$$\sigma_{yz}\psi_{2s} = \psi_{2s} = (+1)\psi_{2s}$$

$$\sigma_{yz}\psi_{2p_z} = (+1)\psi_{2p_z}$$

$$\sigma_{yz}\psi_{2p_x} = (-1)\psi_{2p_x}$$

$$\sigma_{yz}\psi_{2p_y} = (+1)\psi_{2p_y}$$

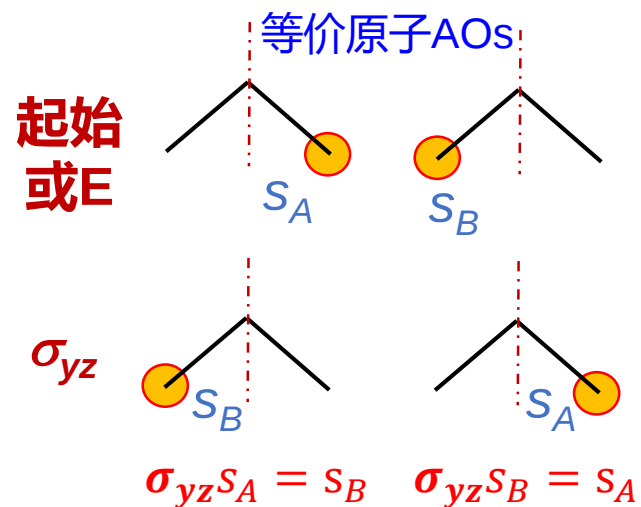
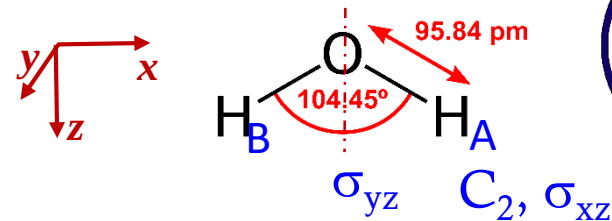




2.1.3 对称性的简单应用

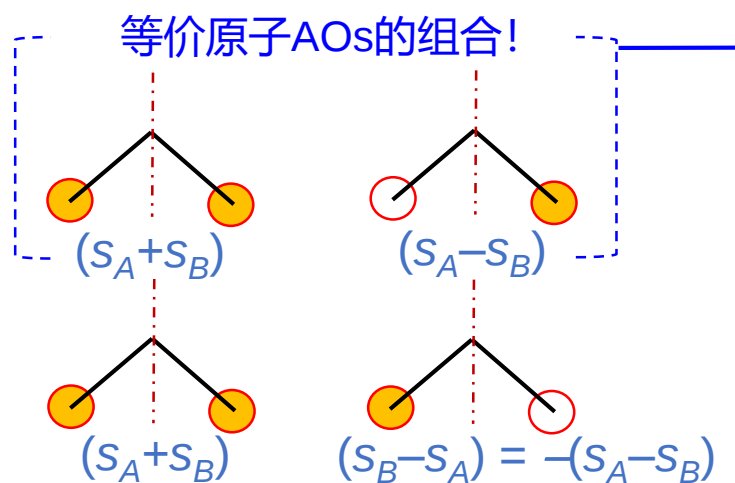


2) 运用对称性对轨道进行分类, 例2: H_2O 中H原子价层1s轨道



等价原子AOs:

- 1) 在对称操作下互换位置;
- 2) 单个AO不适配分子对称操作;
- 3) 如何能适配分子对称性要求?



(对称)

(反对称)

等价原子AOs的组合
适配分子对称性要求!

C_2
 σ_{xz}

思考题(作业): 请补齐!

对称性(适配)轨道
(symmetry adapted orbital)
(symmetry orbital, **SO**)
对称性适配的线性组合
(symmetry adapted linear
combination, **SALC**)

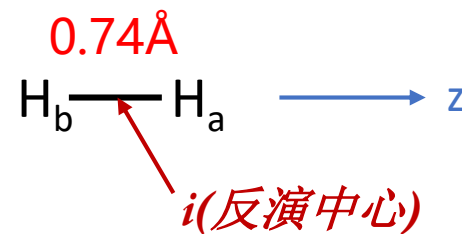
Q: 用公式描述该效果:

$$\sigma_{yz}(S_A + S_B) = (S_A + S_B)$$

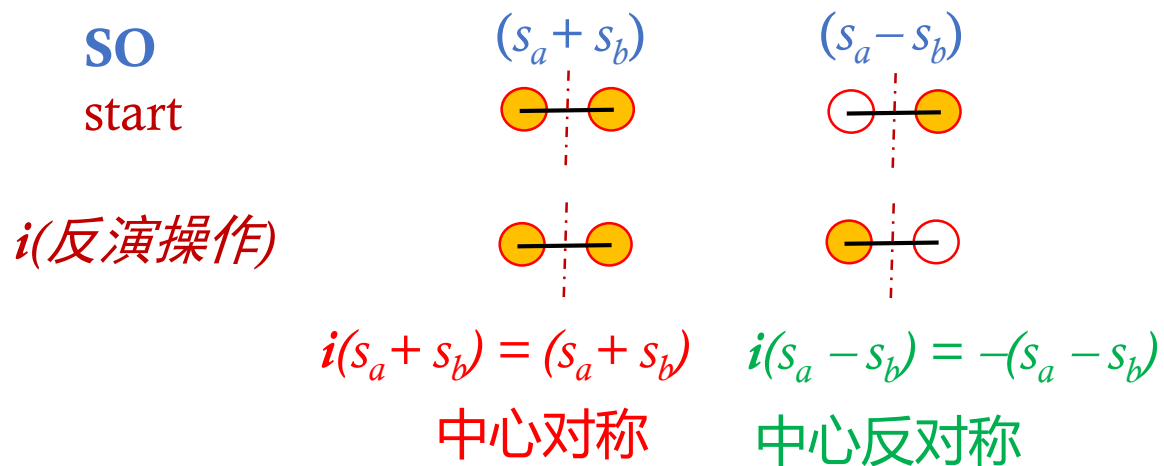
$$\sigma_{yz}(S_A - S_B) = -(S_A - S_B)$$



例2: H_2 中H原子的 $1s$ AOs



- 两个H原子等价!
- 两个H原子的 $1s$ 轨道在反演操作(i)下互相交换! $\rightarrow$ 组合为SOs(对称性适配轨道)!
- 类似于 H_2O 中两个H原子 $1s$ 轨道组合的SOs:

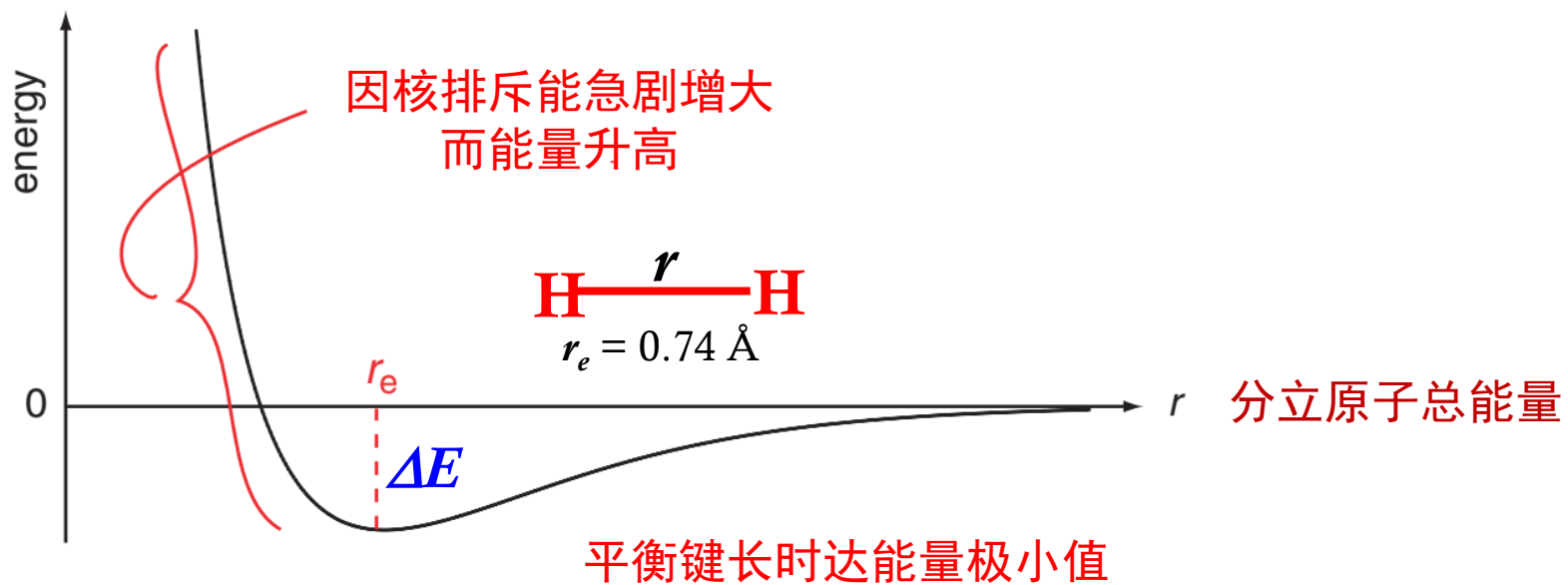


- 以基于垂直主轴镜面的反映操作, 可以得到相同的SOs



2. 2 同核双原子分子(homonuclear diatomics)

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



◆ 类似于通过求解氢原子薛定谔方程可以获得一系列描述电子运动的原子轨道波函数，接下来将了解分子中电子运动行为及其能量，首先要找到其波函数——“分子轨道”。

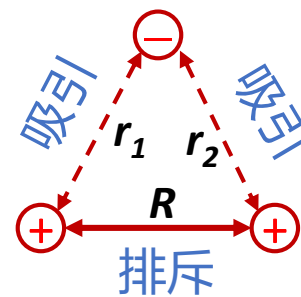


2.2.1 分子轨道 (molecular orbitals)

- ◆ 考虑最简单的分子 -- 单电子分子 H_2^+

假定核间距 R 不变, 可写出该分子薛定谔方程; (强手思考题!)

可以精确求解(过程繁琐), 得到一系列波函数和对应的能量!



- ◆ 对于多电子分子, 仍无法直接求解其薛定谔方程!

此所谓“分子轨道”

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

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

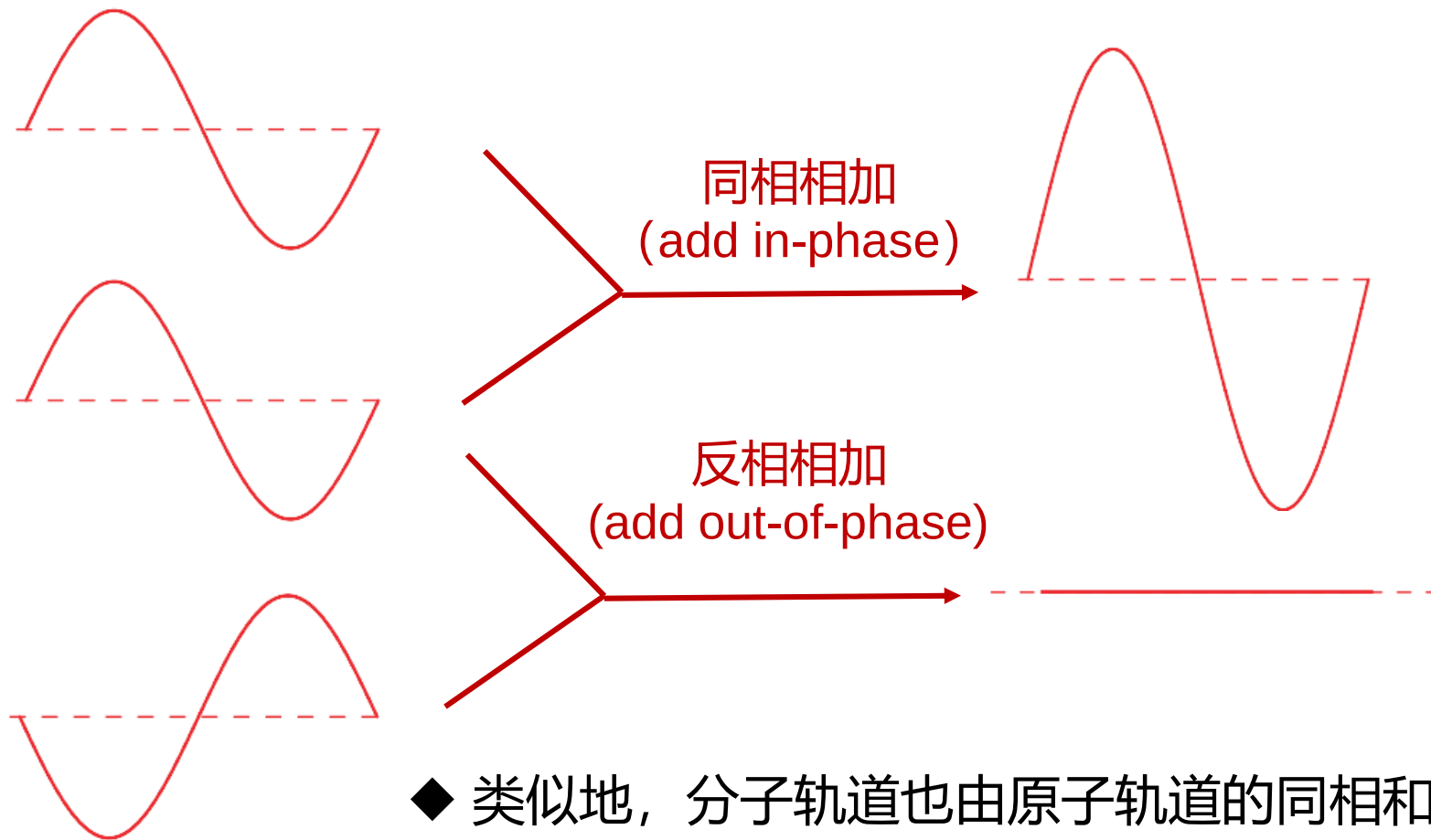
轨道系数, 其绝对值隐含了AO对MO贡献的相对大小

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



2.2.2 波函数组合

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



◆ 类似地，分子轨道也由原子轨道的同相和反相相加来形成。

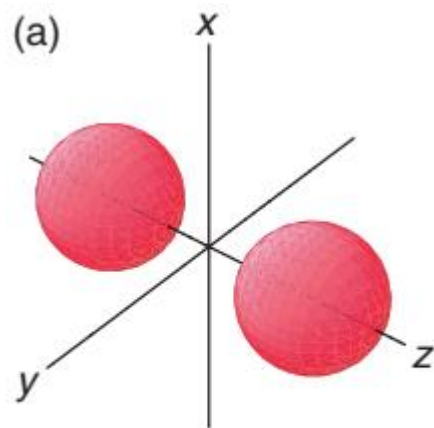
◆ 例如：两个氢1s原子轨道形成 H_2^+ 分子轨道！



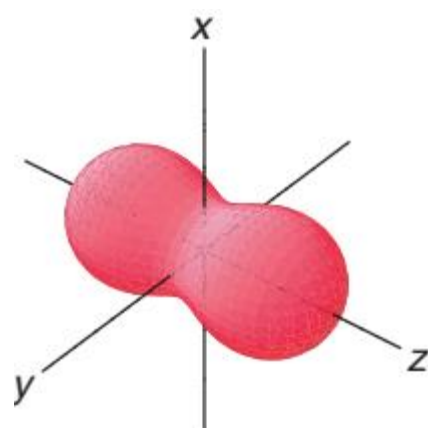
两个氢原子1s原子轨道相互靠近



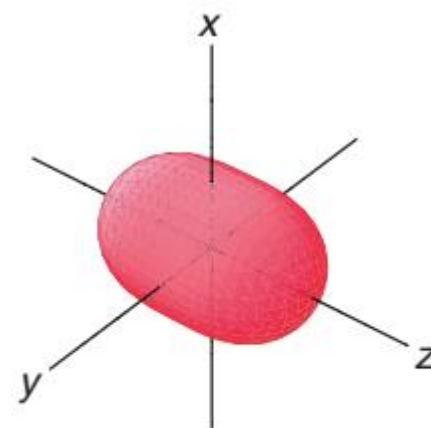
In-phase (constructive) overlap
同相重叠



$$R = 6a_0$$

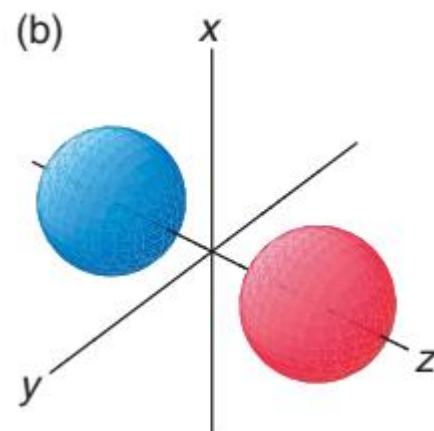


$$R = 4a_0$$

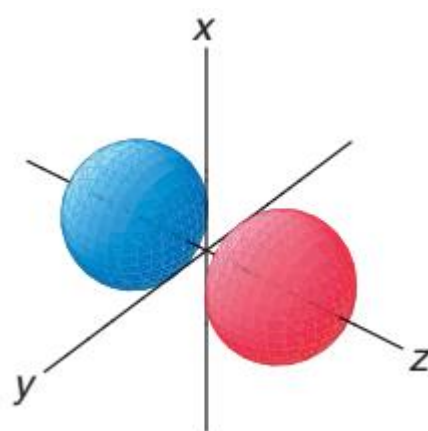


$$R = 2.5a_0$$

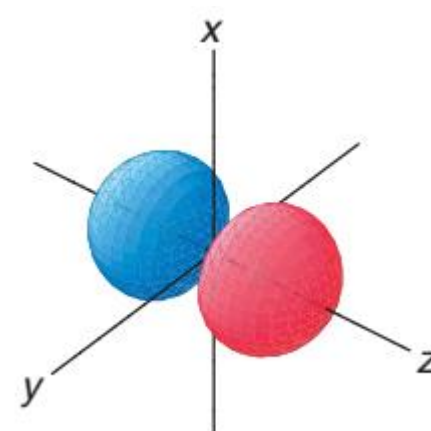
Out-of-phase (destructive) overlap
同相重叠



$$R = 6a_0$$



$$R = 4a_0$$

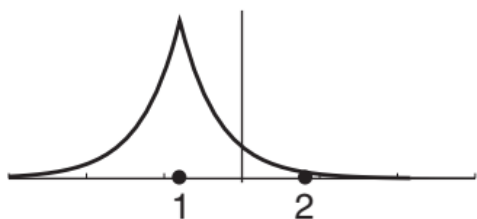


$$R = 2.5a_0$$

◆ 可用orbital viewer软件自行实验以上过程!

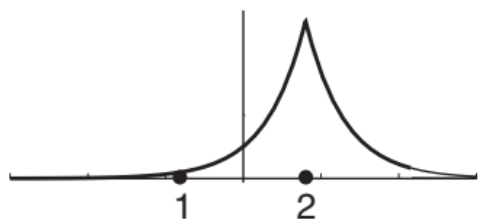


同相相加 (in-phase addition)



1s AO on atom 1

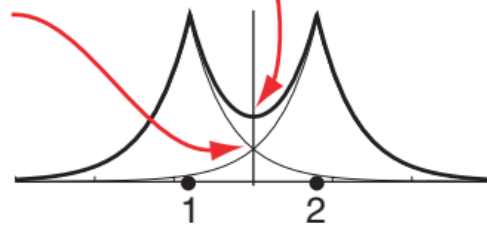
+



1s AO on atom 2



MO值大于
AO值

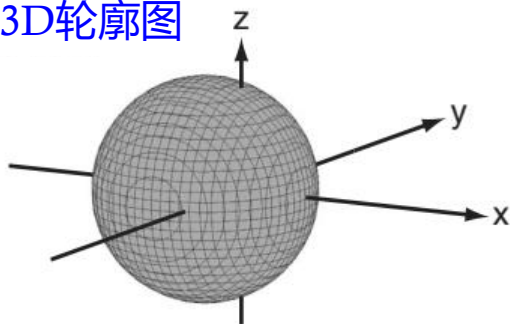


分子轨道

- 两原子核间：原子轨道同相重叠
- 回顾波函数物理意义
- 核间区域有更高的电子出现几率!

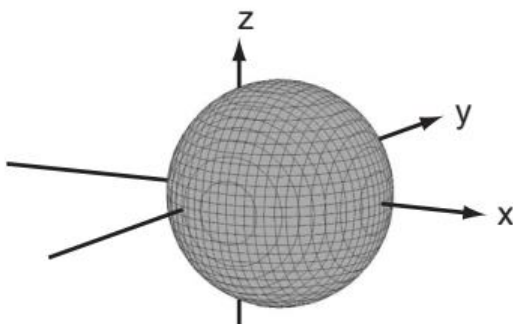
核间电荷密度增加!

3D轮廓图

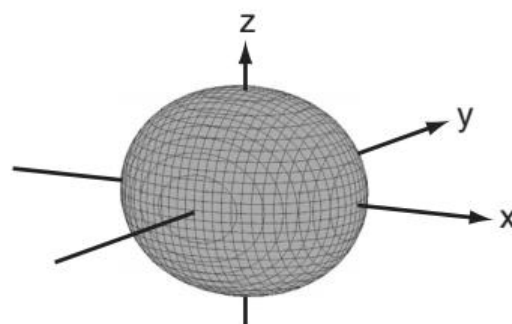


AO

+

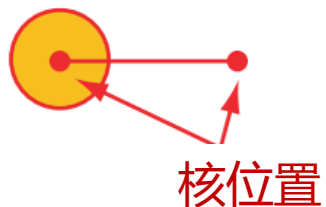


AO



MO1

速描 (相位: 黄+/白-) --更简洁直观!



核位置

+



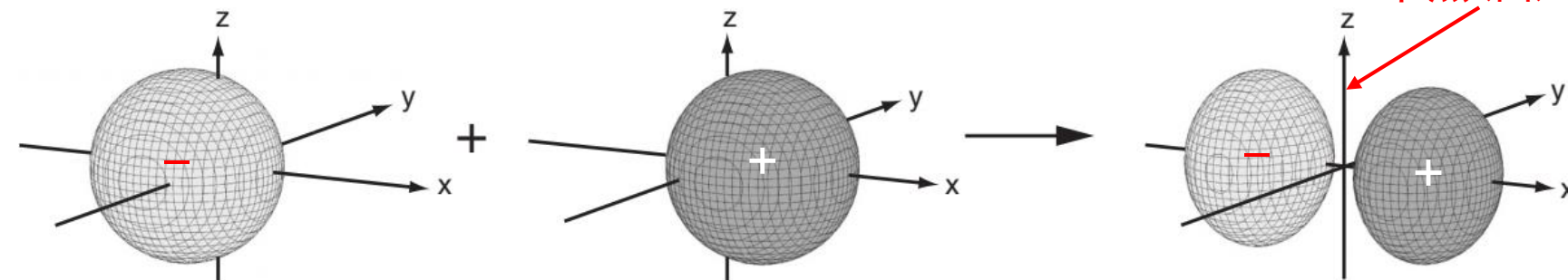
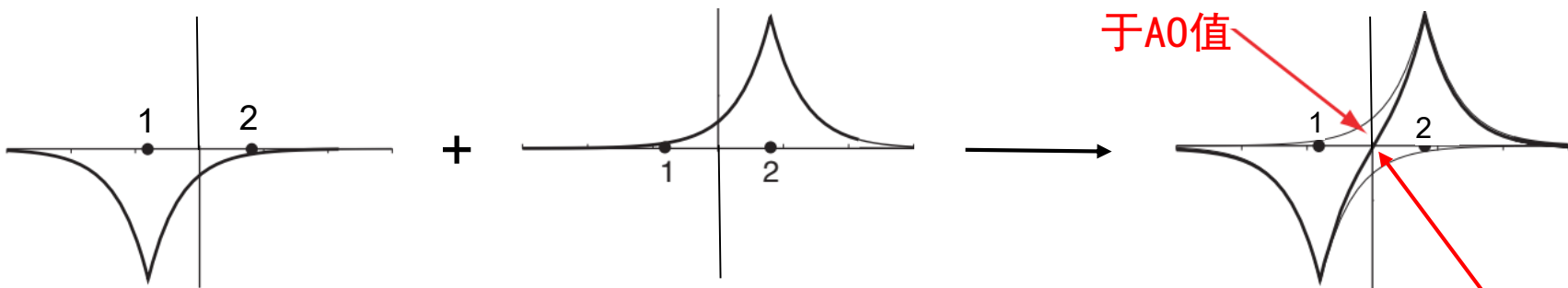
思考题：试把该分子轨道的组成用公式表示

$$MO1 = s_1 + s_2 \text{ or } N_+(s_1 + s_2)$$

归一化因子(当前不要求)



异相相加 (out-of-phase addition)



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

速描(相位：黄+/白-)



等同于一个波函数减去另一个同相位波函数

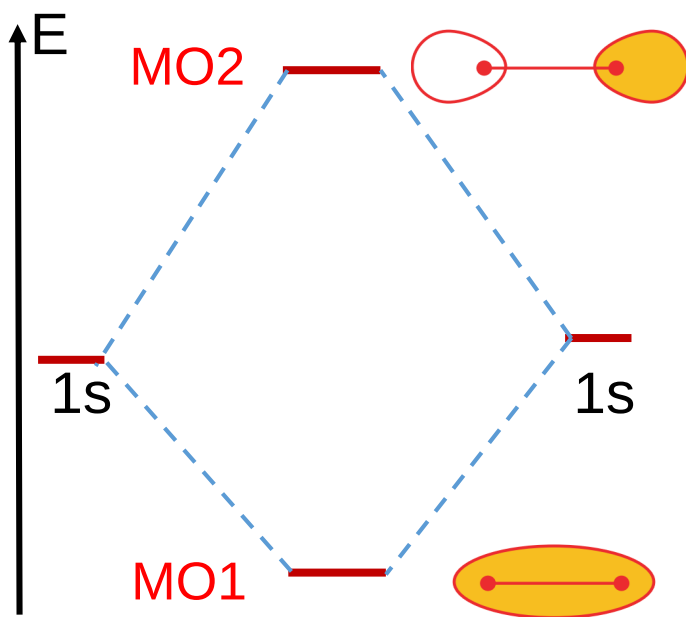


思考题：试把该分子轨道的组成用公式表示

$$MO2 = s_2 - s_1$$

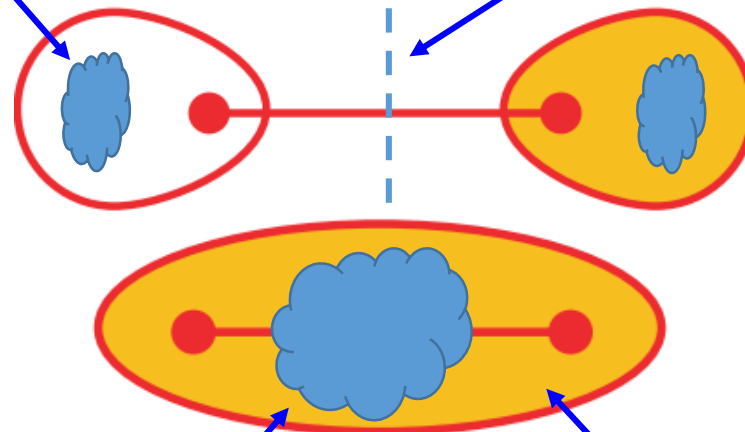


2.2.3 H_2^+ 分子轨道



非核间区域电荷密度增多对核
吸引导致两核分离!

存在核间节面,
电子动能升高!



核间电荷密度增多, 核-电子相
互作用增强, 势能降低!

电子运动范围增大
而动能降低!

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



几个要点:

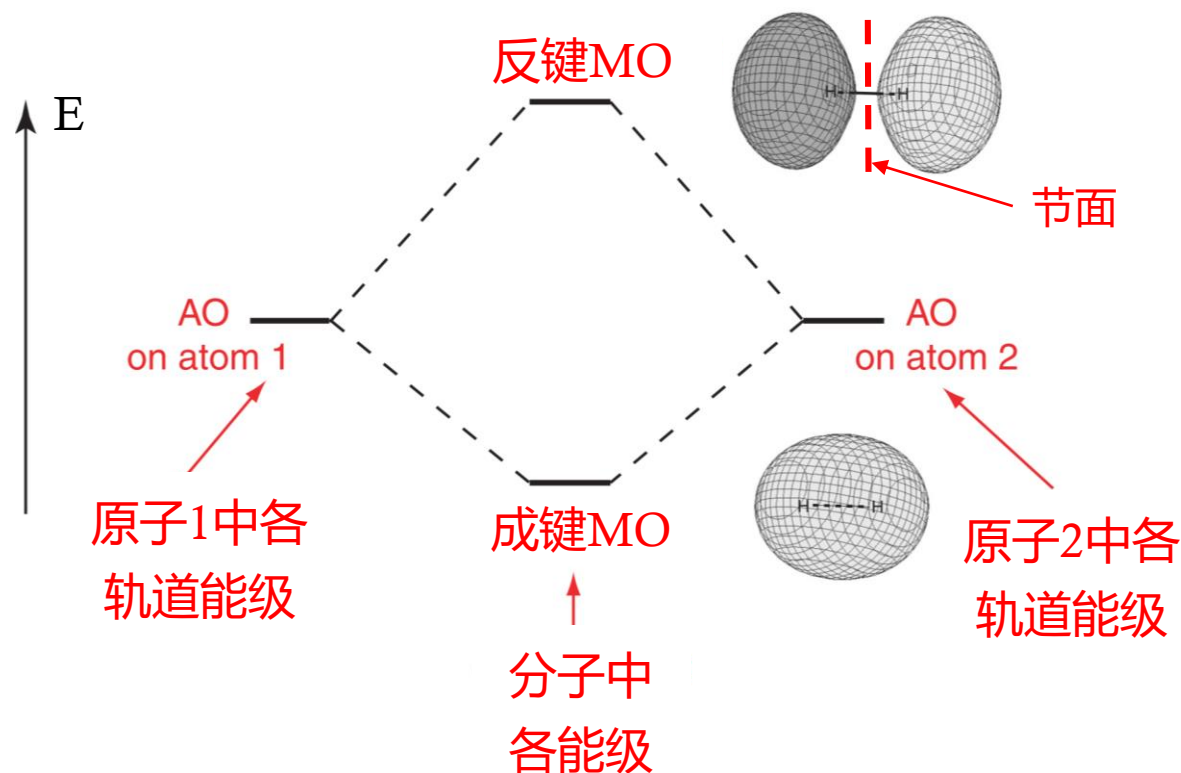
- 两个原子轨道结合形成两个分子轨道
(n 个原子轨道组合形成 n 个分子轨道)

轨道数守恒!

- 成键MO能量比AO低;
反键MO能量比AO高。
- 两个原子轨道形成的反键MO, 必有一个垂直键轴的节面!
- 分子轨道描述分子中电子运动。
- 每个分子轨道最多容纳两个自旋反向的电子。

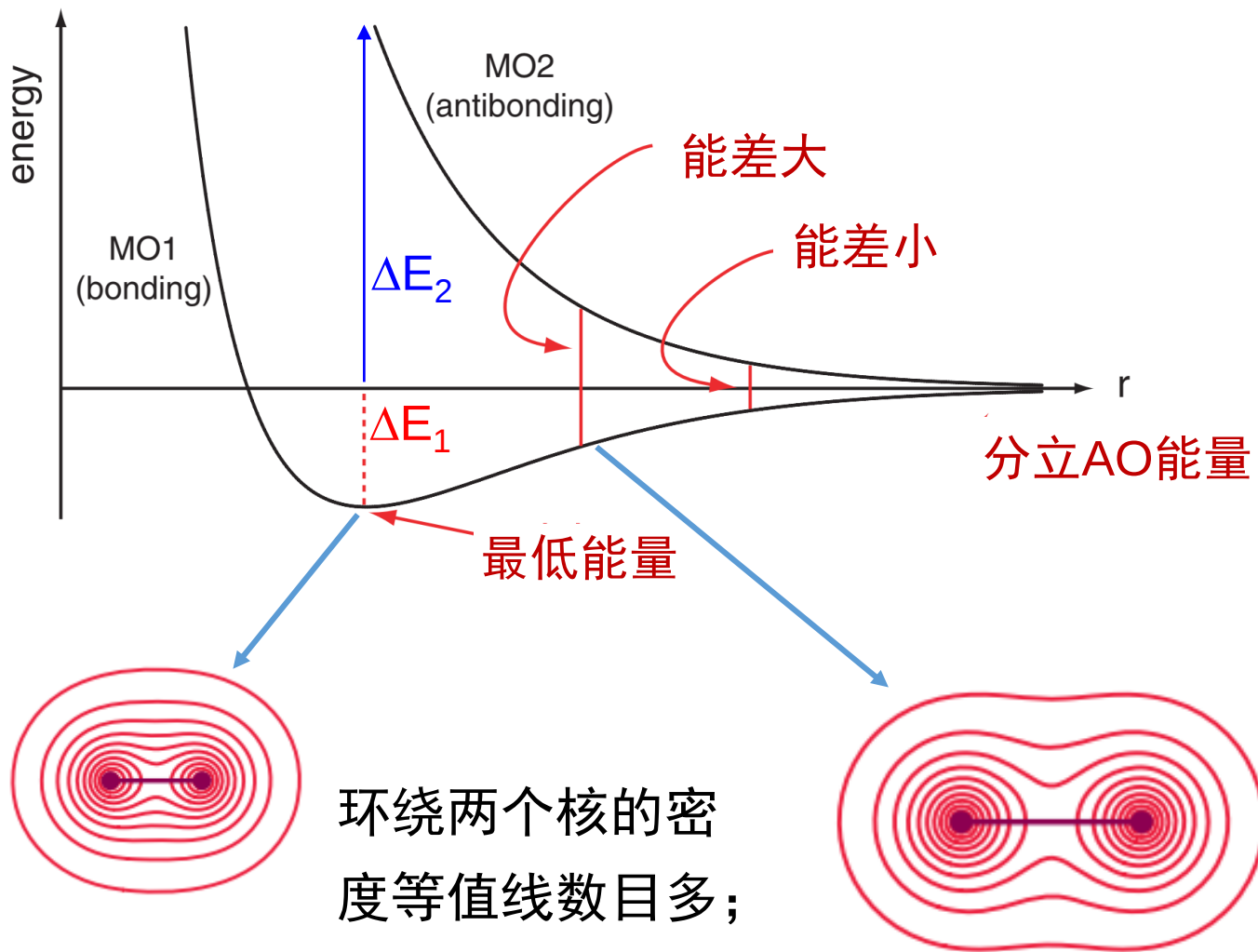


分子轨道图(示意图)





分子轨道能量随核间矩变化规律



➤ 成键轨道:

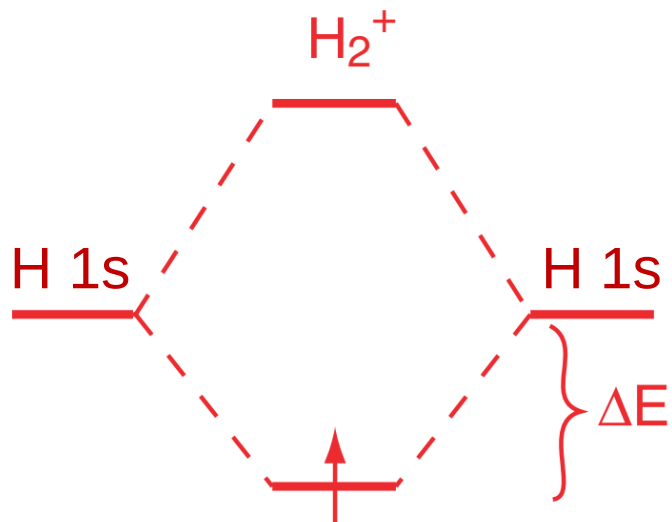
- 平衡距离下, 成键最强, **能量最低**;
- 核间距 $> r_e$, 原子轨道间重叠减弱, 成键作用逐渐减弱, **能量逐渐升高**;

➤ 反键轨道: ?

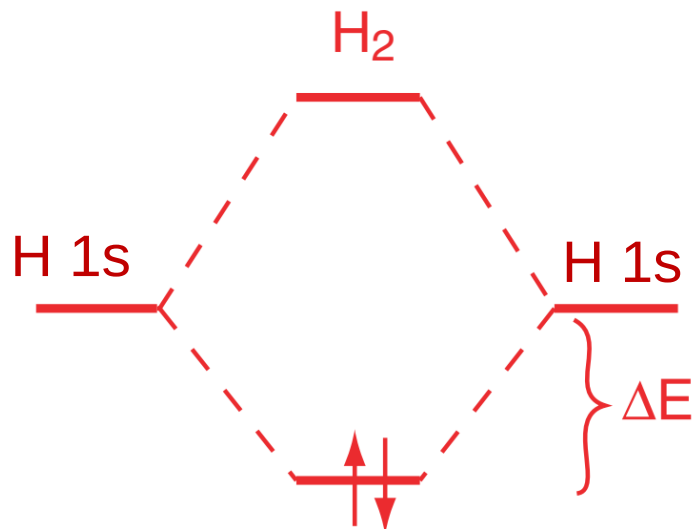
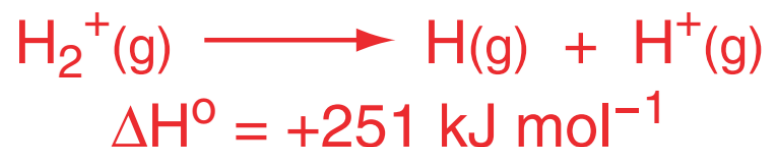
- 随核间距减少能量逐渐升高, 与成键轨道间的能差增大;
- **$\Delta E_2 > \Delta E_1$**



H_2 和 H_2^+ 的稳定性



H_2^+ 分解为H和 H^+ 需要消耗能量 ΔE !



H_2 分解为两个H 原子需要消耗能量 $\sim 2\Delta E$!

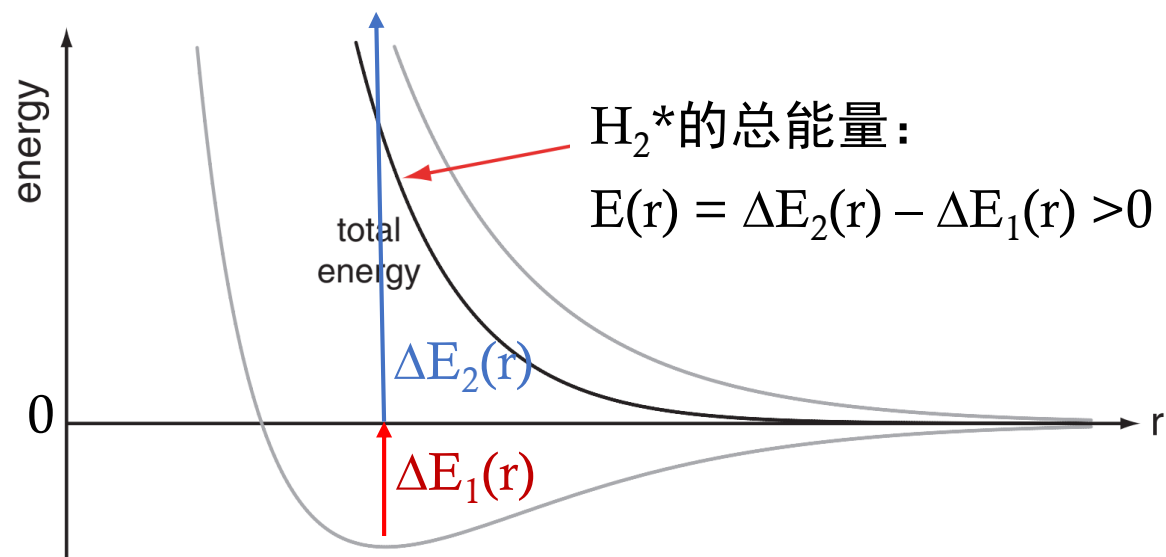
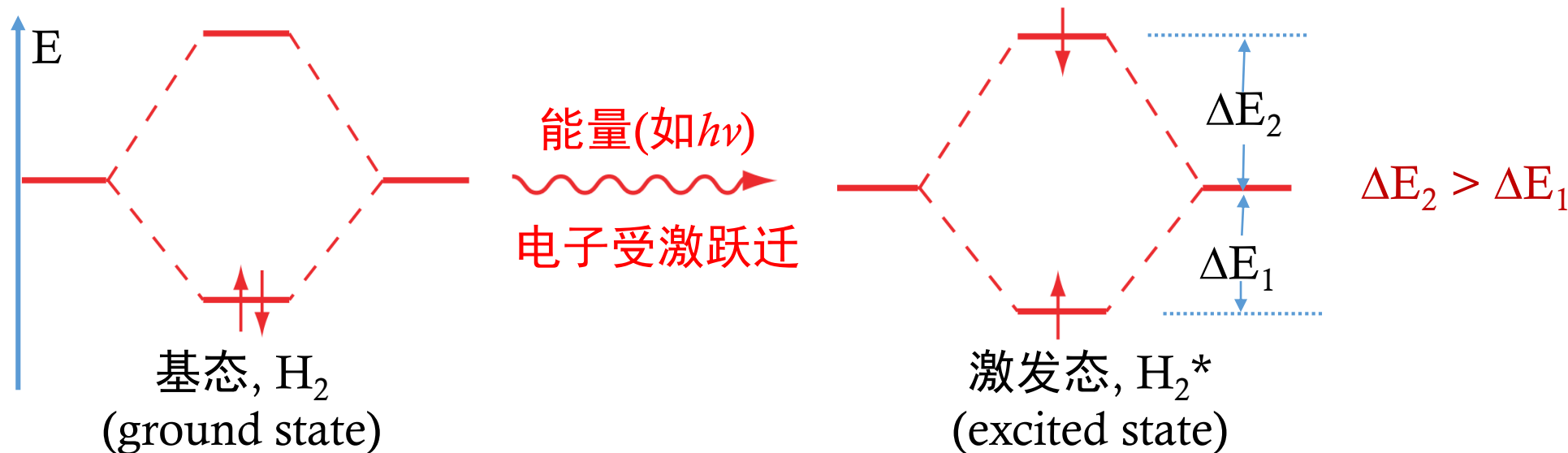


Q: 为何后一解离能明显低于前者的2倍?

关键结论: 成键轨道电子越多, 键越强, 越难发生解离!



H₂分子激发态



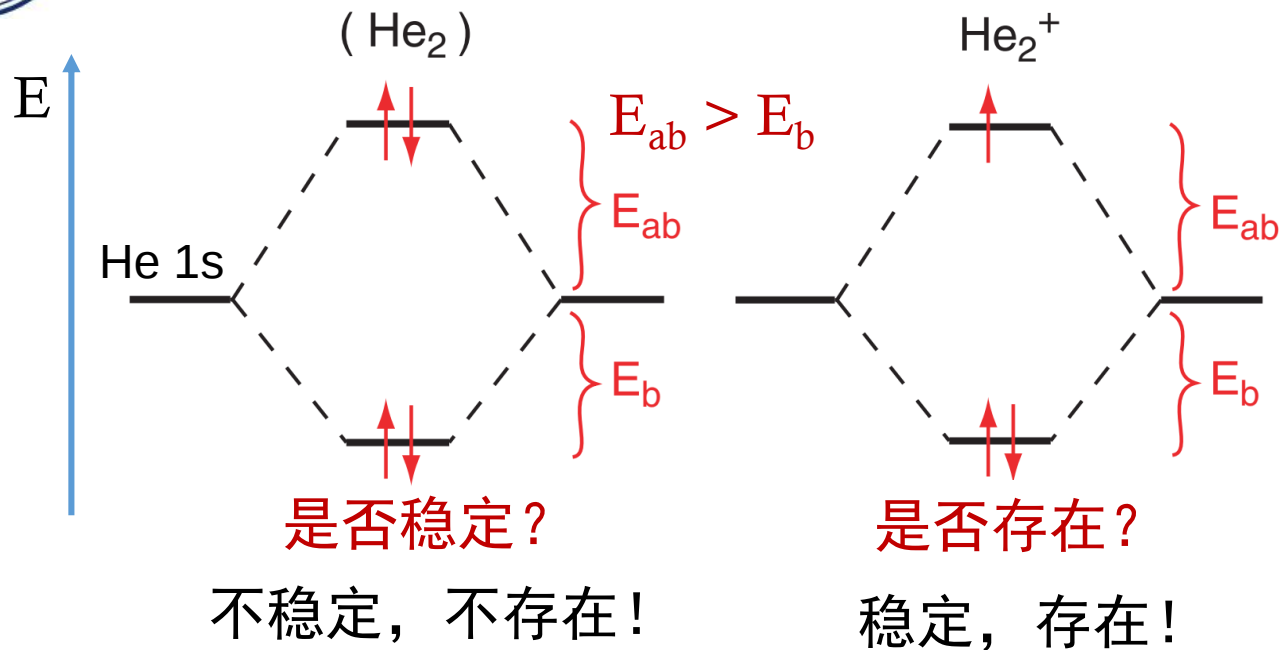
H₂^{*}的总能量:

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

→ H₂^{*} 相对于分立原子而言不稳定!
→ H₂^{*} 会自然分解为原子!



2.2.4 He_2 vs He_2^+



$$\Delta H^\circ = +290 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(吸热反应!)

■ 引入定性判断分子稳定性的简便概念:

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

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

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

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

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



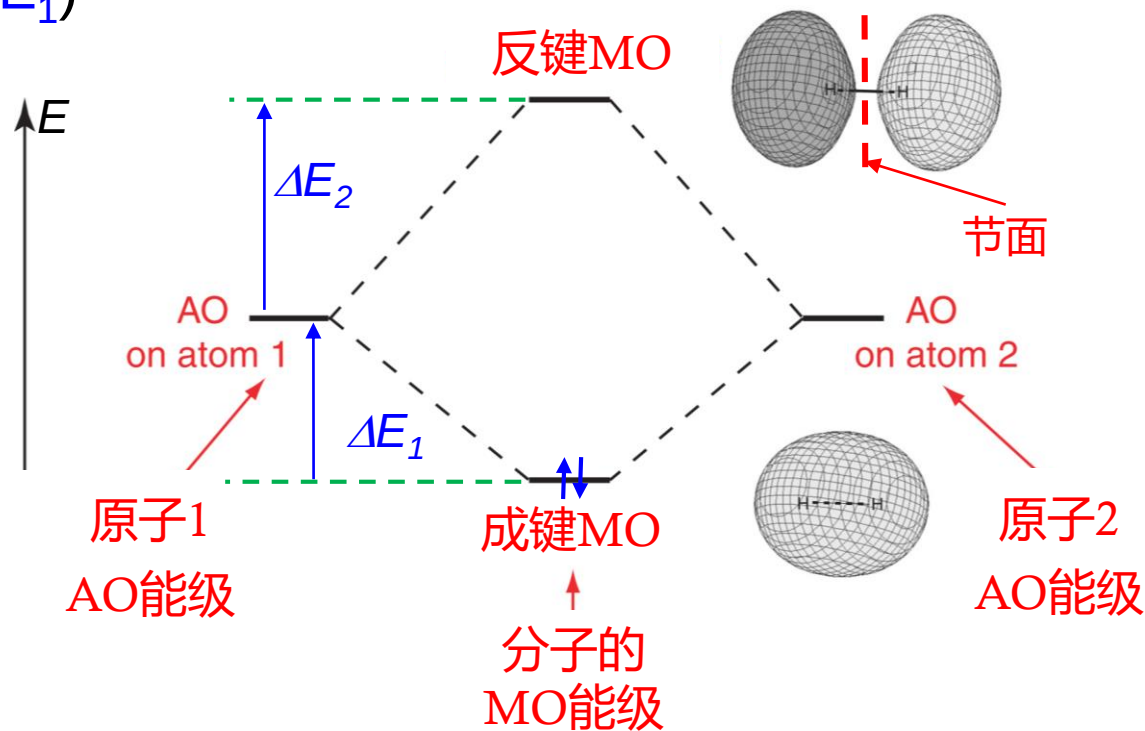
上次课要点:

- 以 H_2 为例，两个原子轨道结合形成两个分子轨道
 - 同相相加形成成键MO，其能量比AO低；
 - 反相相加形成反键MO，能量比AO高。 $(\Delta E_2 > \Delta E_1)$
 - 两个原子轨道形成的反键MO，必有一个垂直键轴的节面！
 - 每个分子轨道最多容纳两个自旋反向的电子！
 - H_2 激发态会发生解离！
 - 键级 = (成键电子数-反键电子数)/2
 > 0 ，稳定； ≤ 0 ，不稳定！

定性分子轨道理论—玩具模型 (Qualitative Molecular Orbital Theory -- Toy Models)



H_2 的分子轨道图 (示意图)



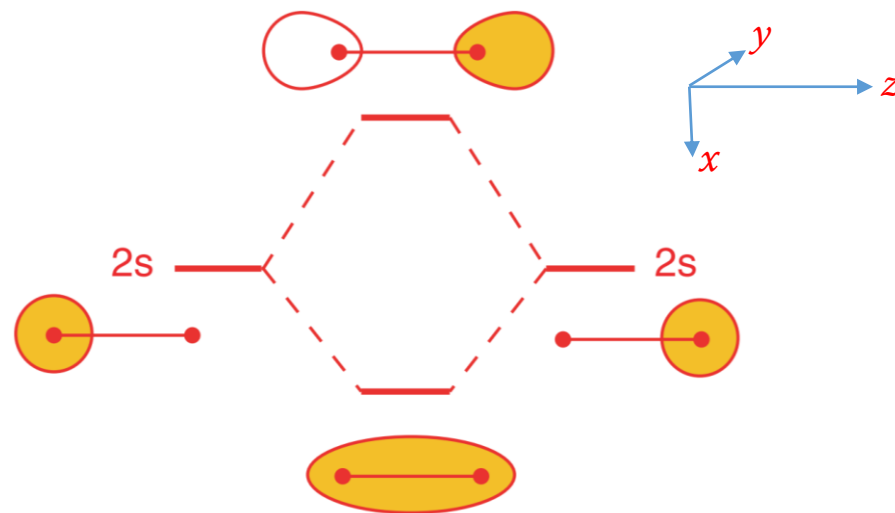
- 更多价层原子轨道：n个原子轨道组合形成n个分子轨道—轨道数守恒！



2.2.5 其它类型原子轨道组合

(第二周期元素原子价层AOs)

- 两个2s轨道组合：同相、反相加分别形成成键和反键分子轨道，与两个1sAOs的组合相似；
- 两个2p轨道结合：必须注意方向性 (一般设键轴为z轴)
 - * 单个原子中三个2p轨道(p_x 、 p_y 、 p_z)互相正交(垂直)！



a) 两个 $2p_z$ 轨道结合：

同相相加(相位：黄+/白-)



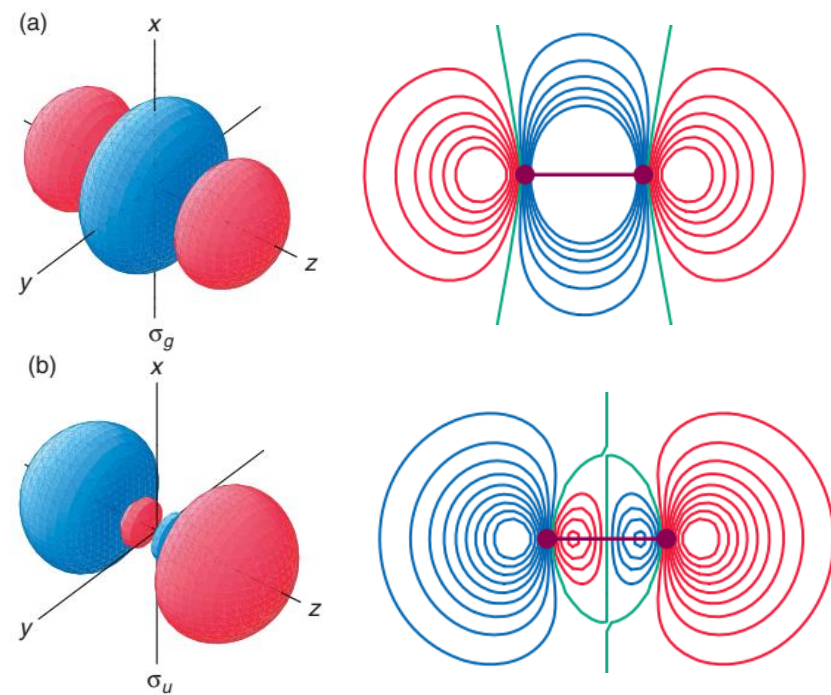
成键MO



反相相加



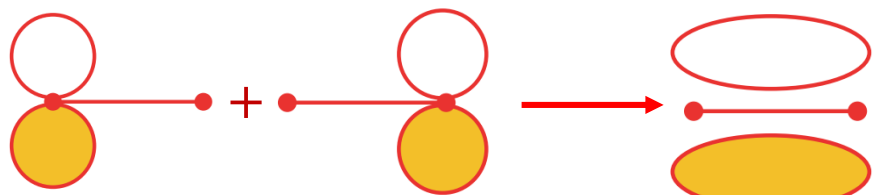
反键MO





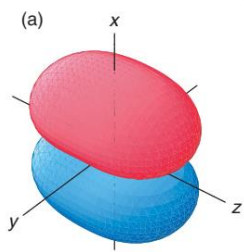
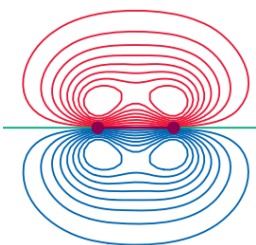
b) 两个 $2p_x$ 轨道结合:

同相相加 (相位: 黄+/白-)



成键MO

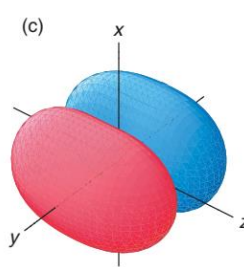
$(2p) \pi_u$



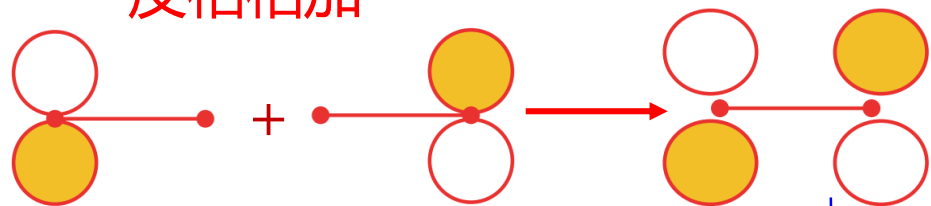
简并轨道!

c) 两个 $2p_y$ 轨道结合:

同相相加

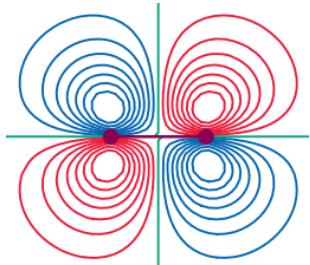
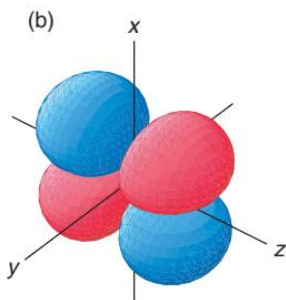


反相相加



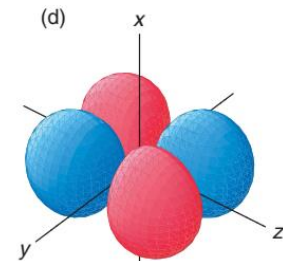
反键MO

$(2p) \pi_g^*$



简并轨道!

反相相加



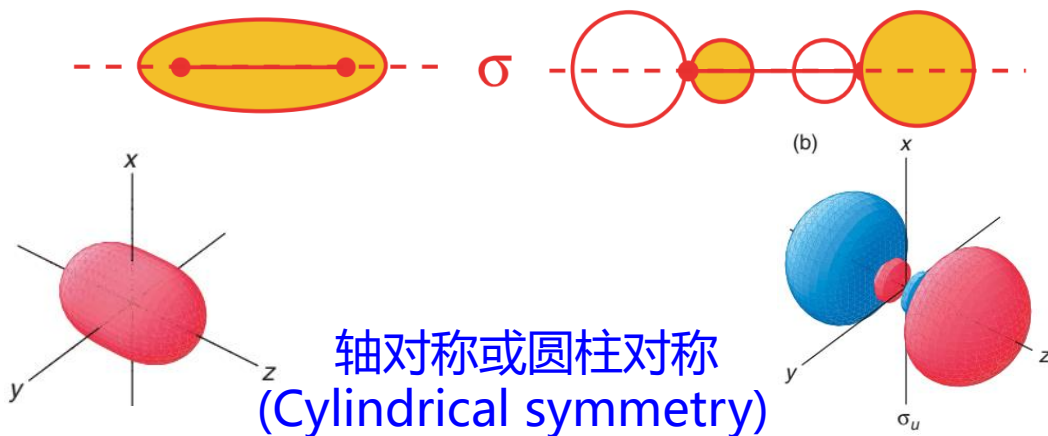
思考题: 请把图像转变为抽象公式!



2.2.6 分子轨道符号

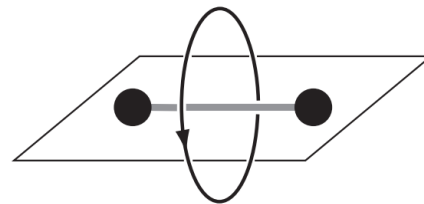
- 分子轨道符号与其波函数对称性对应!
- 第一个符号与波函数相对键轴的对称性有关

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



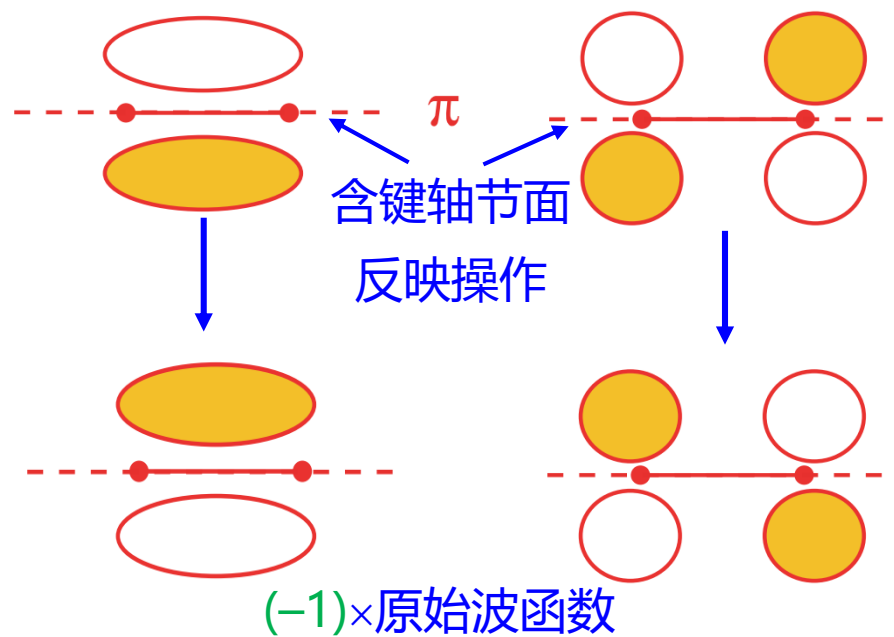
iii) 波函数有2、3个包含键轴的节面, 分别标记为 δ 、 ϕ ; (d、f轨道成键时能够产生!)

同核双原子分子



- 键轴—(无穷次)旋转轴
- 包含键轴的镜面 (?个)
- 反演中心

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

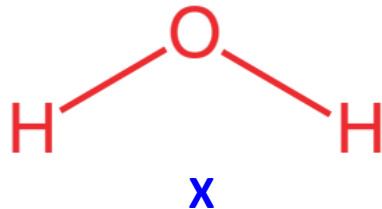
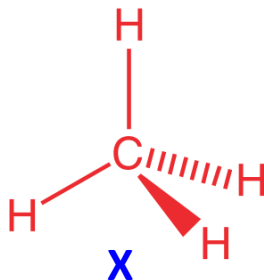
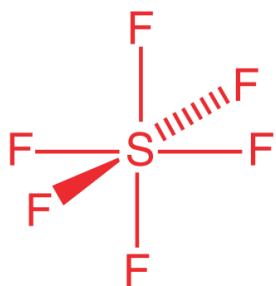




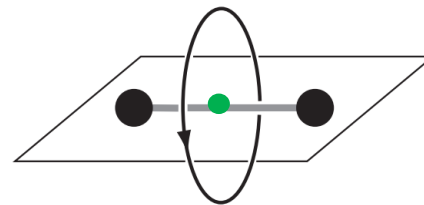
2.2.6 分子轨道符号

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

无对称中心的分子不得使用此类符号!

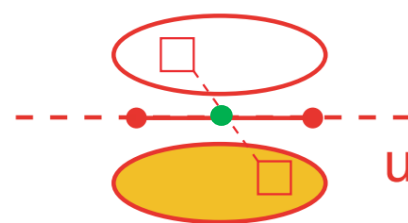


- 反键轨道可用*加以标识, 如 π_g^* , σ_u^* 等
- 若需体现组分AO类型, 可在前面缀上原子轨道符号, 如 $(2p)\sigma_g$; (一般不太建议加AO符号!)
- 用一般性标记, 依能量由低到高用数字依序标记同一对称性MO, 例如: $1\sigma_g, 2\sigma_g, \dots$

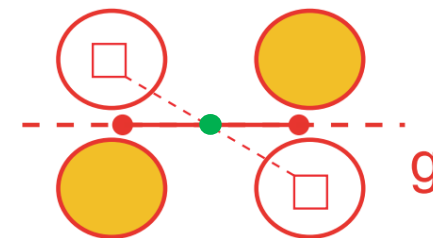


同核双原子分子

- 键轴—(无穷次)旋转轴
- 包含键轴的对称面
- 对称(反演)中心



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

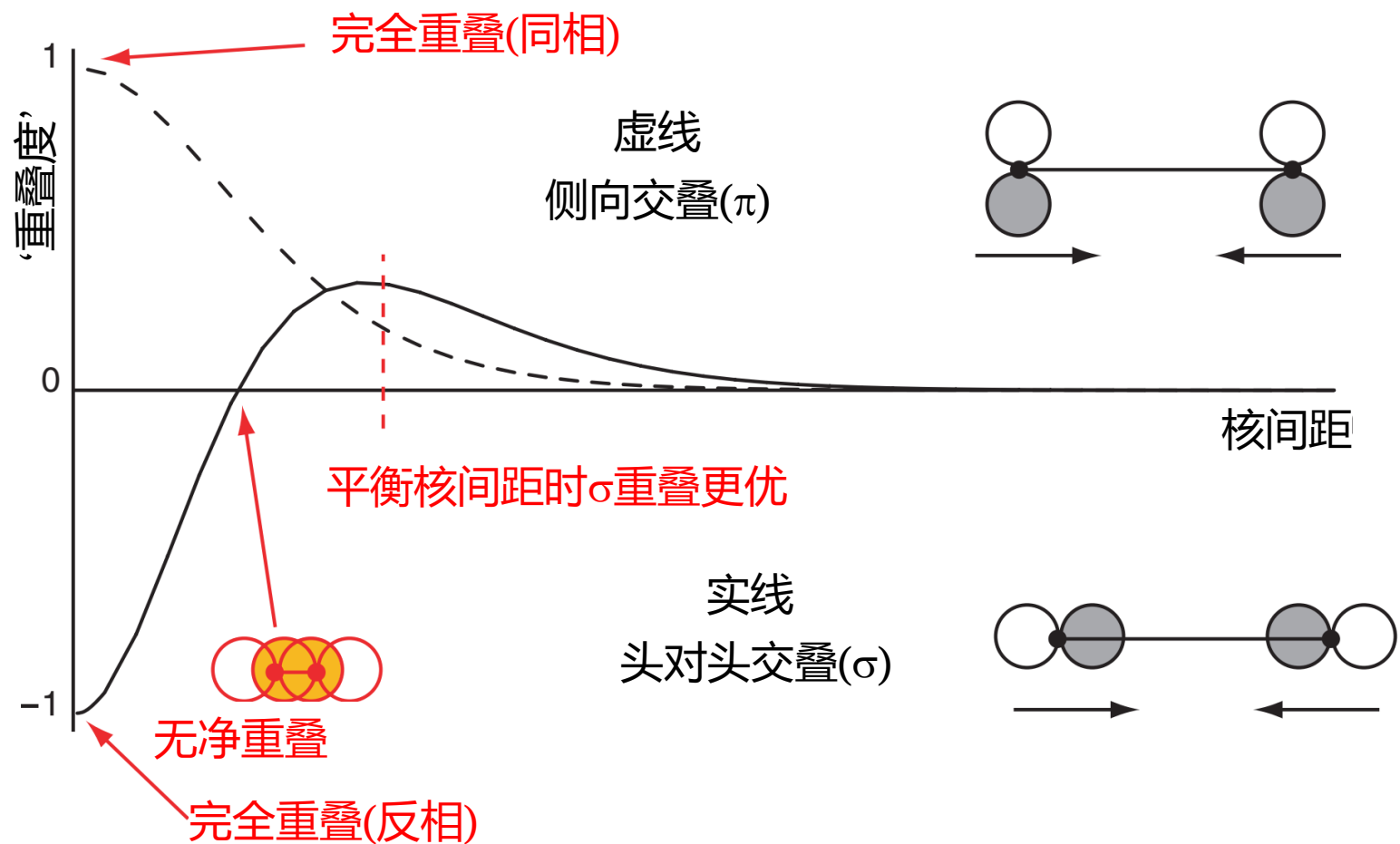


$$\hat{i}\psi_{\pi_g} = (+1)\psi_{\pi_g}$$



2.2.7 p轨道不同成键方式的交叠差异

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



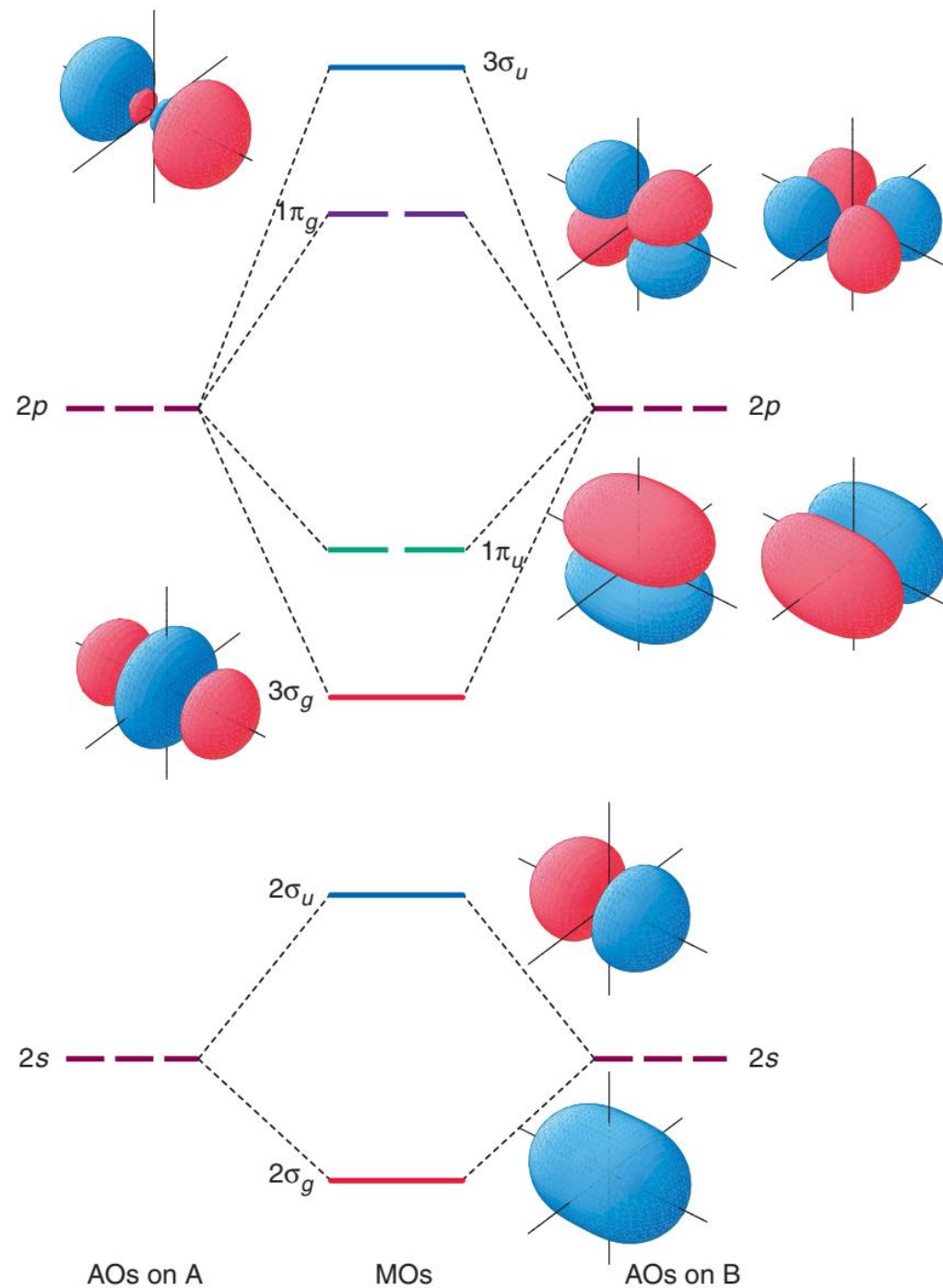
- 重叠越有效，成键越强，成键分子轨道越稳定，能量越低；相应的反键分子轨道能量就越高。
- 由此形成分子轨道的能量由低到高的顺序为：

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



第二周期元素同核双原子分子理想化的分子轨道能级相关图

- 2s-2p能差大时适用!





2.2.8 O₂分子轨道能级图

- 平衡键长下O原子内层1s轨道极为收缩，不参与成键；
- 仅考虑价层AOs间相互作用。

- 价层原子轨道总数：？

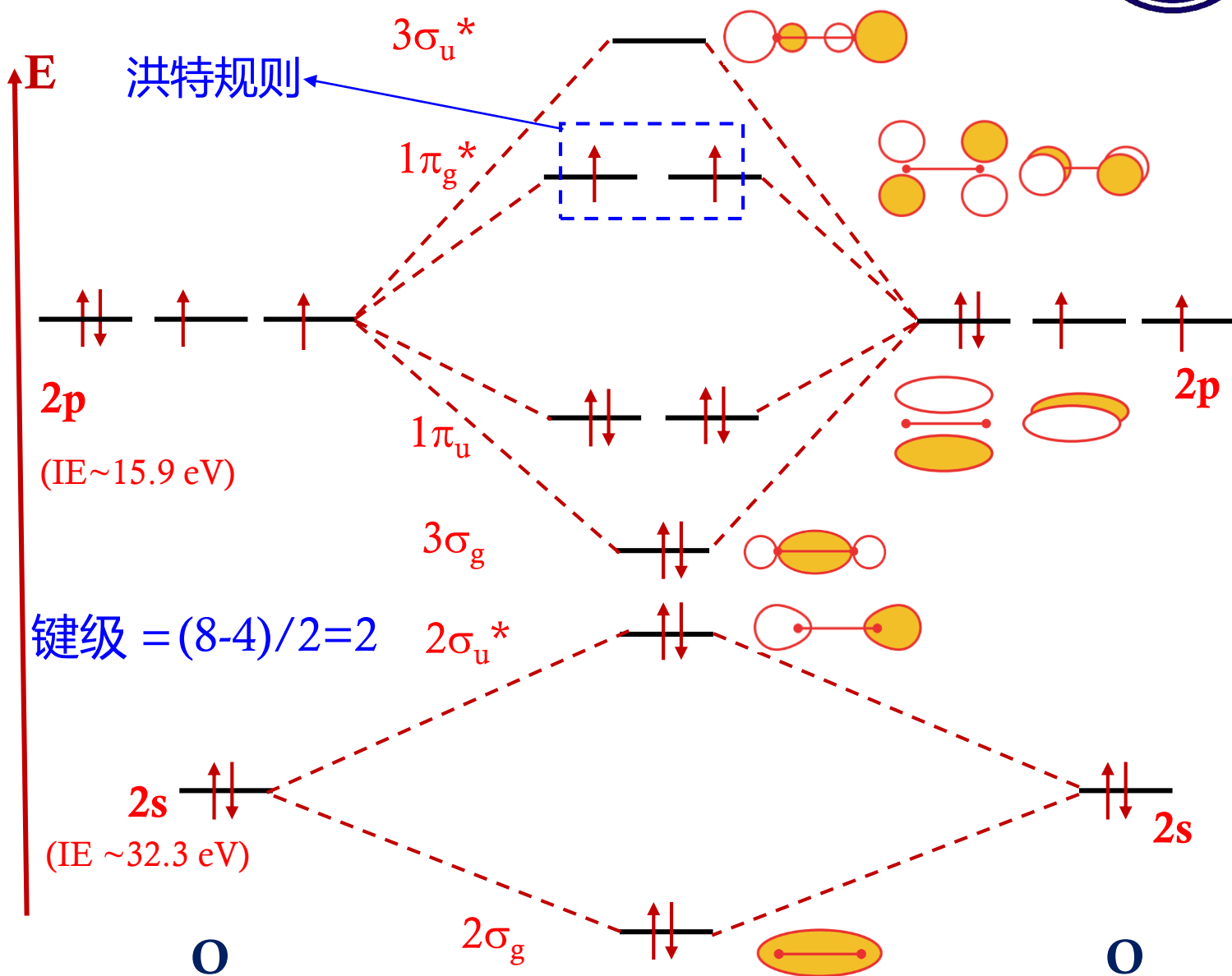
$$N(\text{VAO}) = 4 + 4$$

- 价层分子轨道总数：？ $N(\text{VMO})=8$

- 总价层电子数：？ $N(\text{VE}) = 6+6$

- 2s、2p能差大，可不考虑两原子2s和2p交叉相互作用。

- 有未成对电子，顺磁性！
(paramagnetic) – ESR活性！



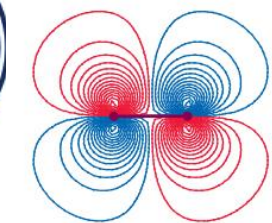


检验 O_2 顺磁性的简单实验

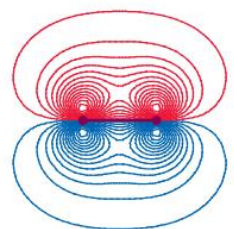


- 液氧被磁铁吸引!

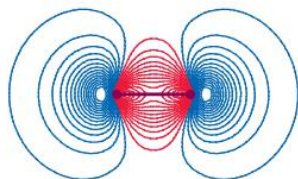
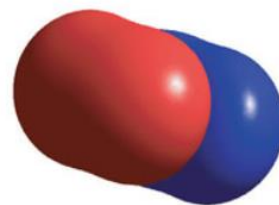
https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=Lt4P6ctf06Q



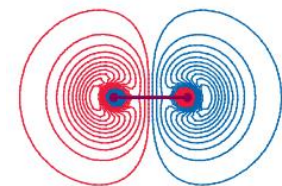
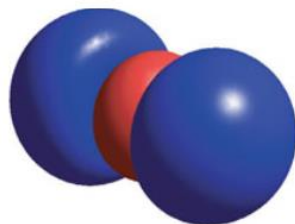
$1\pi_g$



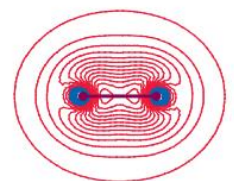
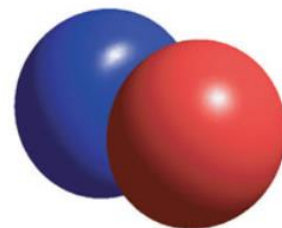
$1\pi_u$



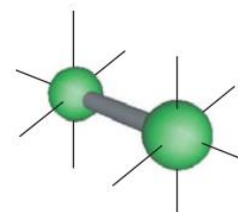
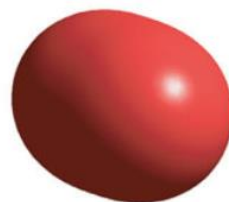
$3\sigma_g$



$2\sigma_u$



$2\sigma_g$



$1\pi_g$

精细结构对应于正
离子振动激发态!

$1\pi_u$

$3\sigma_g$

$2\sigma_u$

E(eV)

PES of O₂ (21.2 eV UV)



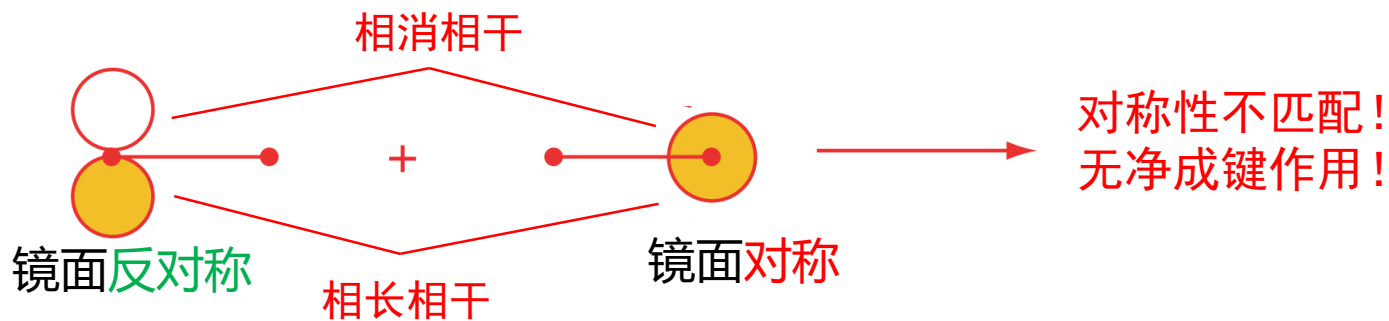
2.3 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

1) 对称性匹配



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: 试画出其反键MO?



两AOs相对于包含键轴镜面的反映操作对称性正好相反!

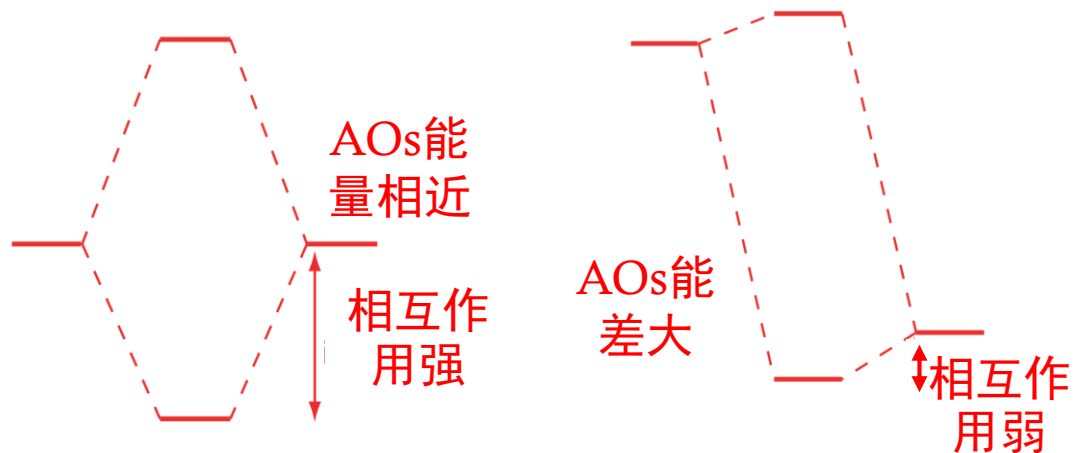


两AOs相对于包含键轴的同一个镜面的反映操作对称性不匹配!



2.3 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

2) 能量相近

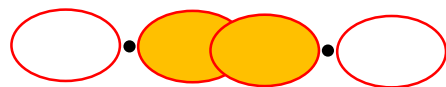


C $2p_z$ 与C $2p_z$

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

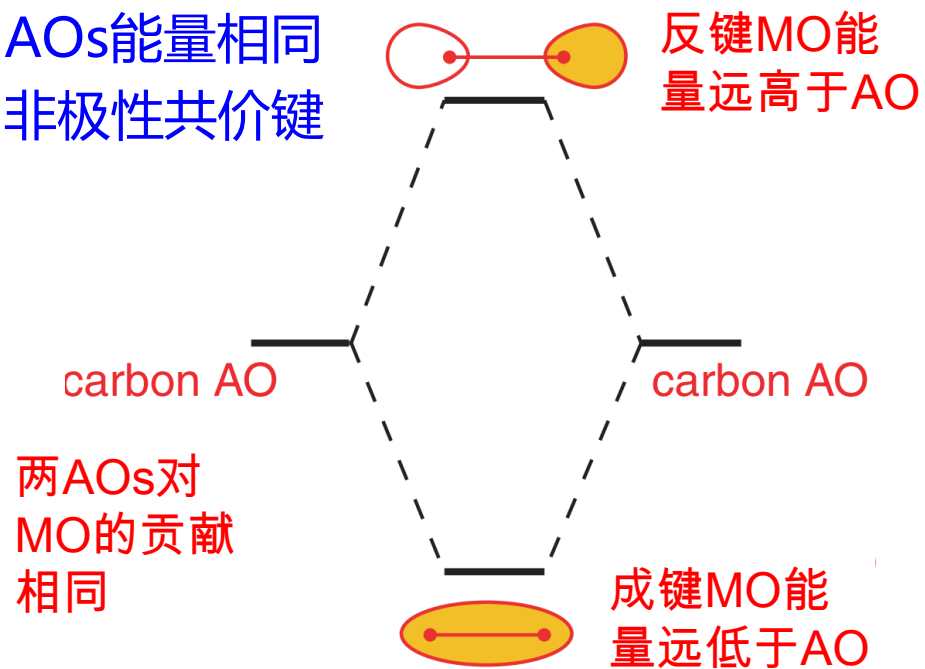
HI: 299 kJ/mol



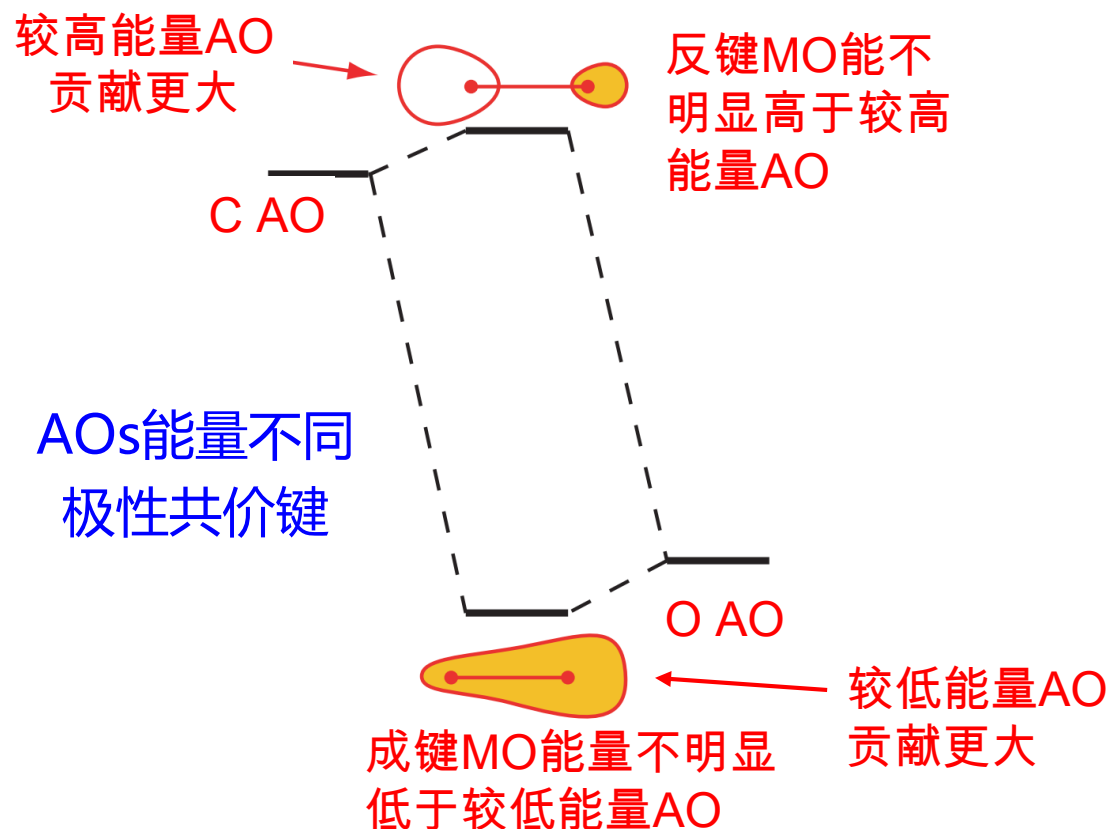
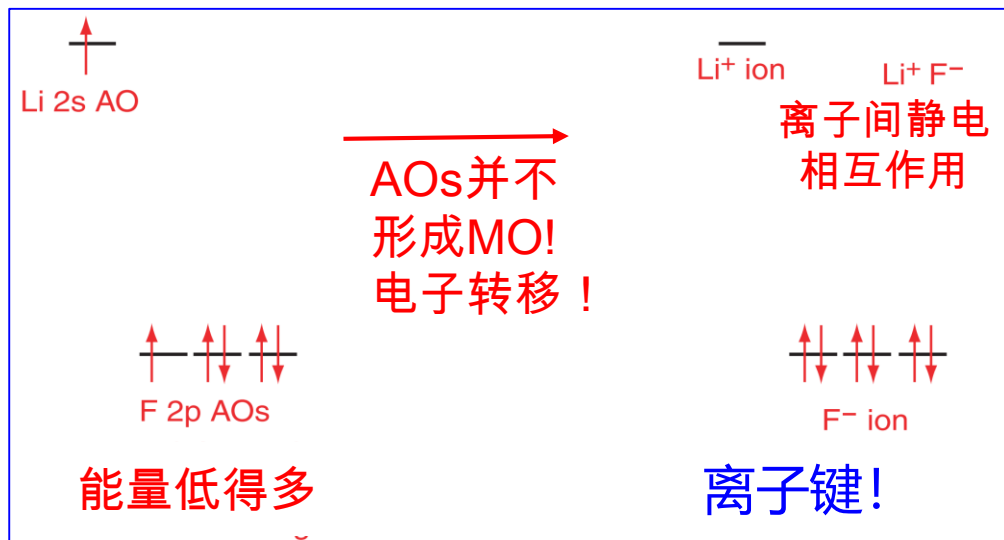
2.4 异核双原子分子

- 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



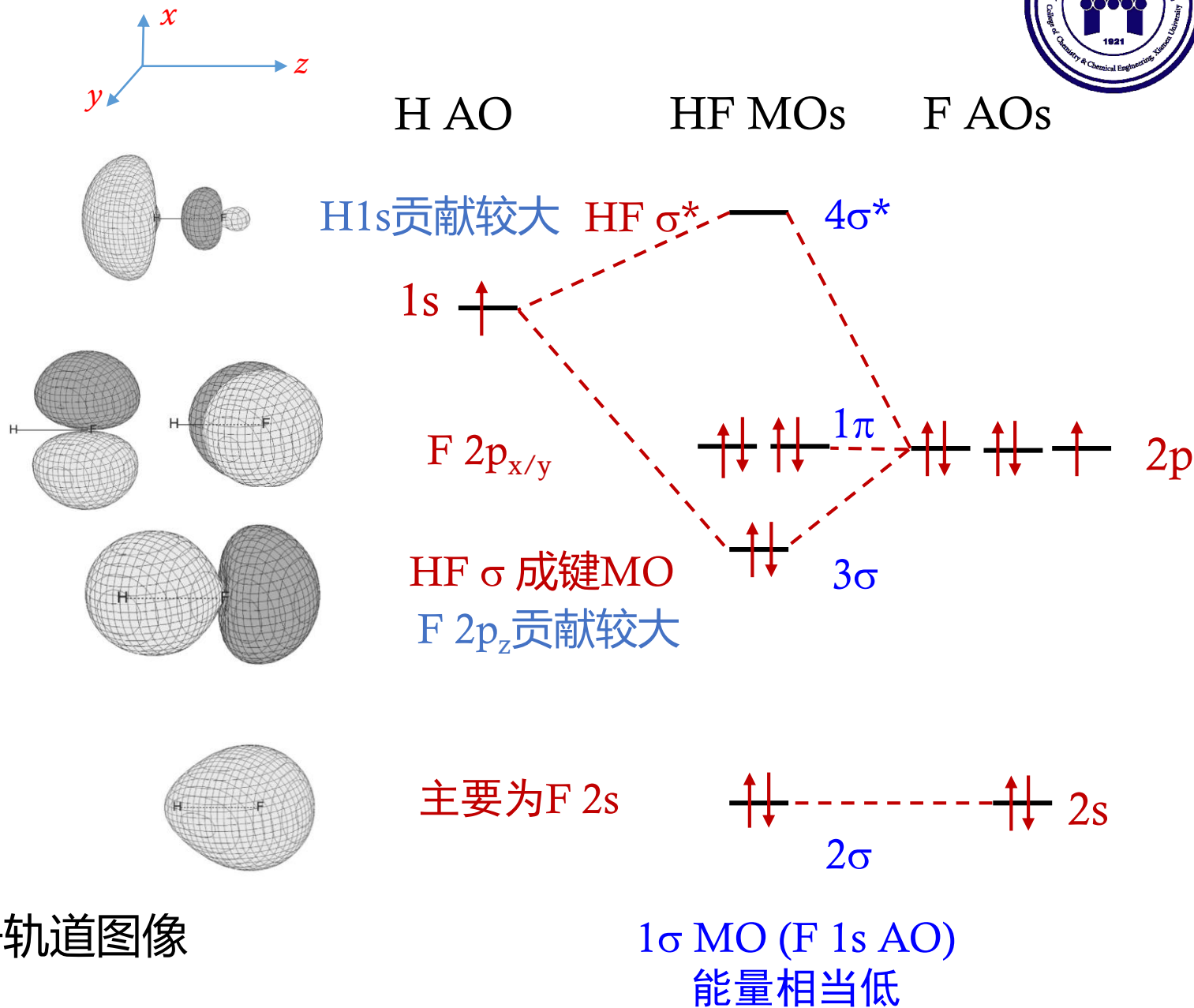
两个原子同等贡献形成分子轨道—非极性共价键，
成键电子为两个原子共享！





2.4.1 HF分子轨道图

- H: 1s (IE~13.6 eV);
- F: 2s(~46.4 eV), 2p(18.6 eV);
- F 1s不参与成键;
- 键轴为z轴; N(VE)= ?
- 轨道占据情况?
- 键级(B.O.) = ?
- HF的 σ MO 电子密度主要在F 2p_z
- HF键极性: (+)H-F(-)
- 标记分子轨道
- OH⁻ --与HF等电子, 有相似分子轨道图像





2.4.2 极性键&偶极矩

- HF极性共价键, $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$
- 电荷分离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);
 $\rightarrow \delta = 0.41$

Molecule	$\mu \text{ (D)}$
----------	-------------------

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
-----	-------



2.5 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

➤ sp混杂---同核双原子分子

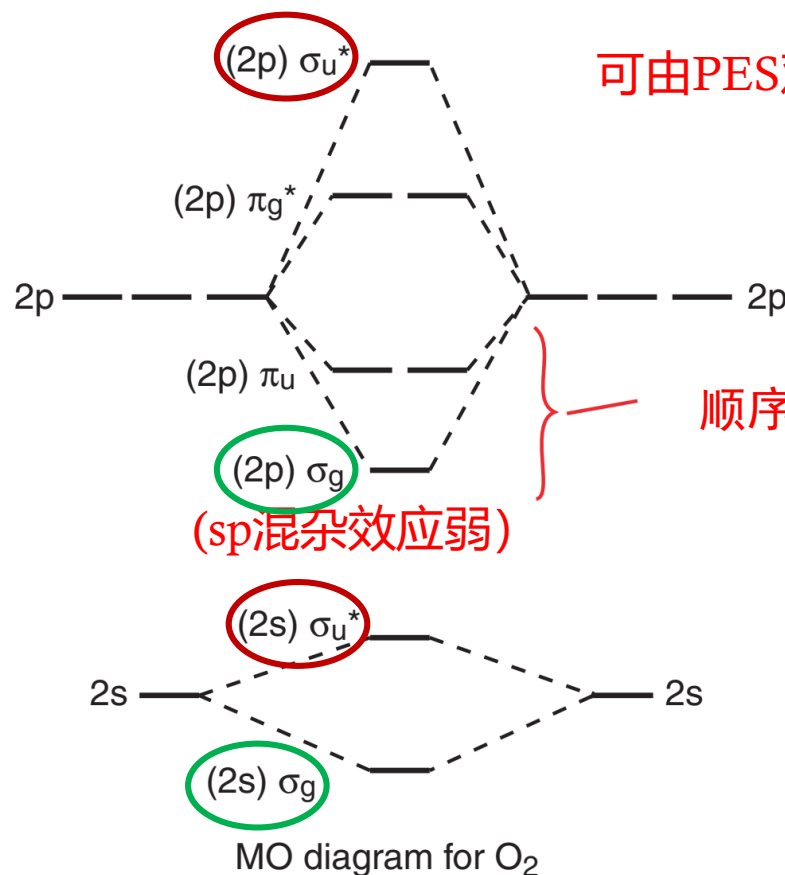
B、C、N等原子的2s、2p轨道能隙较小，因而一个原子的2s可以和另一原子2p轨道有较强相互作用！

2s, 2p轨道同时参与形成 σ 键
MO—sp混杂！

如何考虑这类sp混杂？

分步法！

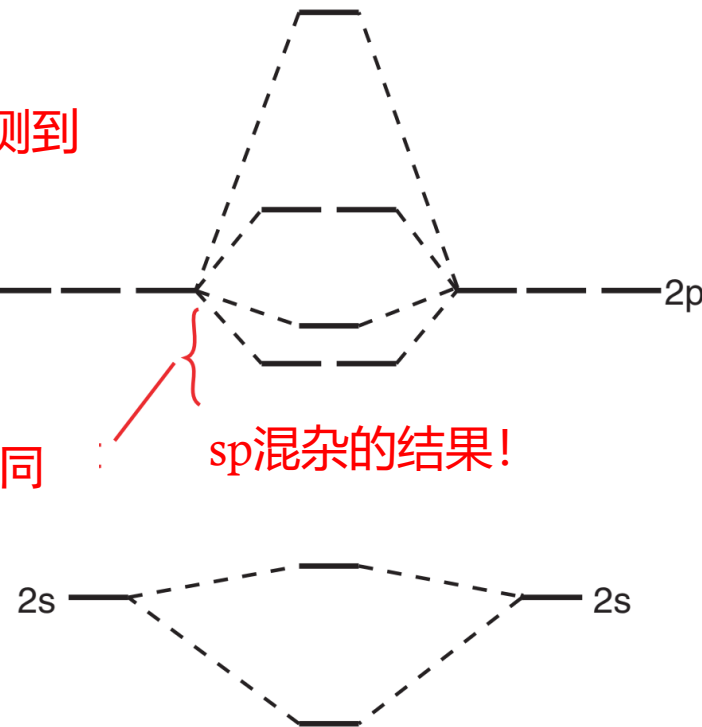
Energy ↑



可由PES观测到

顺序不同

sp混杂的结果！



同种原子轨道组合

一级近似MO

相同对称性
 σ MOs组合

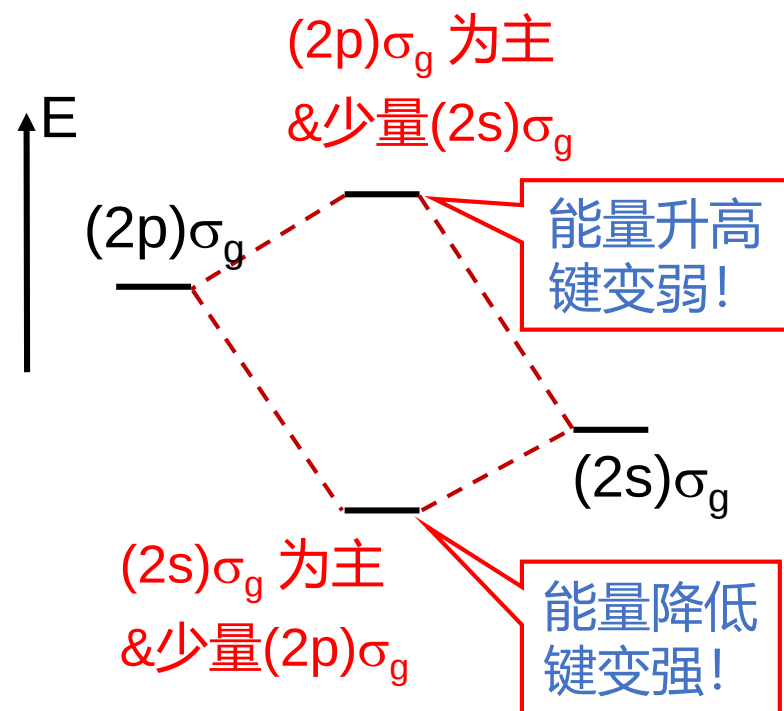
更准确的MOs



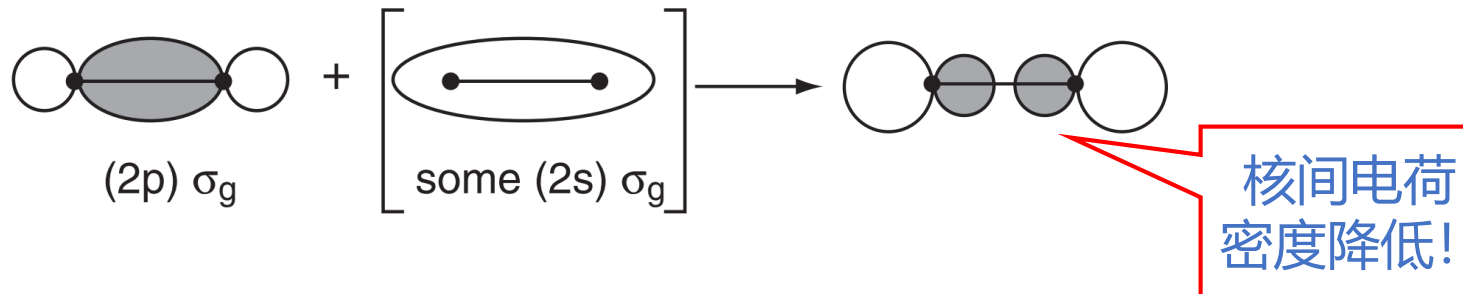
2.5 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

➤ 如何考虑sp混杂?

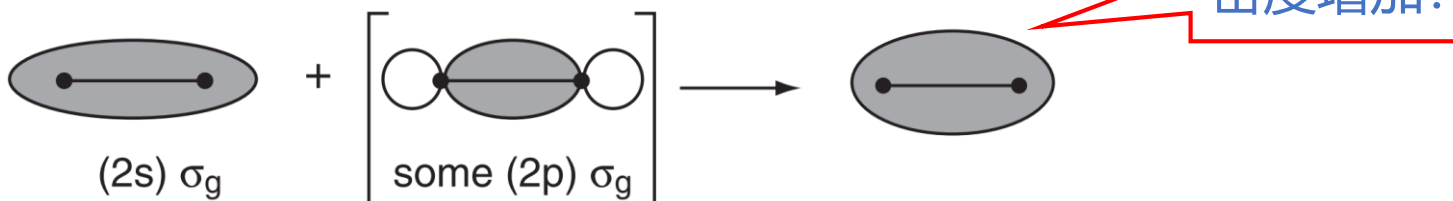
- 将一级近似下**对称性相同、能量相近**的 $(2s)\sigma_g$ 和 $(2p)\sigma_g$ MOs组合; 类似地, 将 $(2s)\sigma_u^*$ 和 $(2p)\sigma_u^*$ MOs组合!
- 一级近似下MO能量越近, 相互作用越强, sp混合后形成的新分子轨道能级分裂程度越大!



异相混合(Out-of-phase mixing)



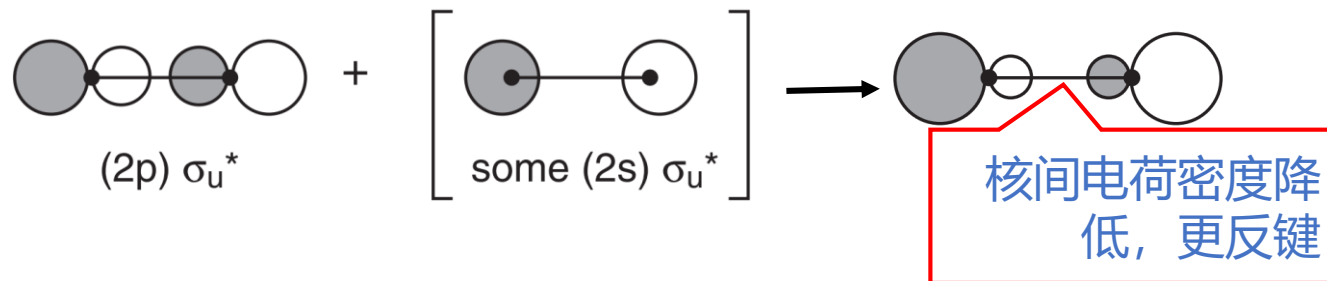
同相混合(In-phase mixing)



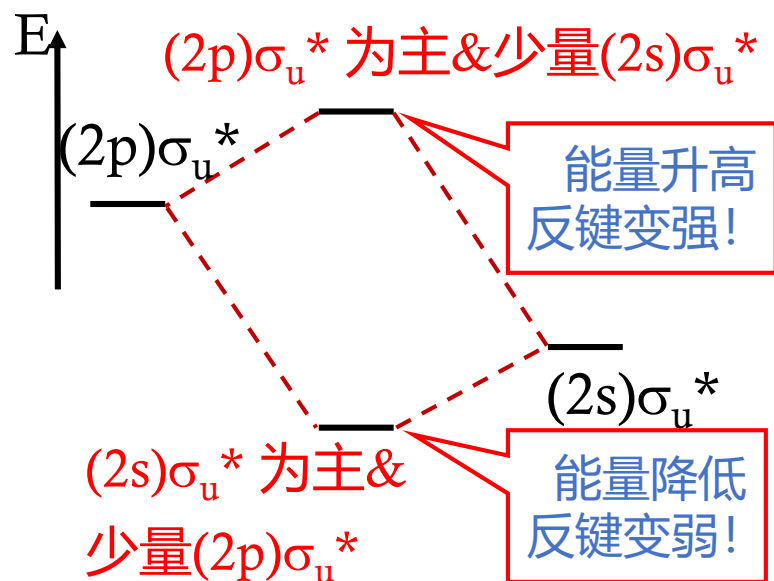
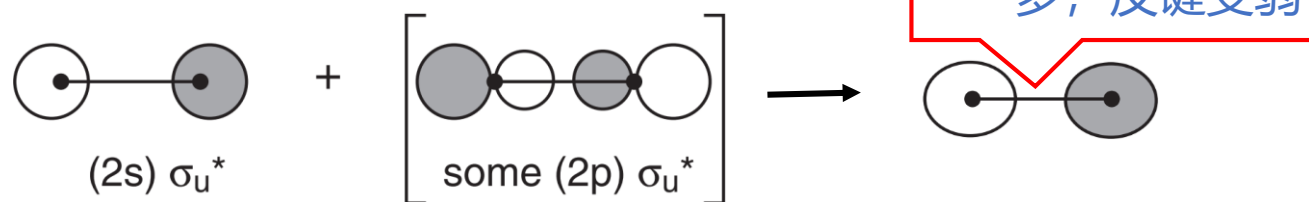


- $(2s)\sigma_u^*$ 和 $(2p)\sigma_u^*$ 分子轨道的混合亦相似

异相混合(out-of-phase mixing)



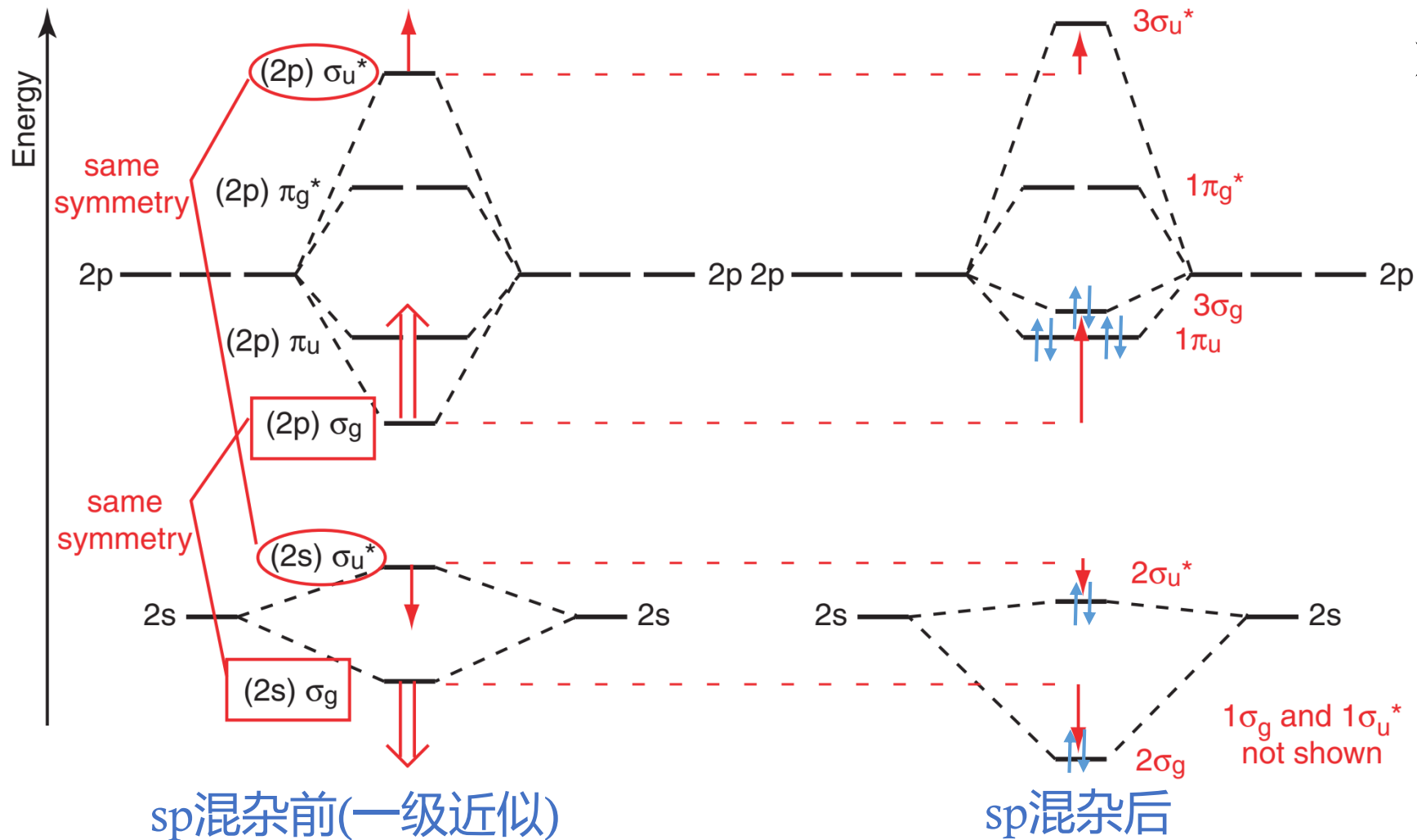
同相混合(in-phase mixing)





2.5 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

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

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混杂后分子轨道不宜标记原子轨道!

➤ N_2 : $N(VE) = 10$

- HOMO $\sim 3\sigma_g$

- B.O. = $(8-2) = 3$

- VB: $\text{:}\text{N}\equiv\text{N}\text{:}$

➤ sp混杂较为显著:

X_2 ($X = \text{Li, Be, B, C, N}$)



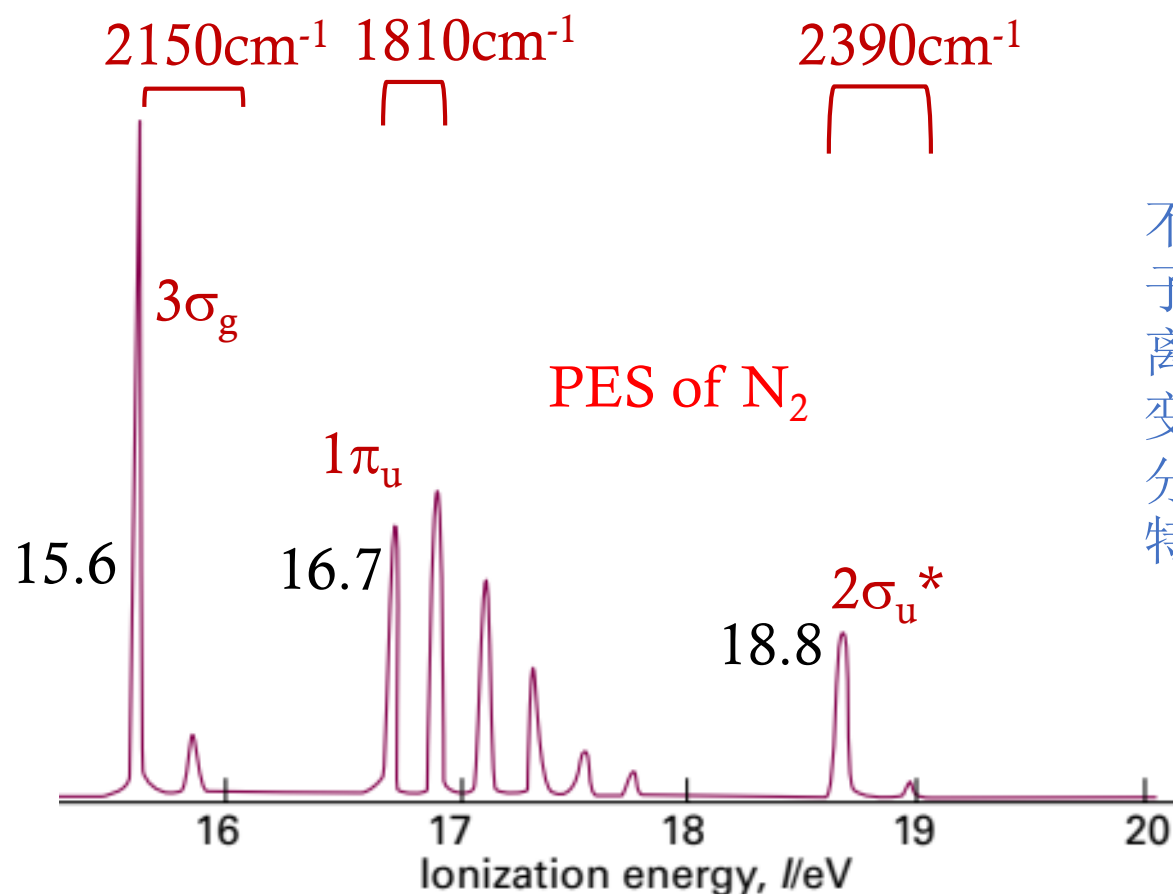
PES of N₂



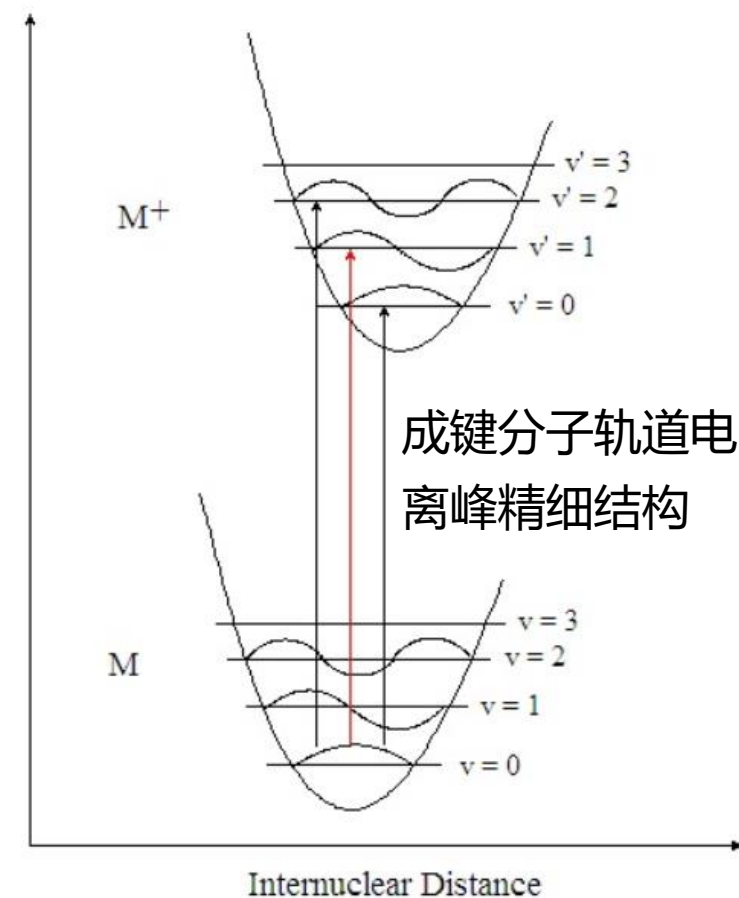
➤ N₂分子基态电子排布(组态): $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

$$\omega(\text{N}_2) = 2345\text{cm}^{-1}$$

➤ PES(21.2 eV UV): 各峰均有振动精细结构—正离子的振动激发态



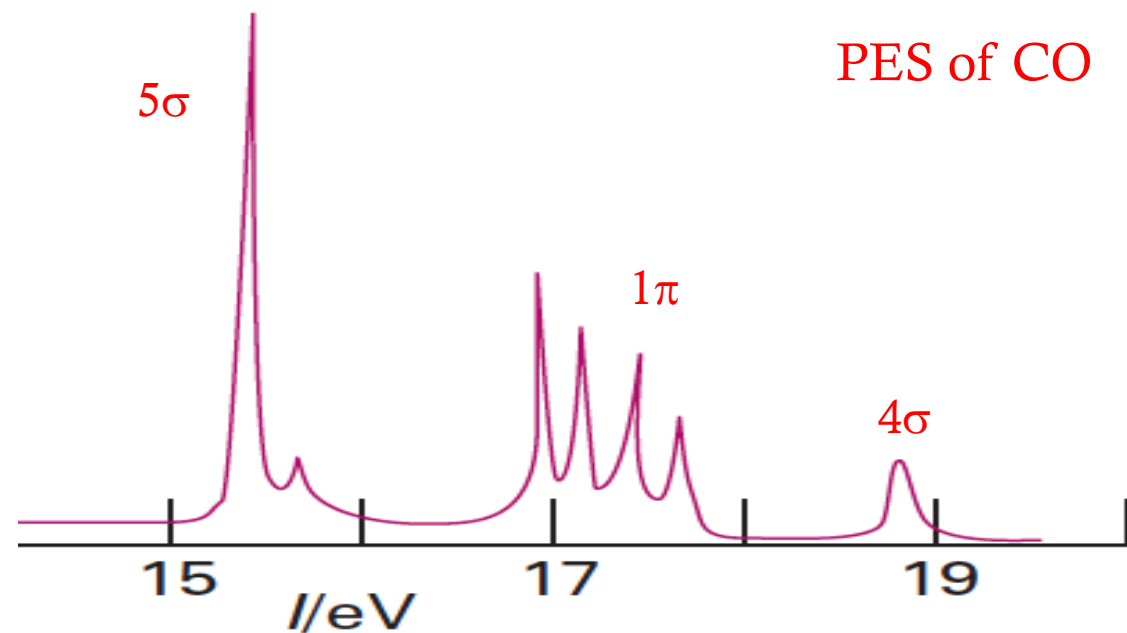
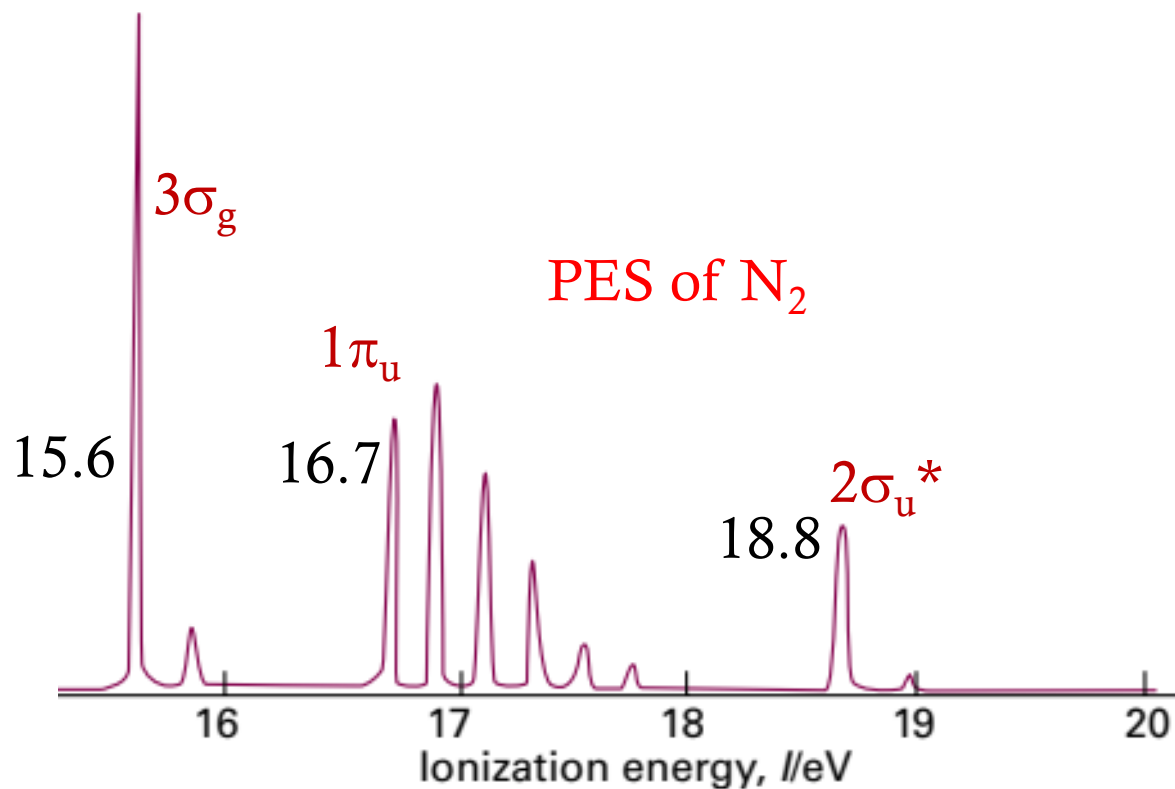
不同分子轨道电子电离所产生正离子的振动频率变化反映了相应分子轨道的成键特性!





PES: N₂ vs. CO --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

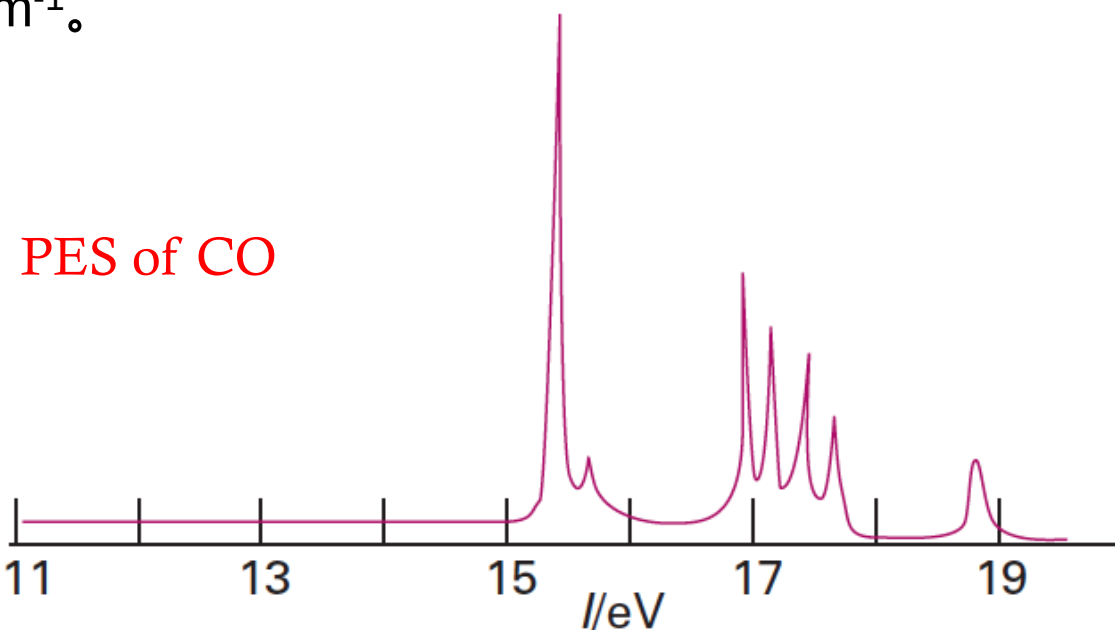




思考题：

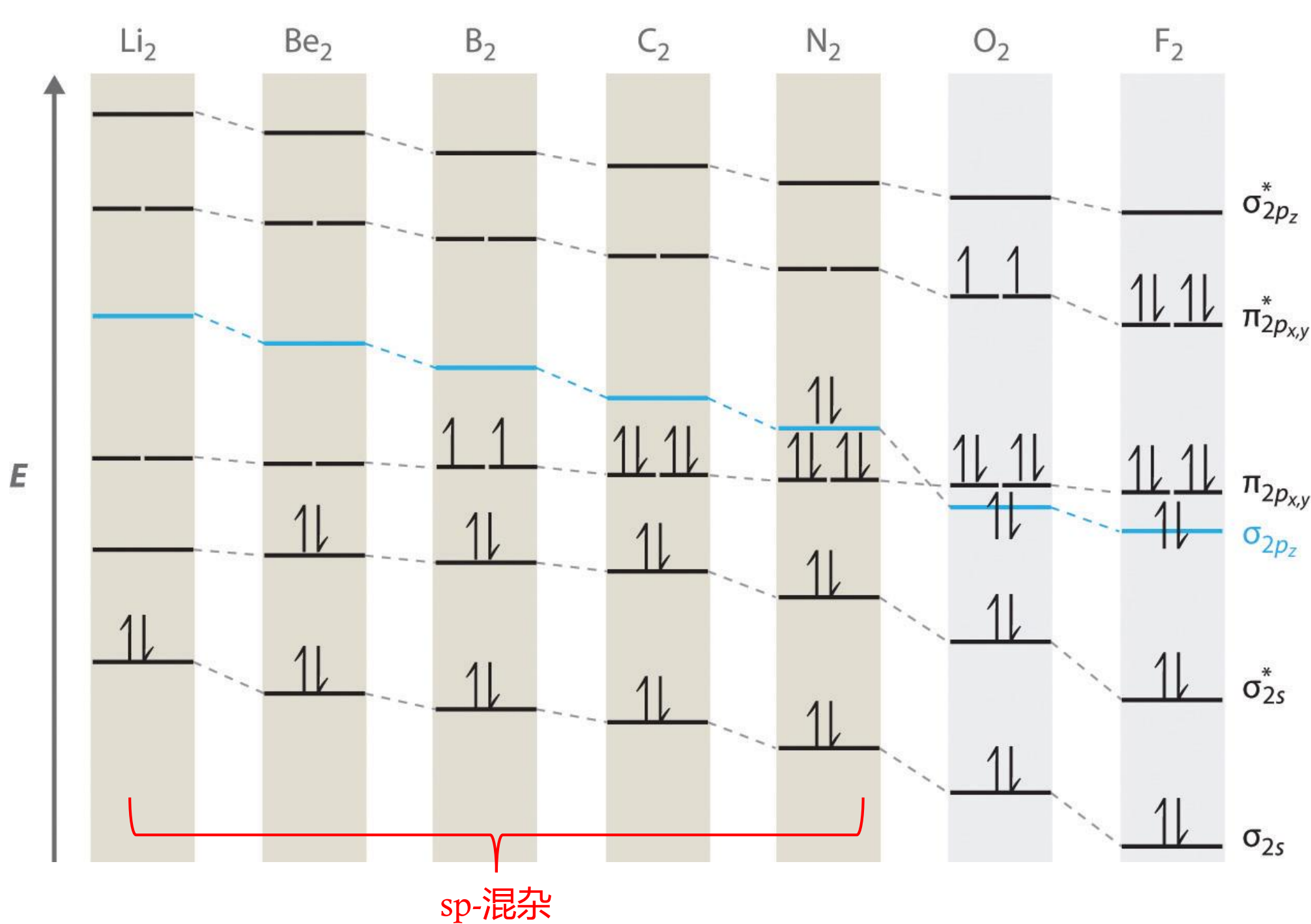


- (1) 画出CO的分子轨道能级图，标出各MO的对称性符号及占据情况，画出每个MO的组成，并据此写出其能谱中各电离峰对应离子的电子组态；
- (2) 画出N₂的分子轨道能级相关图，标出每个轨道的对称性符号及占据情况，画出每个分子轨道的组成，简要描述与CO的分子轨道图的区别；
- (3) 光电子能谱图中每个峰都对应将相应分子轨道上一个电子电离所需的最低能量，形成的正离子的振动频率可以通过分析相应能谱峰的精细结构得到，试解释N₂能谱的下列数据： i) N₂能谱在15.6、16.7、18.8、38和410 eV 等处出现信号峰； ii) N₂的振动频率为2345 cm⁻¹，而对应能谱信号峰15.6、16.7、18.8 eV的N₂⁺的振动频率分别为2150、1810和2390 cm⁻¹。





X_2 分子轨道能级图

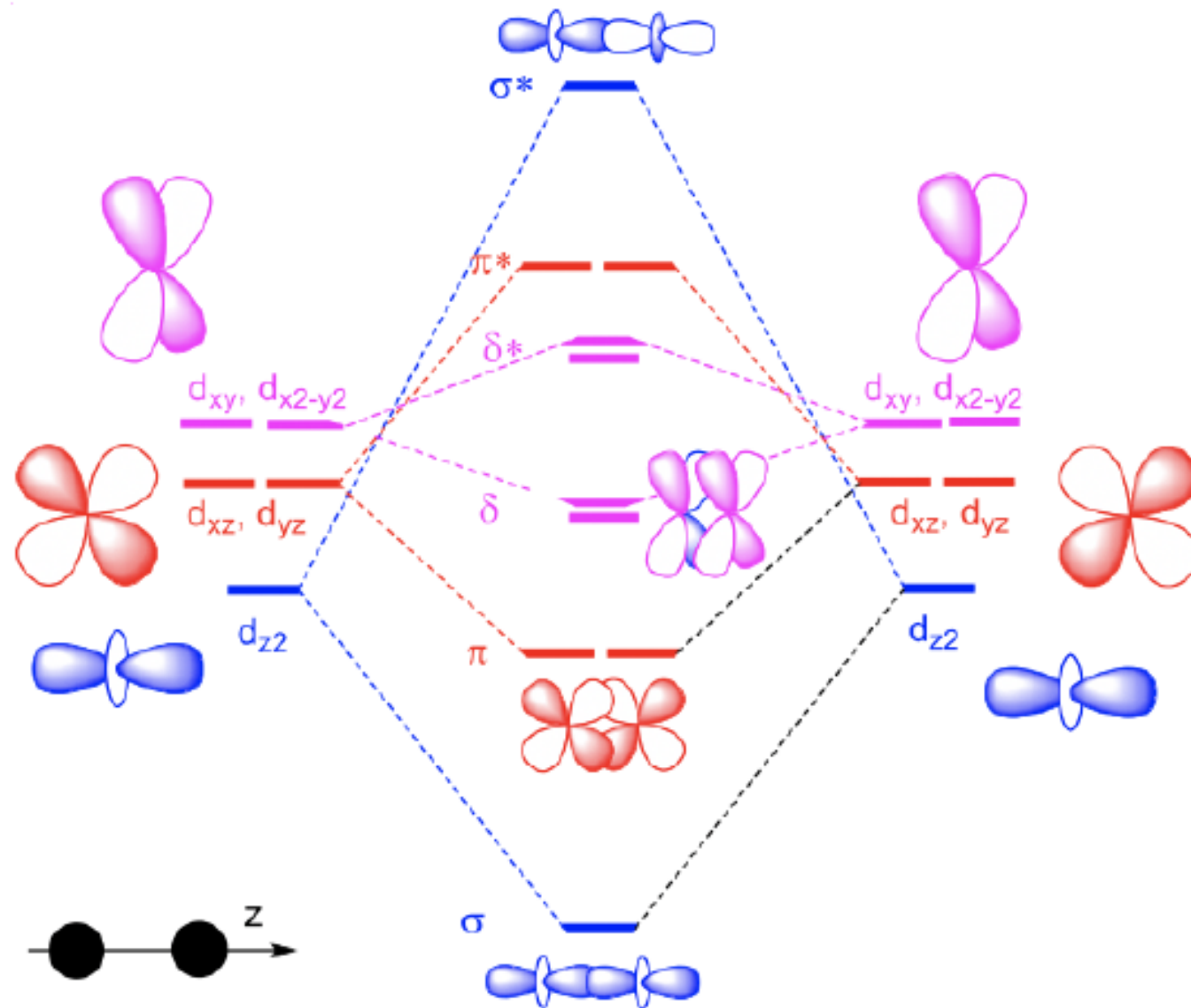




2.6 d轨道成键 – 金属-金属多重键 (思考题)



- ◆ 过渡金属($n-1$)d原子轨道间成键
- ◆ 首例金属-金属多重键化合物 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 具有金属-金属四重键!





2.7 多原子分子

- 多原子分子的分子轨道情况相对复杂，为便于理解多原子分子反应性，我们仍然需要学会**如何快速获得多原子分子轨道的定性图像**！
- 运用**分子轨道理论**理解更大分子中电子运动波函数，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

由此可知，**多原子分子的分子轨道一般具有多中心(离域)特性**，即成键分子轨道上的电子一般为多个原子共有！

- 轨道数守恒: **n 个原子轨道组合得到 n 个分子轨道**！
 - 组合原则: 形成**分子轨道**的AOs必须**对称性匹配**且能量相近！
 - 对称性规则: **分子轨道波函数**相对于分子对称操作要么对称，要么反对称！！
- **分子轨道理论一般原则**: 所有具有**合适对称性**的原子轨道都会参与形成**具有相应对称性**的分子轨道。



构筑离域分子轨道的基本步骤：

第一步：判断分子对称性，即判断分子中 **各对称元素**和**所属点群(暂不要求)** 和 **等价原子**；

第二步：运用对称操作或**更高级的群论方法(暂不要求)** **判断各AOs对称性**，并据此分类；特别是，等价原子上的等价AOs须组合为与分子对称性适配的轨道 – 即所谓 “对称性适配轨道” (symmetry adapted orbital) 或 “对称性轨道”(symmetry orbital, **SO**)；

第三步：将对称性相同(或称 “匹配”)的AOs/SOs进行组合（同相、异相相加）！

原则上，第二、三步需要使用**群论方法**，由此得到的离域分子轨道通常称为**正则分子轨道** (canonical molecular orbital, CMO)。对较简单小分子，使用少量对称操作即可！

e.g. 直线型 $[H-H-H]^+$ 的分子轨道

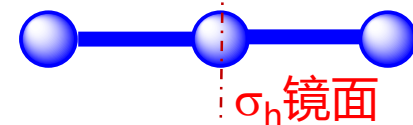
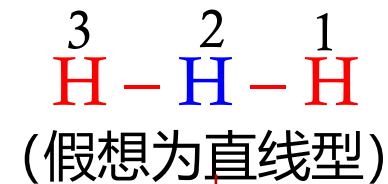
3个H的1s轨道，如何组合形成__个MOs？

(JK&PW, chapter 3)



2.7.1 简单三原子分子：直线型 H_3^+ 离子

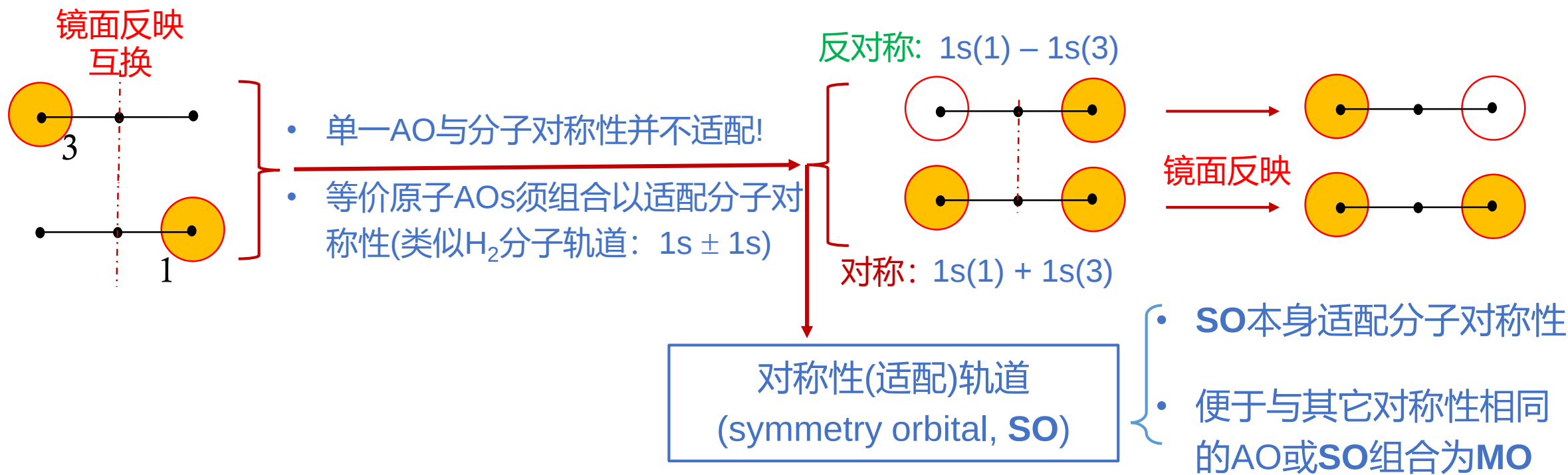
- **第一步：** 判断分子对称性（各对称元素）和 等价原子
- **第二步：** 运用各对称操作(群论方法)，对各AOs进行对称性分析！
这里只用简化版：选取关键对称操作— σ_h 镜面操作！
 - 先处理等价原子的AOs, 组合形成对称性(适配)轨道(SO)！



两端H原子等价！

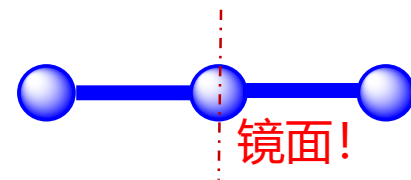
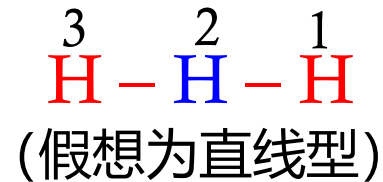
键轴？对称轴？ C_2 ($\perp$ 键轴)

对称面？ 对称中心？

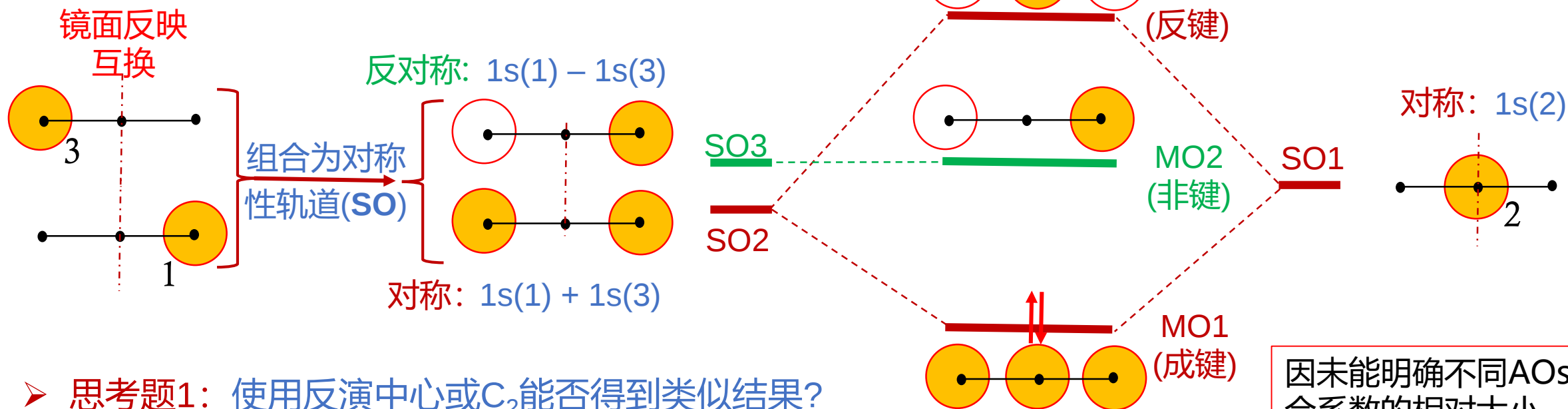




2.7.1 简单三原子分子：直线型 H_3^+ 离子



- 第一步：判断分子对称性(各对称元素)和 等价原子
- 第二步：选取关键对称操作，对AOs进行对称性分析！
 - 镜面操作
- 第三步：将对称性相同的SOs组合为MOs

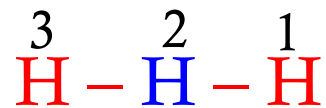


- 思考题1：使用反演中心或 C_2 能否得到类似结果？
- 思考题2：试构筑假想的直线型分子 H_4 的分子轨道(相邻原子间距相等)

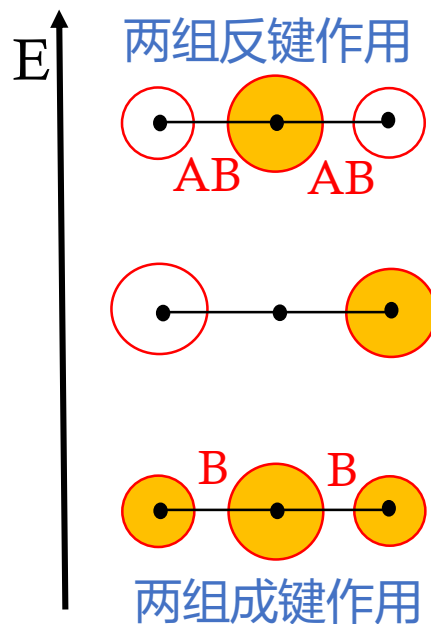
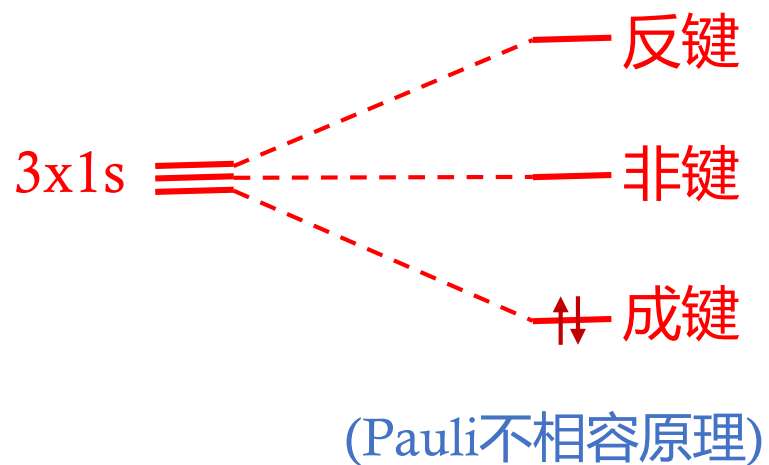
因未能明确不同AOs组合系数的相对大小，故称之为定性分子轨道。



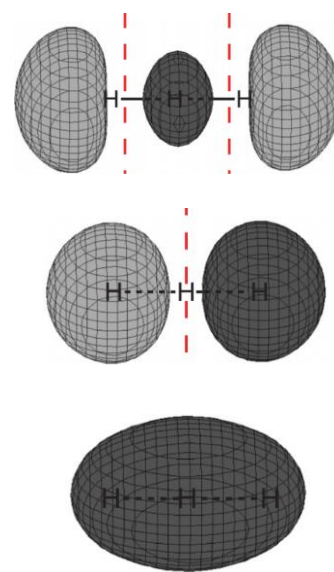
2.7.1 H_3^+ 离子



➤ 3个H的1s轨道组合 → 形成 3个MOs



3d 图



节面数?

2个节面

1个节面

无节面

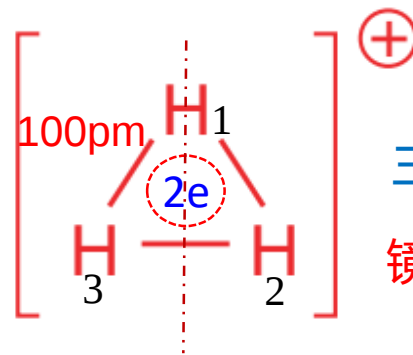
节面数依序增多

一维体系的
波函数规律



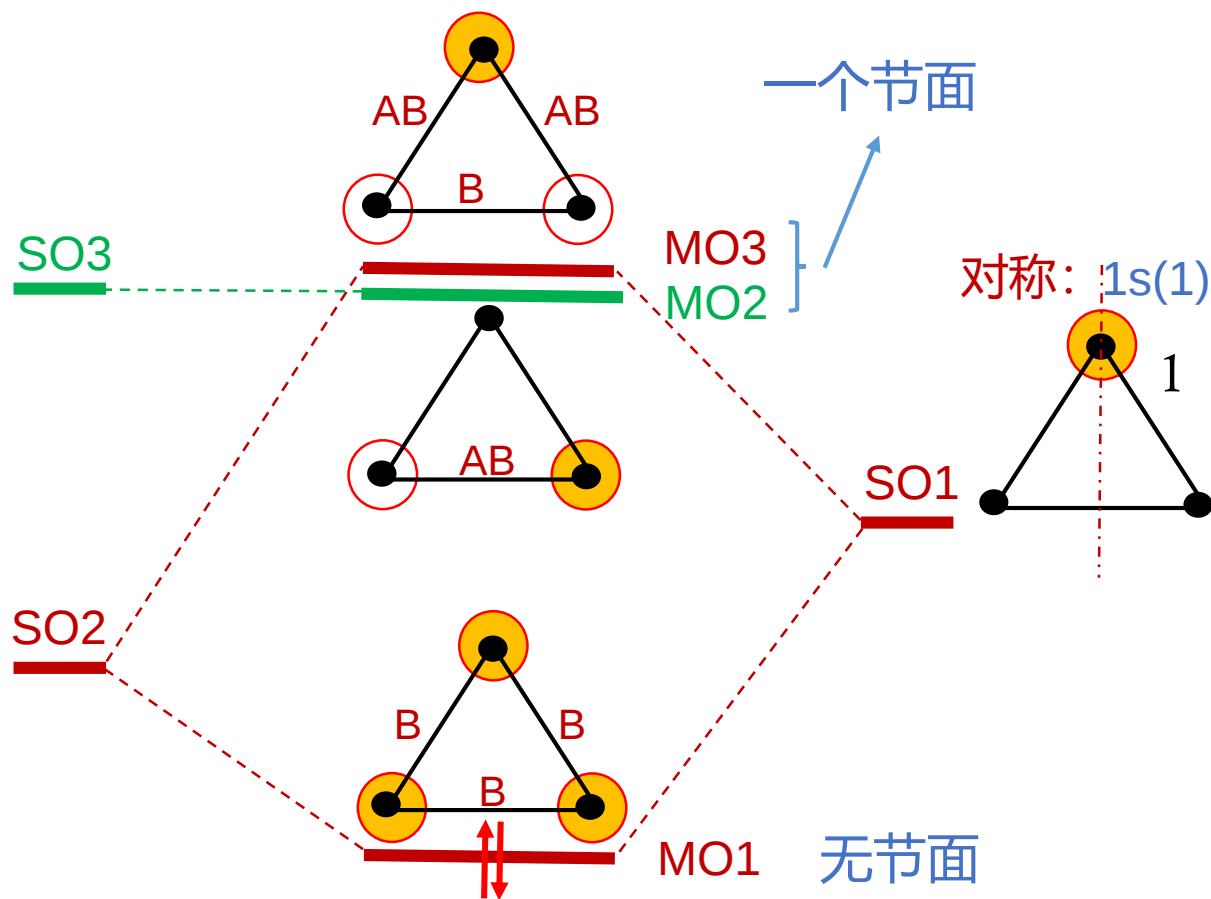
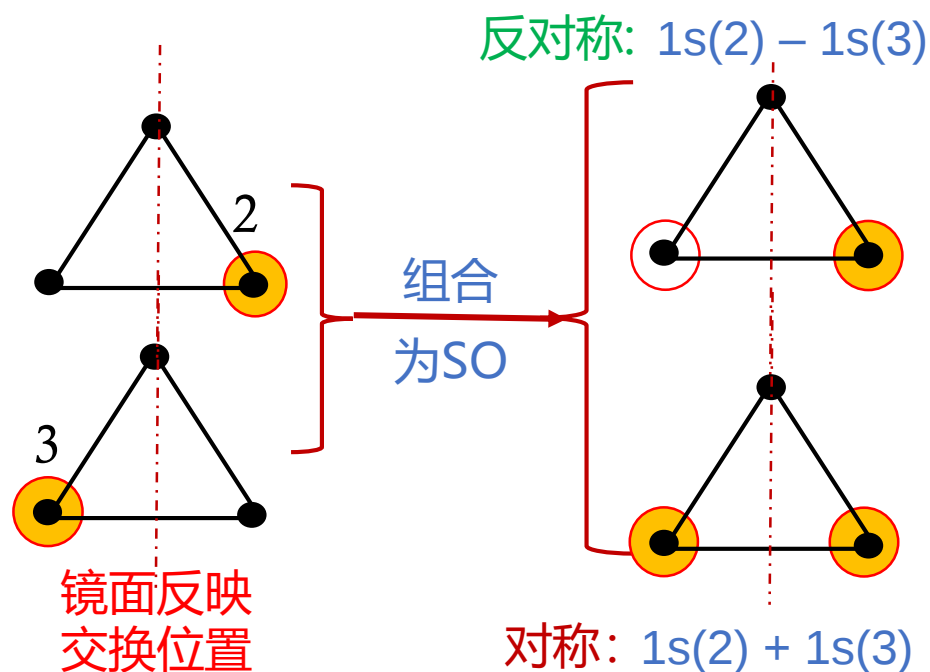
2.7.2 正三角形 H_3^+ 离子

- 判断分子对称性
- 三个等价原子轨道的组合? 替代方案 ~ “ $1+2=3$ ”
- 选取关键对称操作: 镜面反映
- AOs对称性分析:



三个H为等价原子!

镜面! $\sigma_h, 3\sigma_v, C_3, 3C_2, \dots$

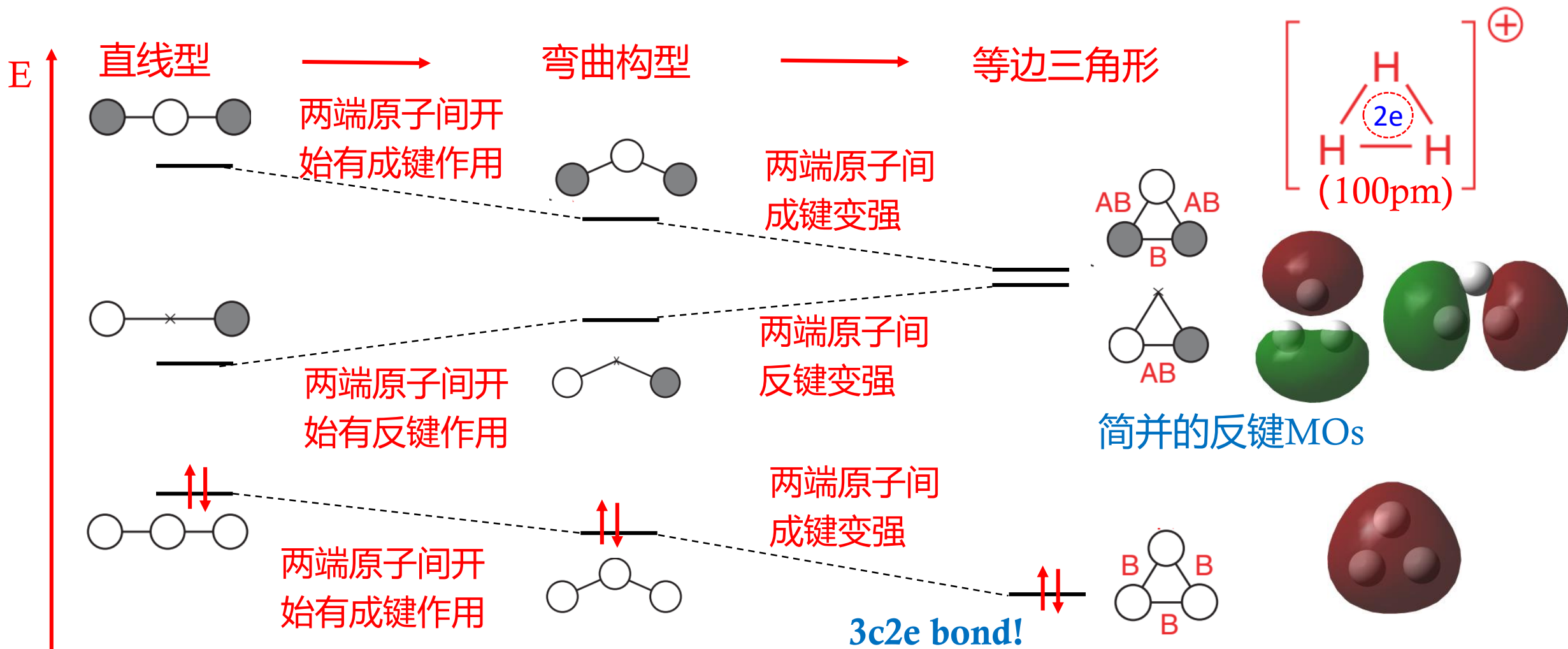




2.7.3 结构预测--能量最低原则: H_3^+

- 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!

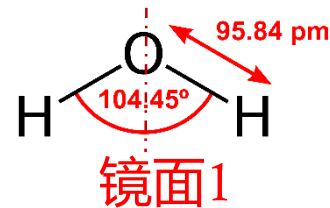
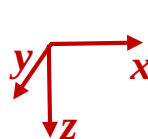
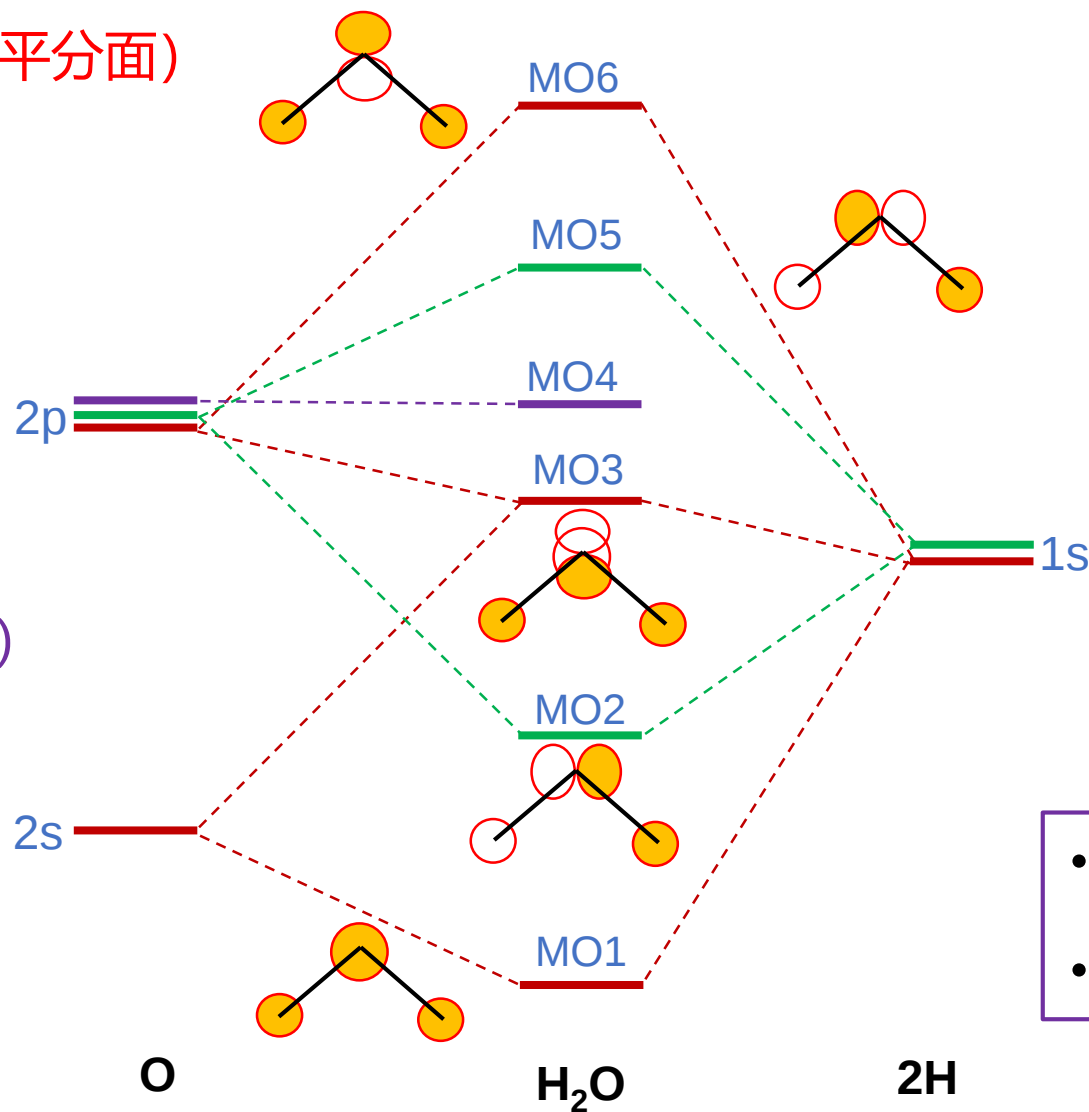
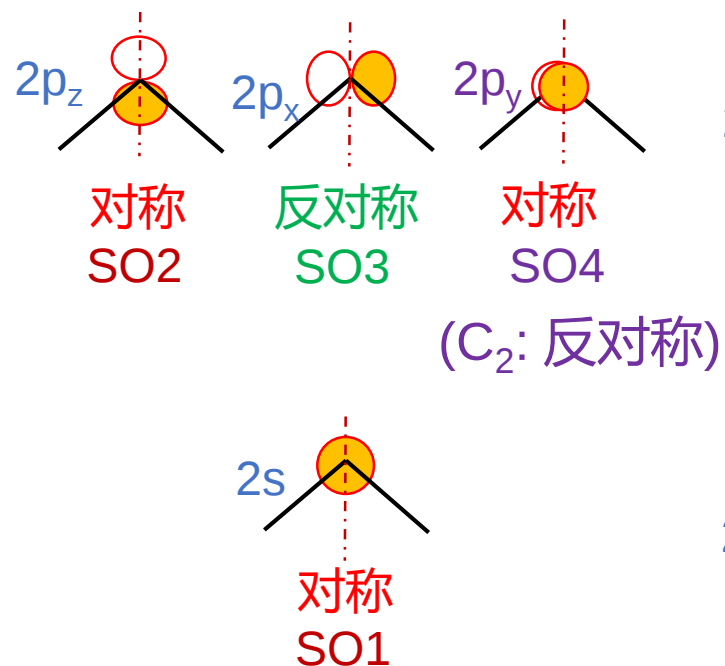
例1: H_3^+



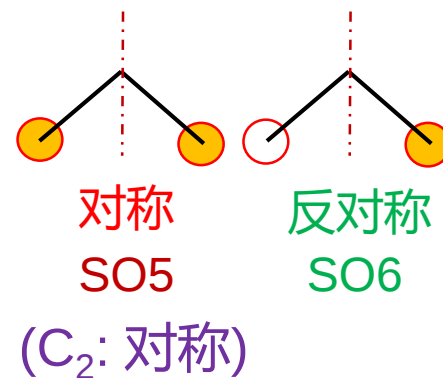


2.7.4 运用对称性构筑H₂O的分子轨道图

- 对称元素: 镜面1 (键角平分面)
- 价层AO对称性分析:



其它对称元素?
C₂, 镜面2(分子平面)



- 分子轨道占据情况?
- HOMO和LUMO特征?

SO4与SO5是否对称性匹配?

有必要使用更多对称元素或更严格的群论方法!



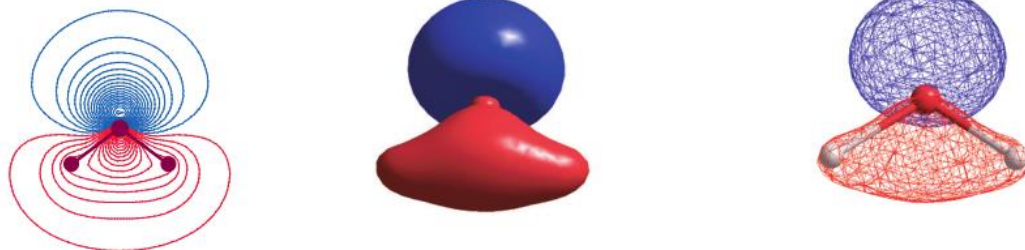
H₂O中占据分子轨道的不同表示 & PES



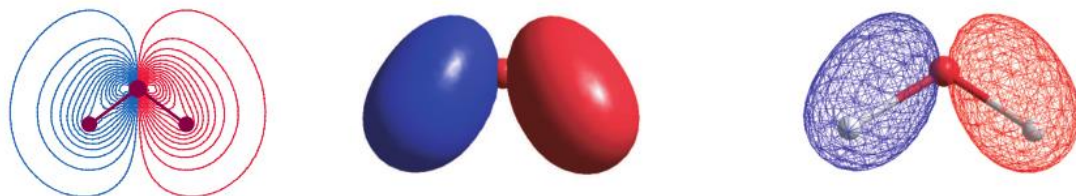
MO4



MO3



MO2



MO1



等值线图

3D 等值面

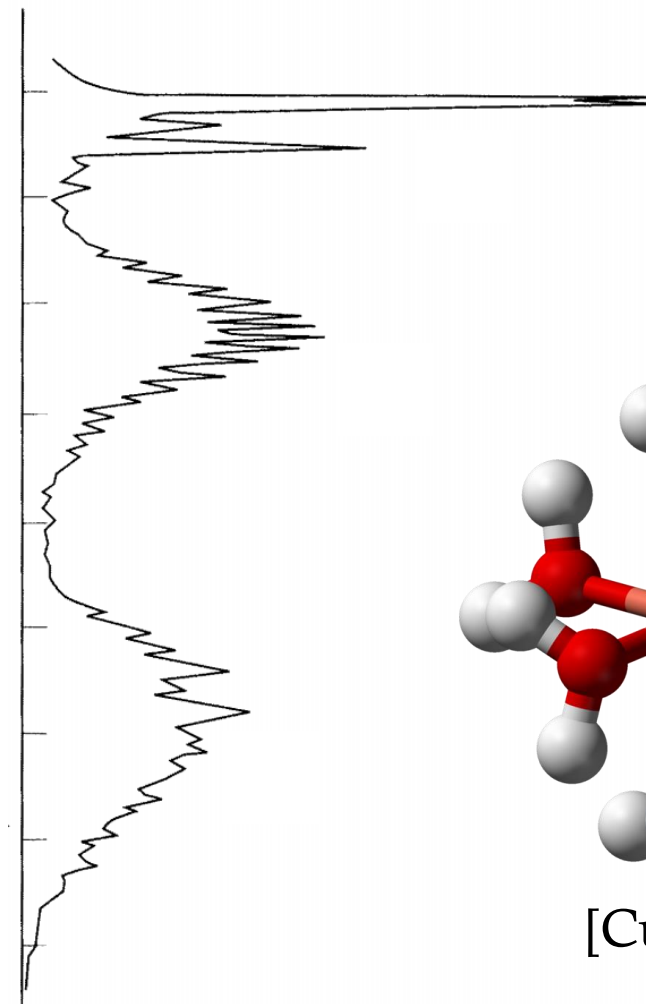
I.E. (eV)

12.6

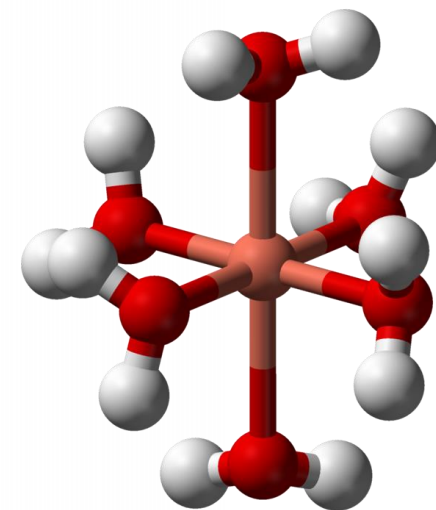
14.7

18.5

(32.2)



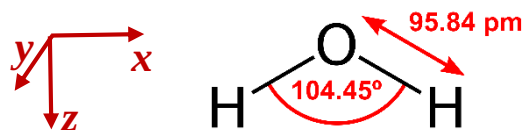
PES-chem.libretexts.org



[Cu(H₂O)₆]²⁺



思考题 (作业19)



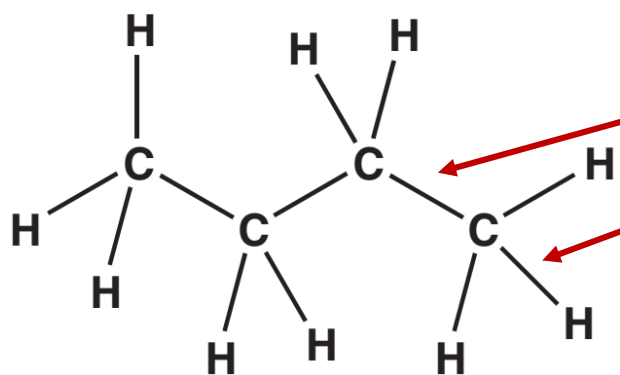
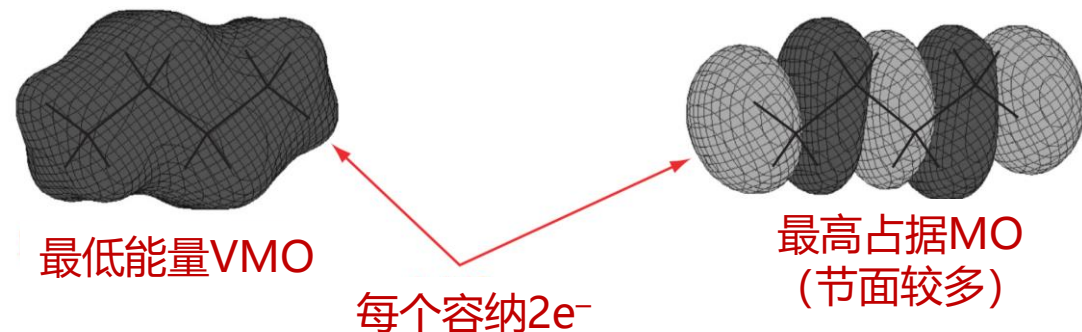
请运用对称性构筑直线型 H_2O 分子的分子轨道图，并分析和比较直线型与弯曲型结构的相对稳定性。



2.7.5 更大的分子 -- 丁烷 (C_4H_{10})

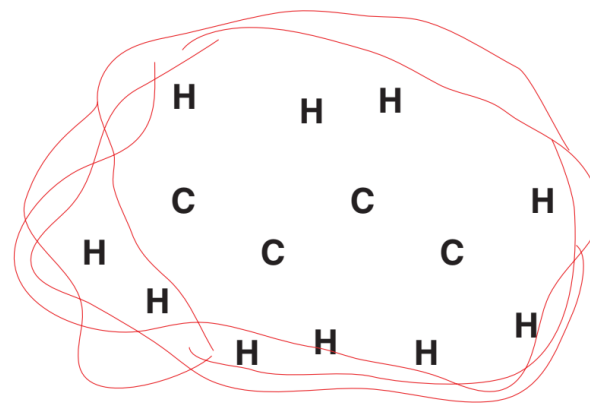
$$N(\text{VAO}) = 4 \times 4 (\text{C}) + 10 \times 1 (\text{H}) = 26 \longrightarrow N(\text{VMO}) = 26 \quad N(\text{VE}) = 26$$

- 26 个MOs能量不同，均离域于所有14个原子！
- 对复杂分子，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：想象两个原子通过一对电子键合在一起 -- 价键图像 (valence bond picture)，但缺乏成键电子能量信息，不便于判断化学反应性！



每个C-C键、C-H键都容纳一对电子。

价键图像--每根连线代表一个两电子共价键。



MO 图像—26个电子占据13个离域MOs，每个MO容纳2个电子。



2.8 分子轨道的近似处理

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

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

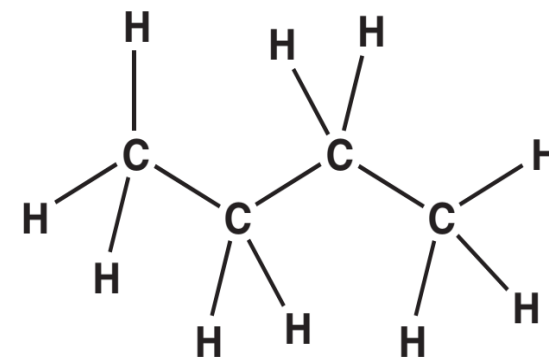
- 更实用的做法：将两个原子间的键用近似分子轨道描述 – 定域分子轨道(LMO)图像

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。

(回顾双原子分子中原子轨道间成键!)

- 难题: AO与键的取向往往不一致，不利于AO间的有效重叠。

例如，丁烷中 $\angle \text{HCH} \approx \angle \text{HCC} \approx \angle \text{CCC} \approx 109.5^\circ > 90^\circ$



- 规避难题：将原子轨道杂化(hybridization)，先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形成LMO。

轨道杂化是Linus Pauling (1901-1994)于上世纪二、三十年代为价键理论提出，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)

1984 Nobel Prize

卢嘉锡



张乾二



讲台上的我



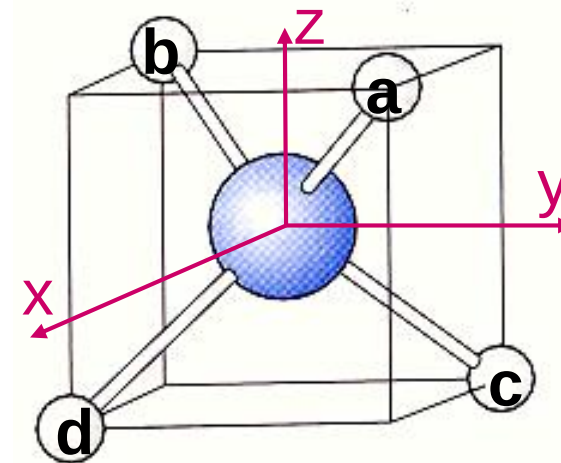
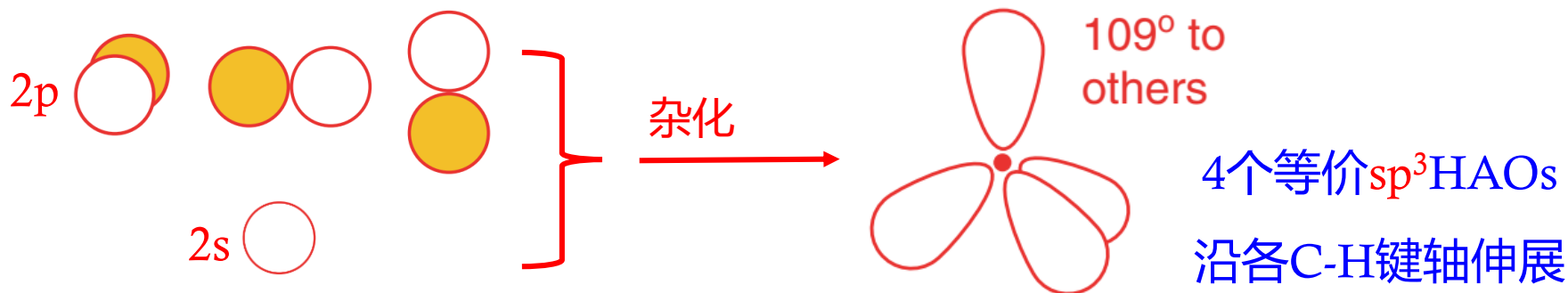
在座的你们!



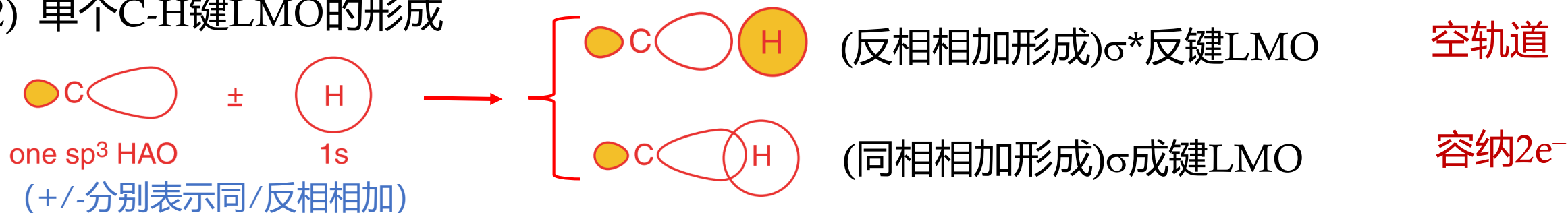
2.8.1 原子轨道杂化与定域分子轨道(LMO) e.g. 甲烷 (CH_4)

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

1) 中心C原子价层轨道 sp^3 杂化



2) 单个C-H键LMO的形成



➤ 为何称此类LMO为 σ 型MO?

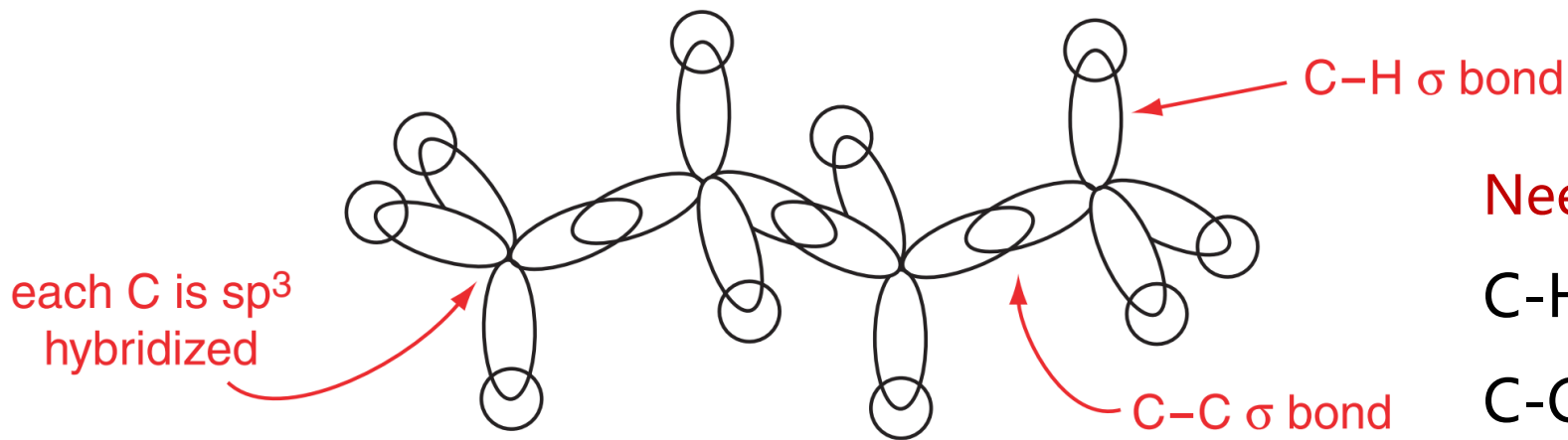
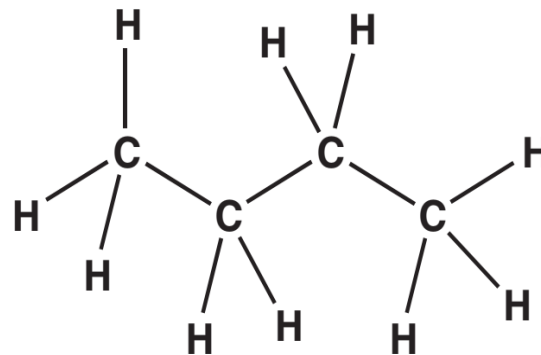
其波函数相对于C-H键轴旋转操作对称!



2.8.2 丁烷的定域分子轨道描述



- 每个碳原子均采取 sp^3 杂化，每个HAO与紧邻H 1s 或 C HAO形成一个成键（和反键） σ 型LMO。



Need two to describe the LMOs:

C-H σ MOs (bonds): 10 个

C-C σ MOs (bonds): 3 个

(仅画出了各C-H和C-C键的成键LMO! 反键均略去)

所有价电子都用于成键!

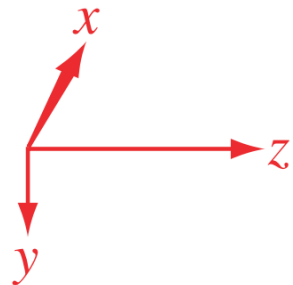
- 原子轨道杂化的本质：基于分子结构来理解成键的**唯象**数学工具!

- 根据分子结构来确定原子的轨道杂化形式!
- 不应使用杂化轨道来判断分子结构!

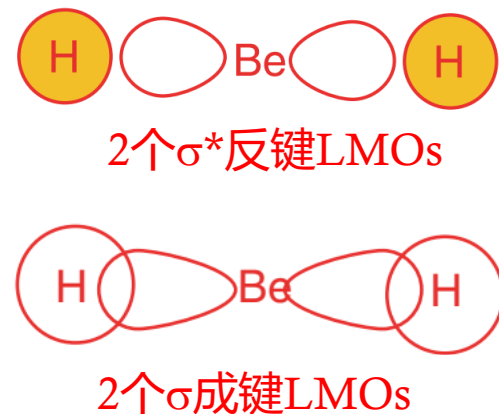
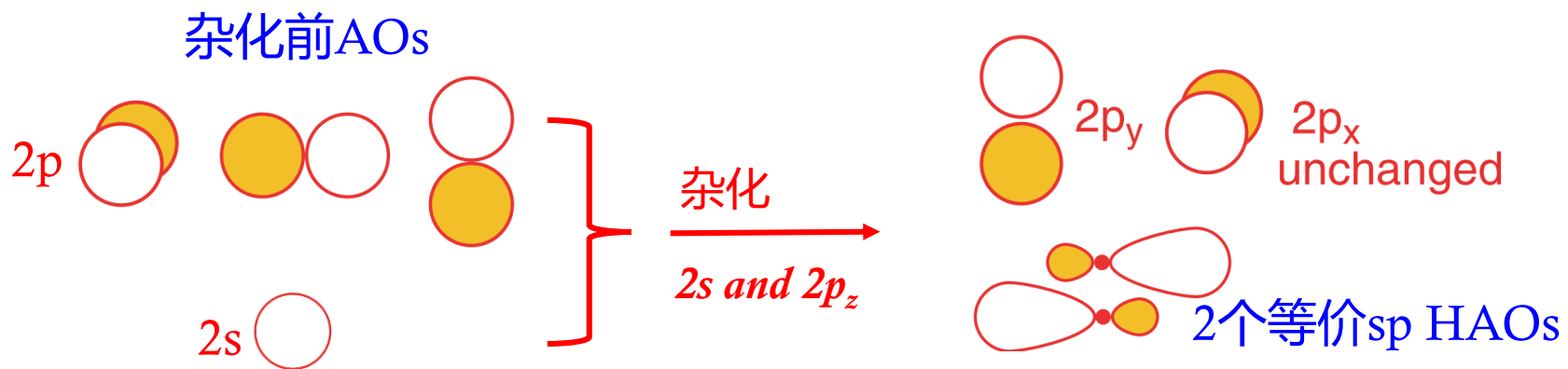


2.8.3 结构决定杂化类型

Example: BeH_2



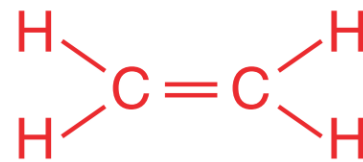
- 参与成键的中心原子AOs: **Be原子2s和2p_z**
- Be原子的2s和2p_z先杂化, 形成夹角为180°的两个sp HAOs, 分别和H1s形成Be-Hσ 键。



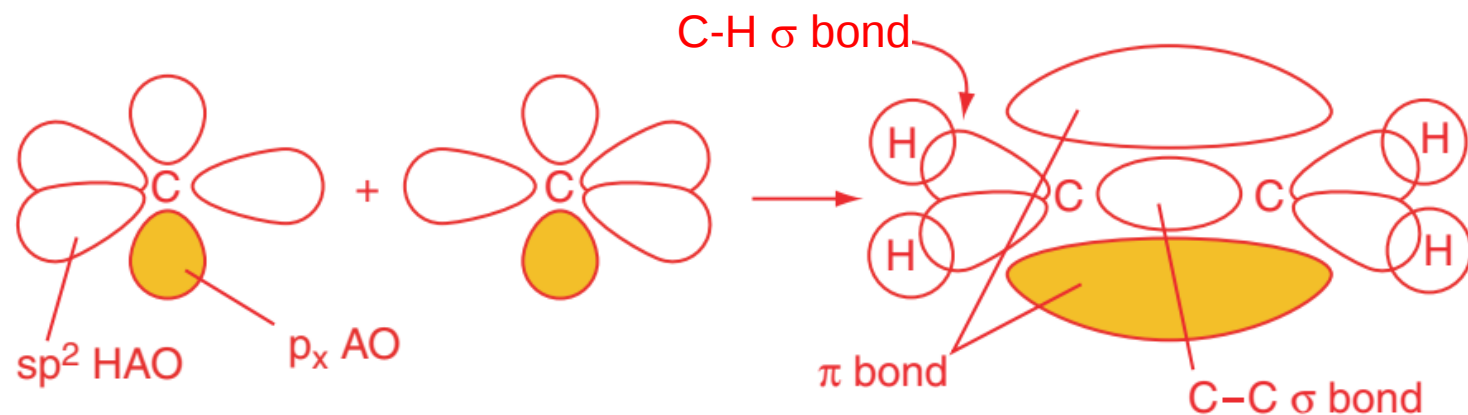
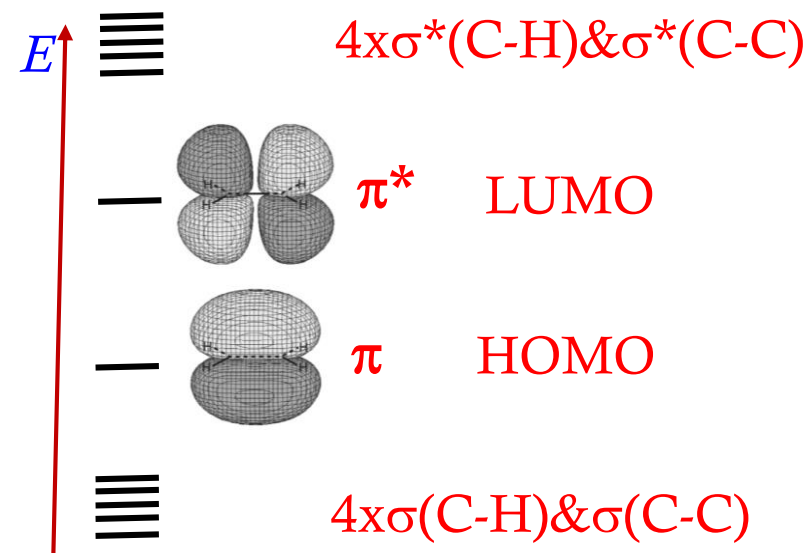
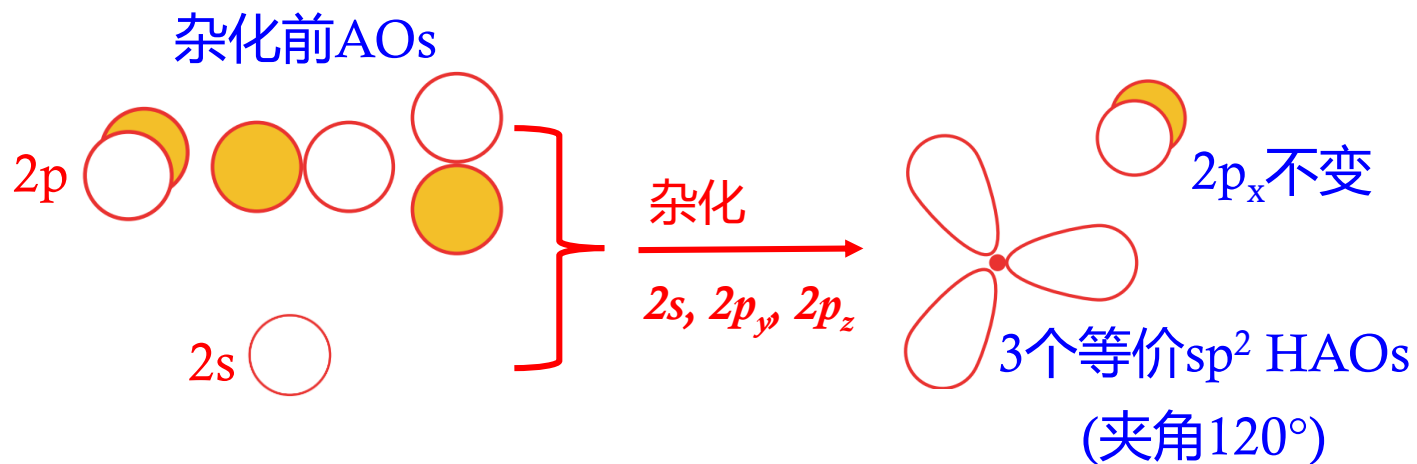
- LMO近似图像下的轨道能级分布:
- | | | |
|--------------|---|----------------------------------|
| $\uparrow$ E | = | 2x(Be-H) σ^* -LMOs |
| | = | 2x(Be) $2p_{x/y}$ (非键轨道) LUMO |
| | = | 2x(Be-H) σ -LMOs(占据) HOMO |



Example: 乙烯 C_2H_4



- C原子 sp^2 杂化;

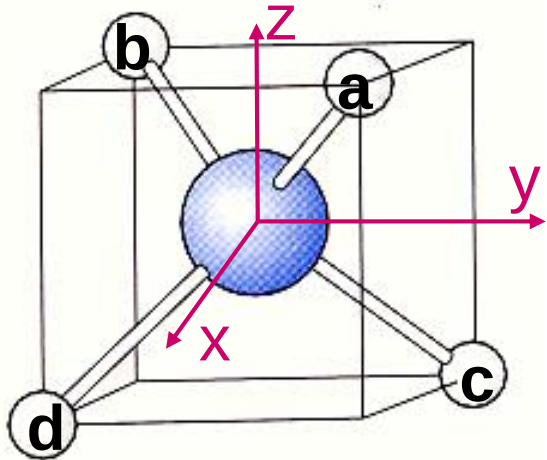


- 成键LMOs: ?
 $4x\sigma(C-H), \sigma(C-C), \pi(C-C)$
- 反键LMOs: ?
 $4x\sigma^*(C-H), \sigma^*(C-C), \pi^*(C-C)$



2.8.4 定域分子轨道图像与能谱(以CH₄为例)

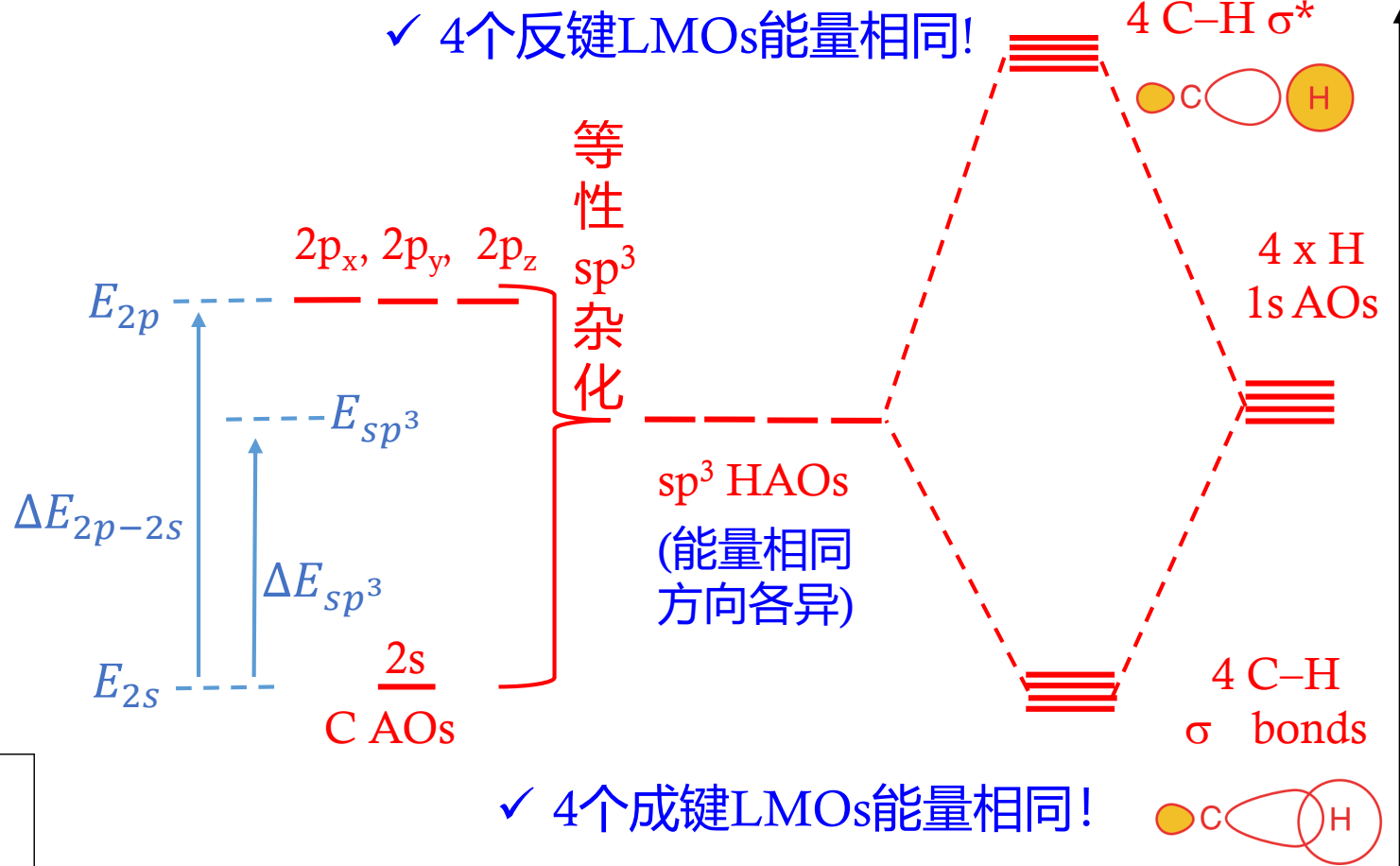
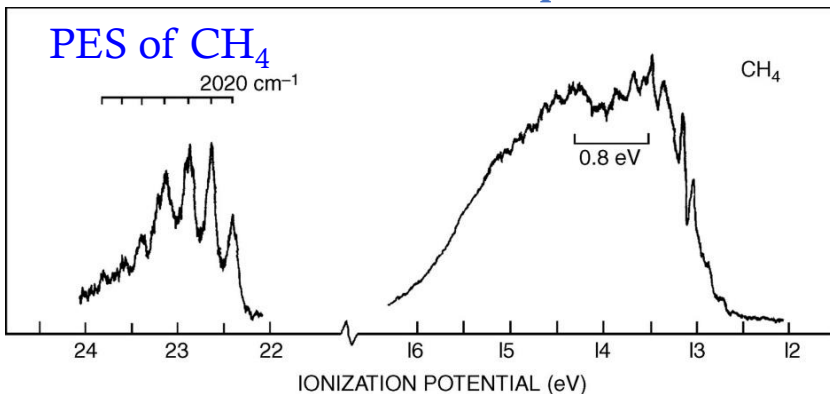
定域分子轨道



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

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

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



- 定域分子轨道图像解释了4个C-H键的(键长)表观等价性!
- 定域分子轨道图像不能合理描述分子中电子的真实能量分布!

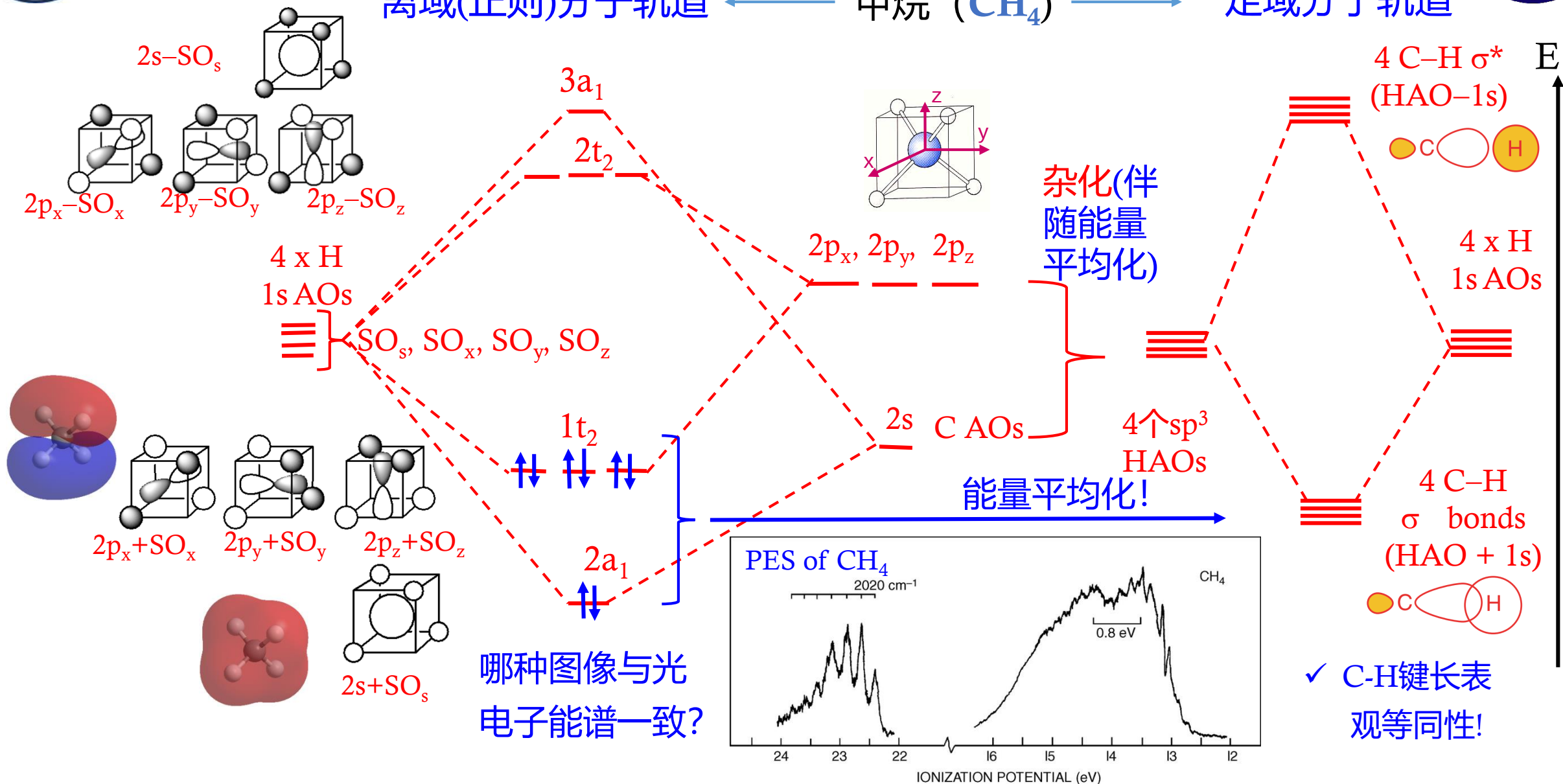


2.8.5 定域分子轨道 vs. 离域分子轨道

离域(正则)分子轨道

甲烷 (CH_4)

定域分子轨道





2.8.6 杂化的优缺点



◆ 优点

- 简化成键图像；
- 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！

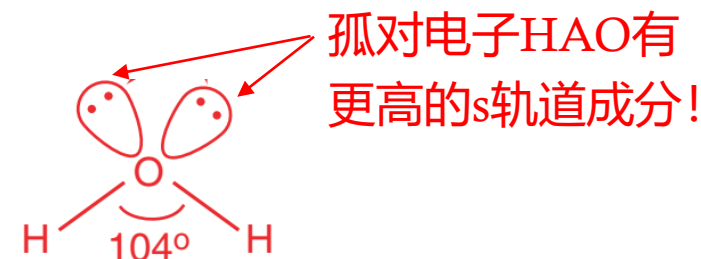
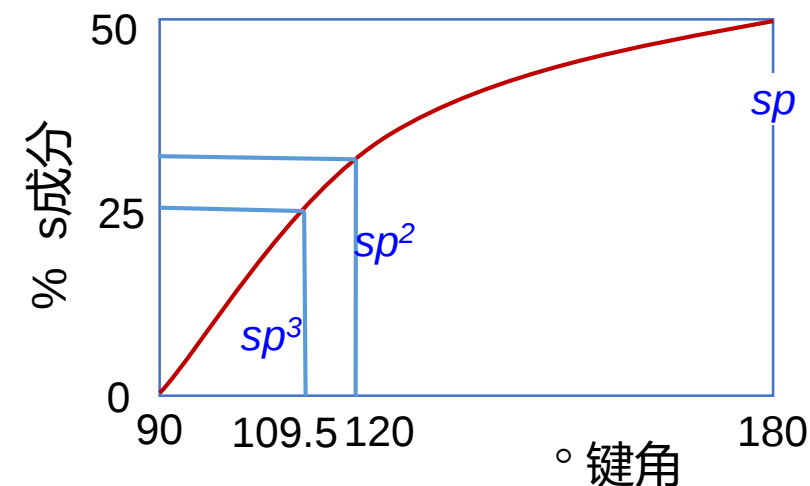


2.8.7 键角与杂化



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？
→ O-H键中HAO有更少的s成分，更高p成分！
- 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。

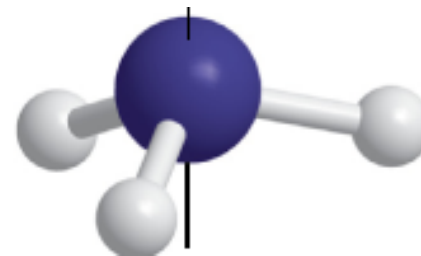




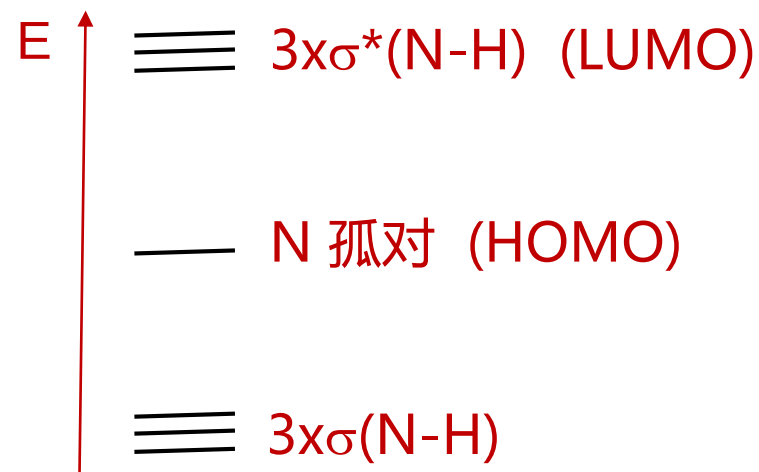
原子轨道杂化与定域键图像的更多例子

◆ 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^+ , $\angle\text{H-O-H} = 113.0^\circ$



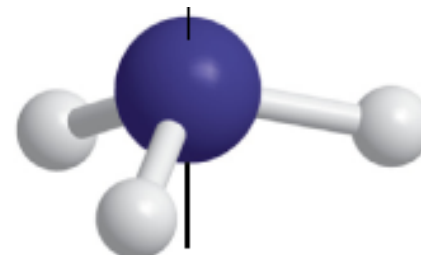
- N原子采取不等性 sp^3 杂化;
- $\angle\text{H-N-H} = 107.8^\circ < 109.5^\circ$ (等性 sp^3 杂化), 故用于形成N-H键的HAO中s成分要小于1/4, 而孤对所在HAO的s成分要高于1/4;
- LMOs: $3x\sigma(\text{N-H})$, N 孤对, $3x\sigma^*(\text{N-H})$,





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。





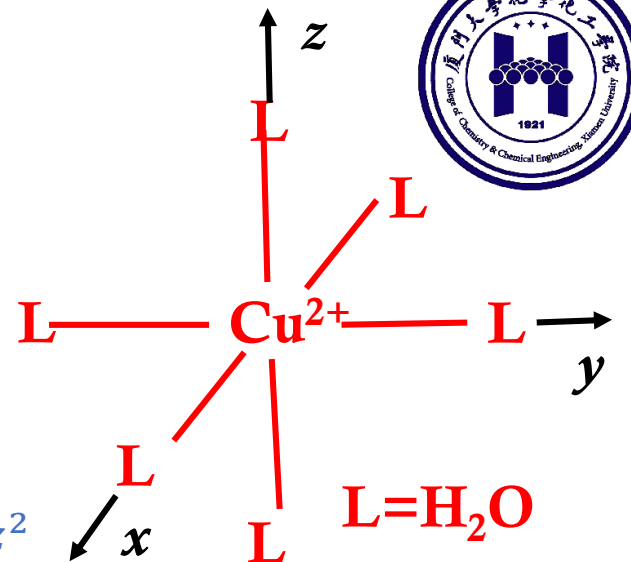
2.8.8 d轨道参与杂化

- 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!

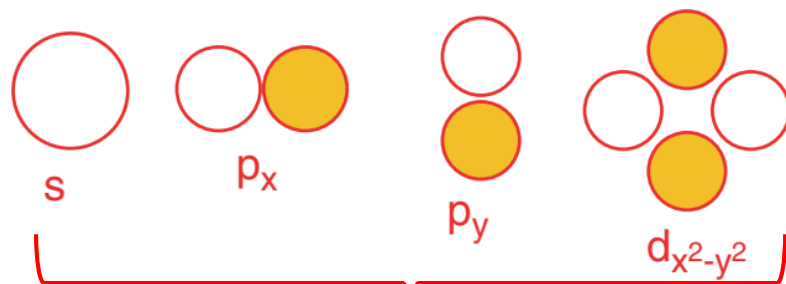
需要哪几个AO参与杂化?

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

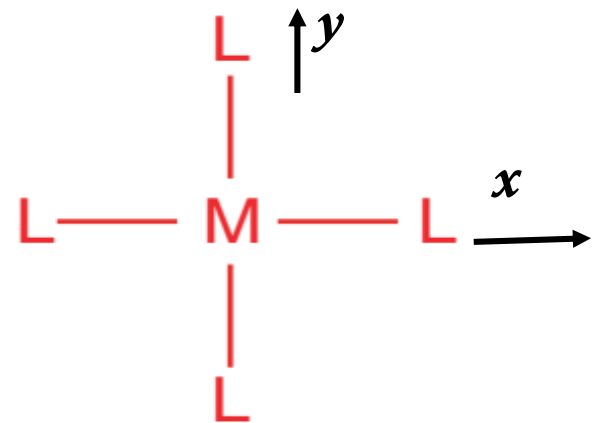
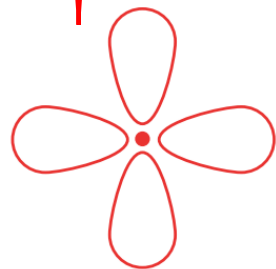


例2: ML_4 (平面四边形)

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!





2.8.9 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^2d or p^2d^2	$\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2$
trigonal bipyramidal	sp^3d or spd^3	PF_5 ??
octahedral	sp^3d^2	SF_6 ??

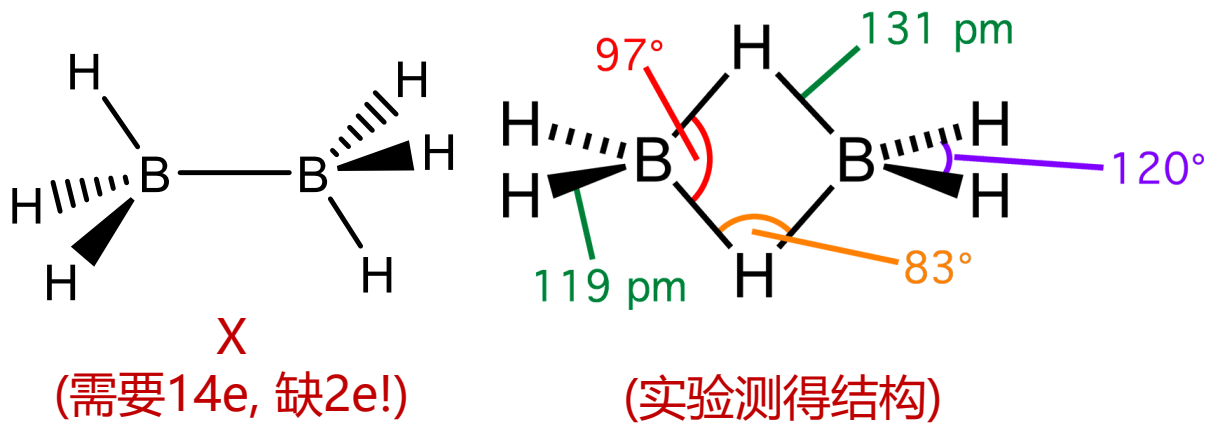
是否还有其它
杂化形式?

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!



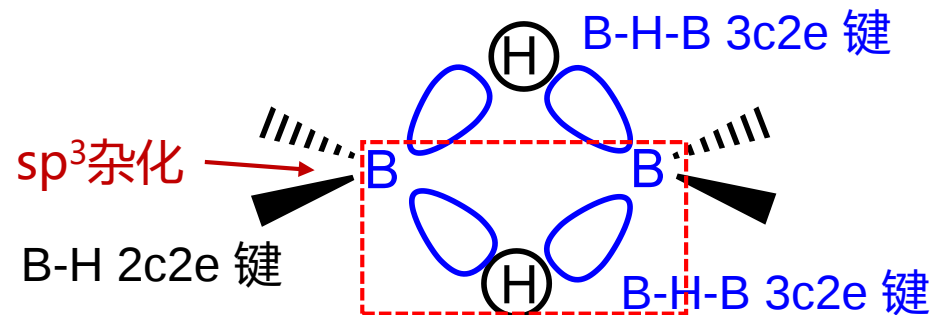
2.8.10 缺电子体系的三中心键

- 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。



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

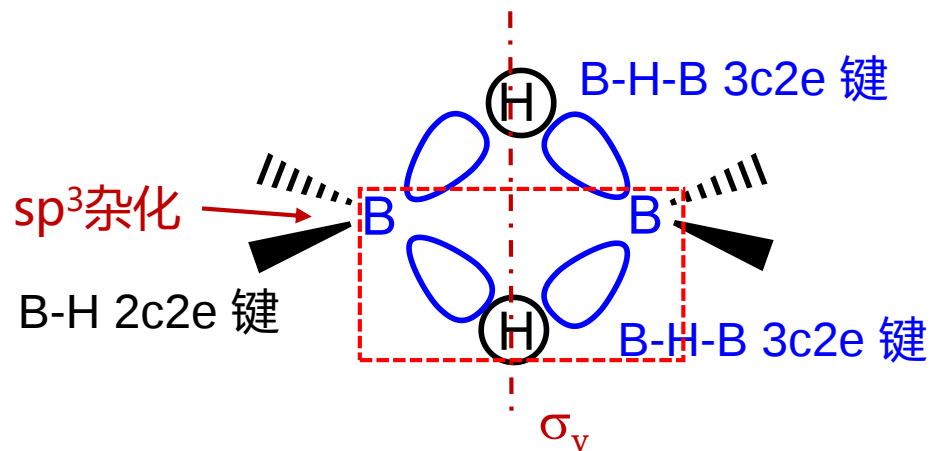
- 若连线均为2c2e键，需14或16个价电子！
- 非常规2-配位H原子 – 三中心双电子(3c2e)键！



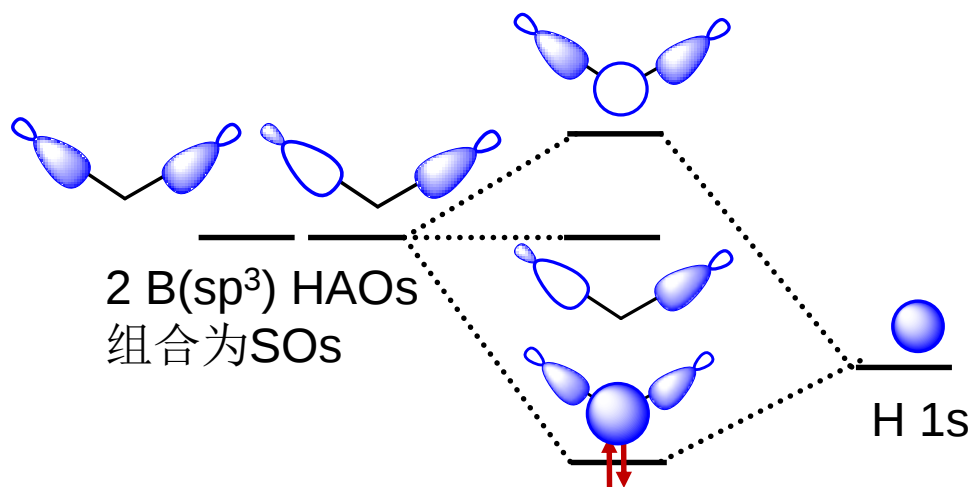
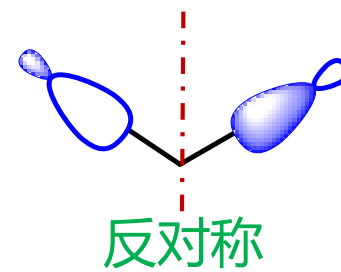
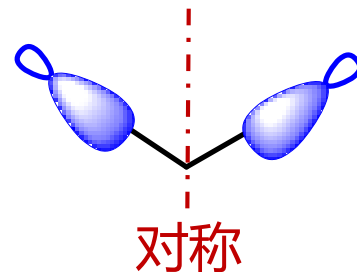
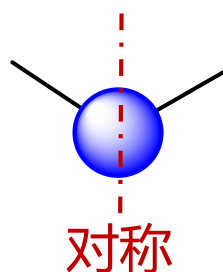


2.8.10 缺电子体系的三中心键

- 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.

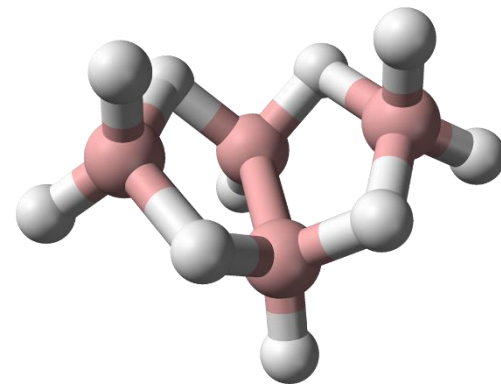
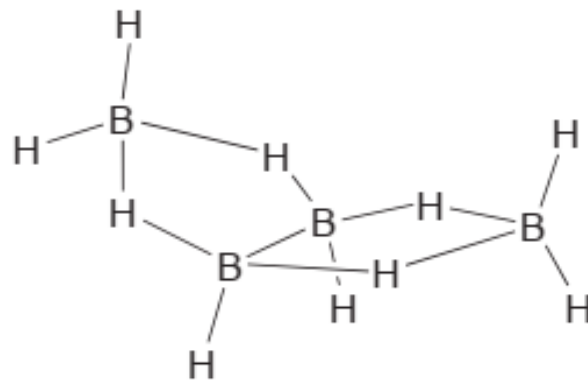




2.8.10 缺电子体系的三中心键

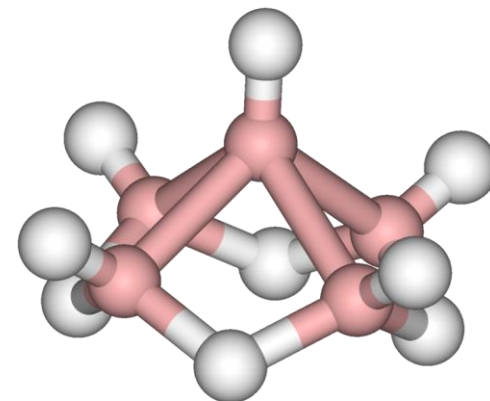
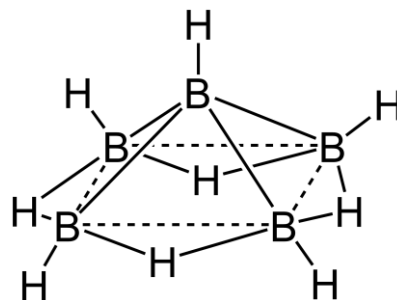
➤ 网式(arachno)结构硼烷 B_nH_{n+6} , 例: B_4H_{10}

- 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? ! --必须使用离域分子轨道加以描述, 但可以凝练出规律来!



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

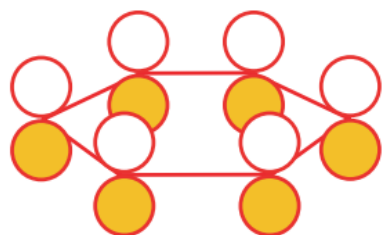
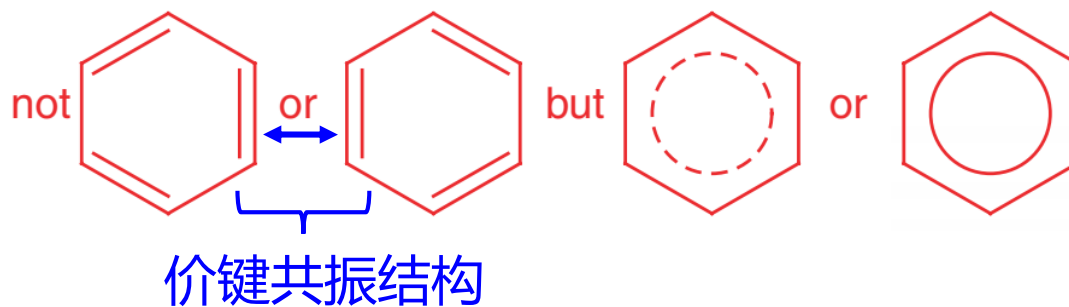
例1: Benzene (C_6H_6)

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), 用于形成**共轭 π 键!**

简单的定域键图像不再适用!

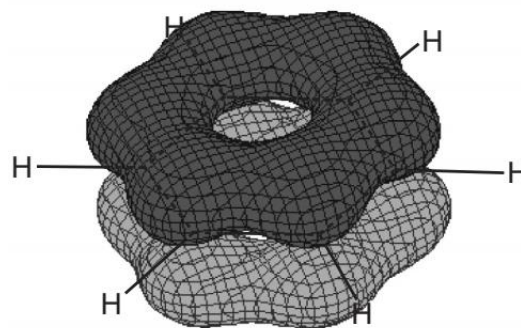
6 πe 内禀地离域于六个碳原子!
(cyclic π -conjugation)



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

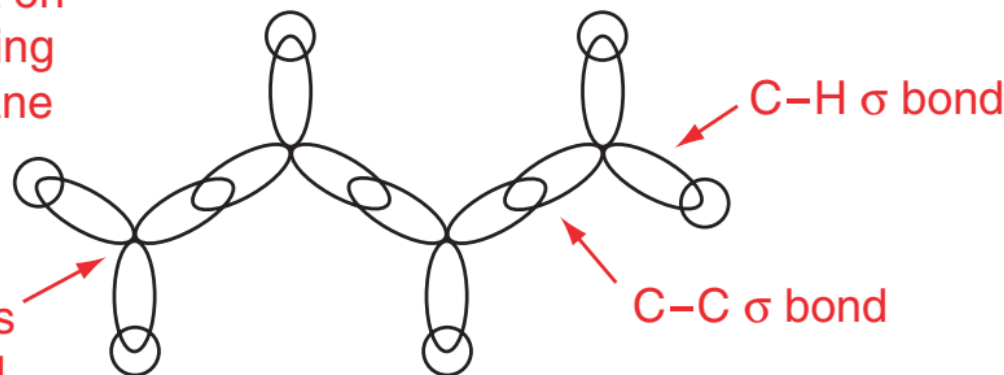
➤ C原子杂化形式: sp^2

➤ 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^m)

• C2-C3旋转势垒 (30 kJ/mol) > 典型C-C单键旋转势垒 (15 kJ/mol)

• 四个 p_π AOs列队形成 ? 个离域 π -MOs , 如何构筑?

1) 可否利用对称性来快速构筑? (思考题!)

2) 利用一维线式体系的波函数规律 – 图形方法

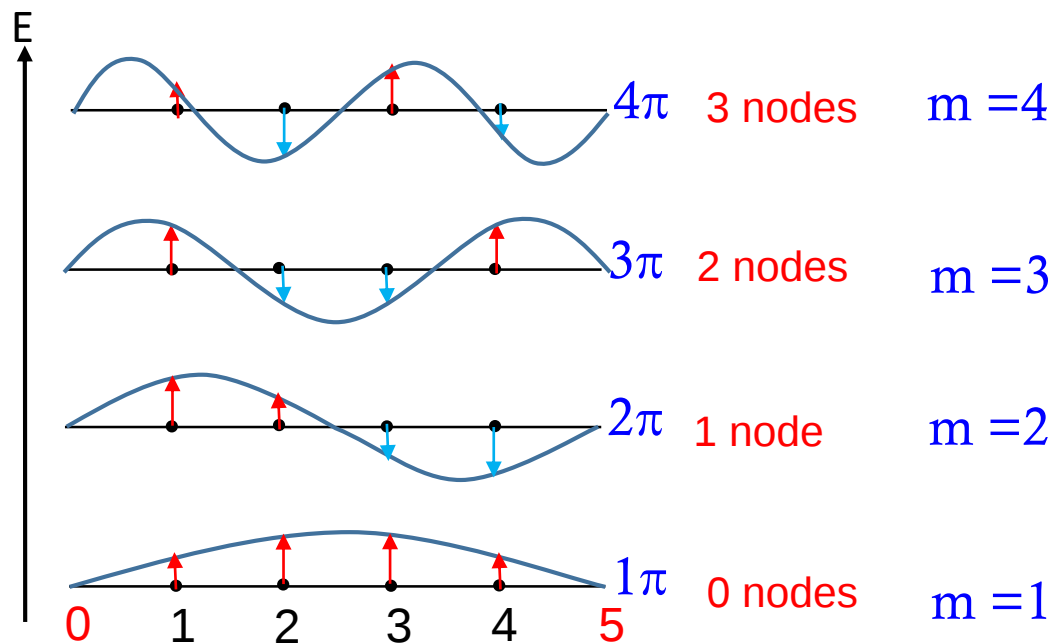




2.9.1 线式多烯烃 π -MOs: 原子轨道线式排列 (图形方法)

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,...,n) 等距离放在一条直线上, 在两端等距离加上两个假想原子(标为 0, $n+1$);
- 以两端假想原子为端节点(波函数值为0), 按轨道能级数 m ($m = 1, 2, \dots, n$) 由低到高的顺序, 在这两点间画出弧度变化总长为 $m\pi$ 的正弦波, 相应能级波函数节点数(不包括端点)必为 $m-1$ 。



其中第 m 个 MO 的波函数为:

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

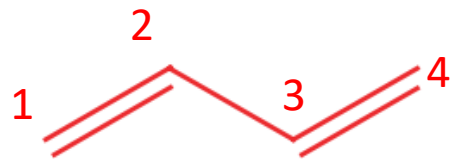
$$c_{m,i} \propto \sin\left(\frac{mi\pi}{n+1}\right) \quad \text{or} \quad c_{m,i} = A \sin\left(\frac{mi\pi}{n+1}\right)$$

i.e., 第 i 个 AO 的组合系数与对应的正弦波函数值成正比!

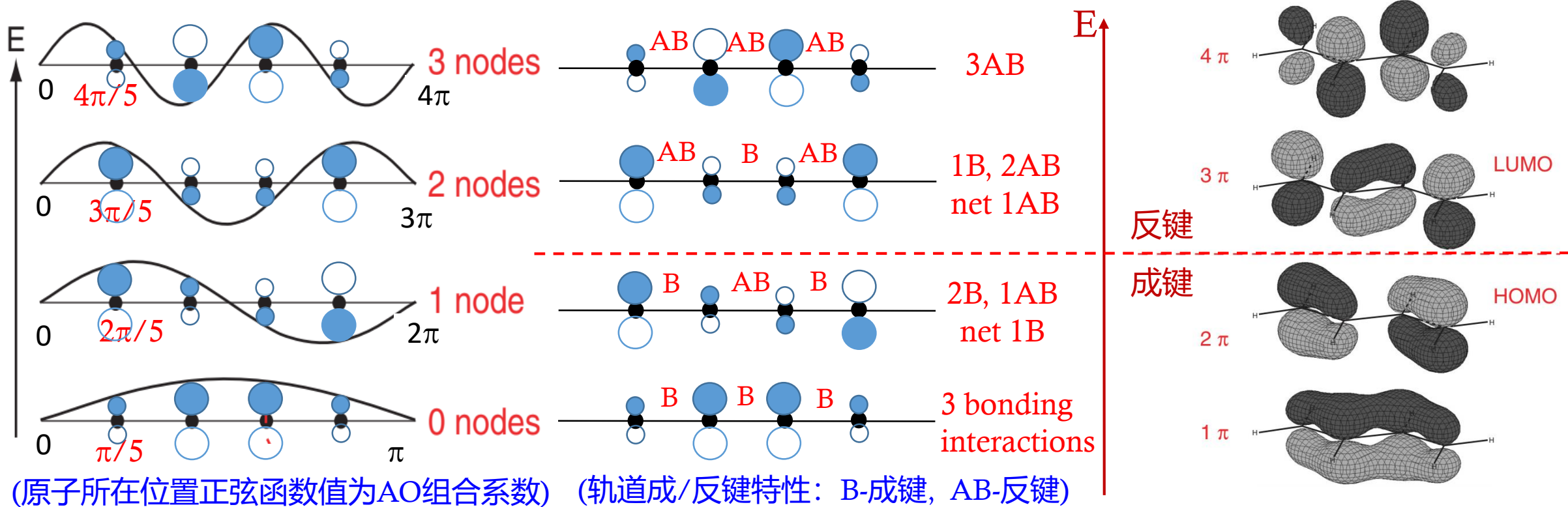
Q: 试写出丁二烯大 π 键4个分子轨道的表达式!



2.9.2 丁二烯的离域 π 分子轨道



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



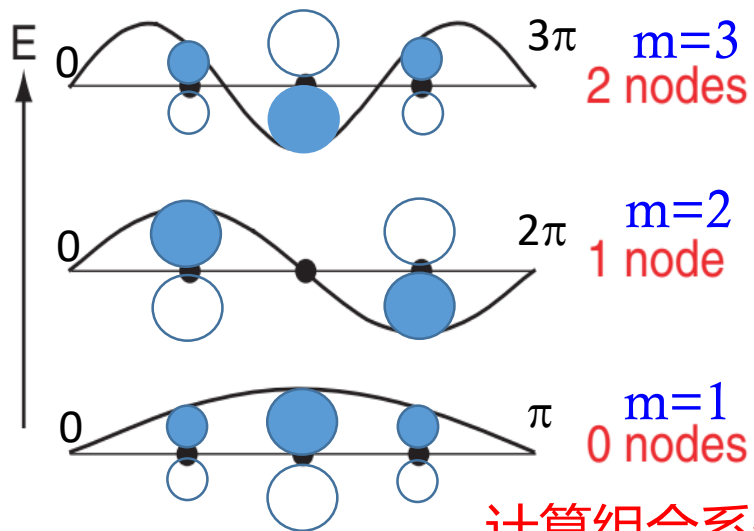
- C2和C3原子间有些许双键特征!
- HOMO&LUMO: 1,4位原子AO贡献大 $\rightarrow$ 亲核&亲电型反应均优先发生于1,4位碳原子!

Q: 试写出烯丙基大 π 键的分子轨道表达式($n=3, m=1,2,3$)!

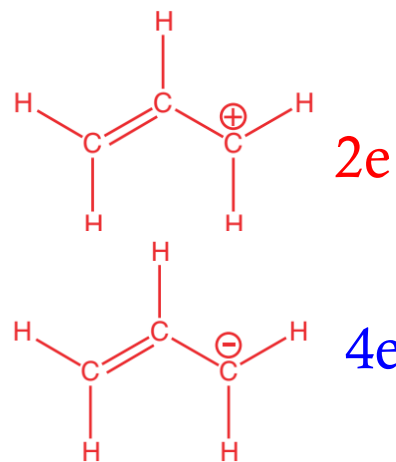
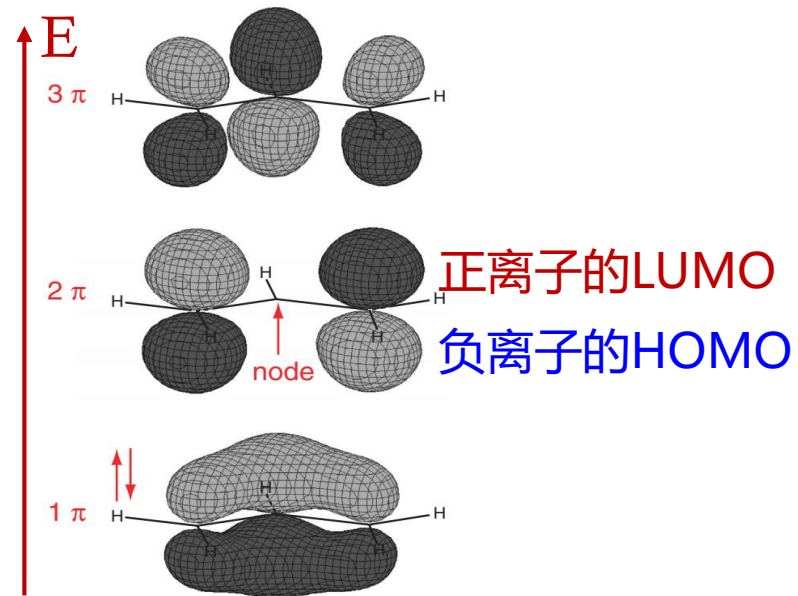
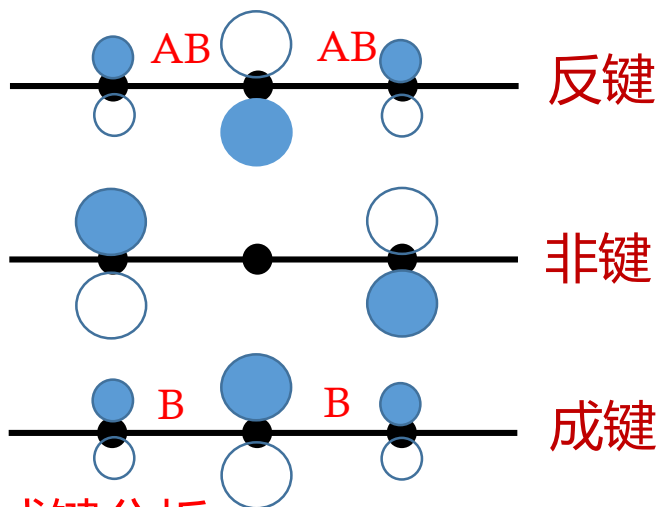


2.9.3 烯丙基正、负离子的离域 π 分子轨道

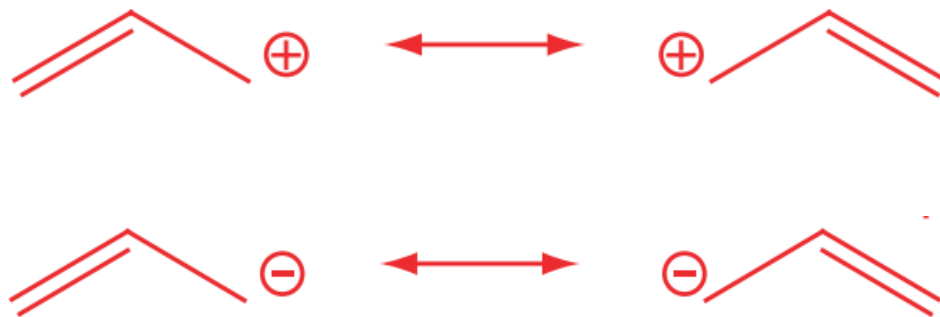
3 AOs $\longrightarrow$ 3 MOs • 图形方法推导



计算组合系数! 成键分析



价键共振结构 (VB resonance structures)



端碳
具亲电性!



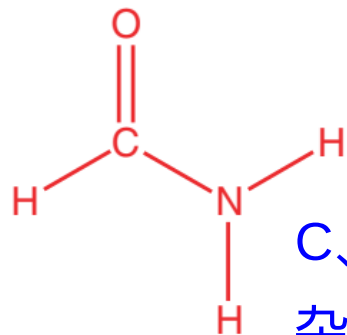
端碳
具亲核性!



三个p原子轨道线式排列形成的分子轨道 – 更多例子

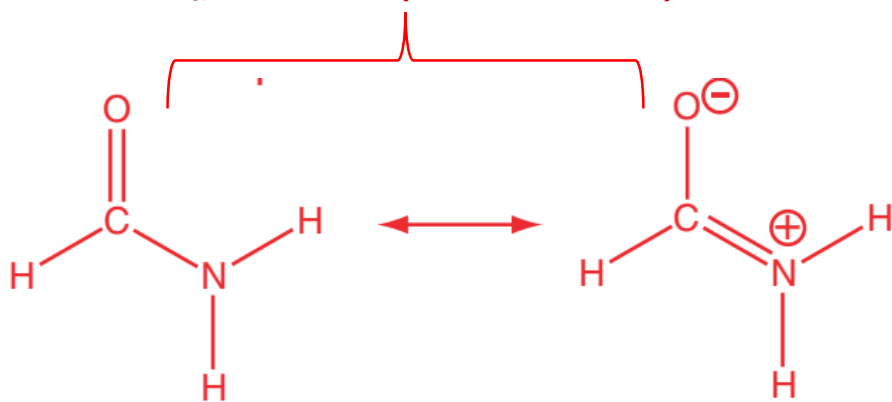
- 组成原子不同，离域分子轨道的组合方式仍相似；

- 甲酰胺



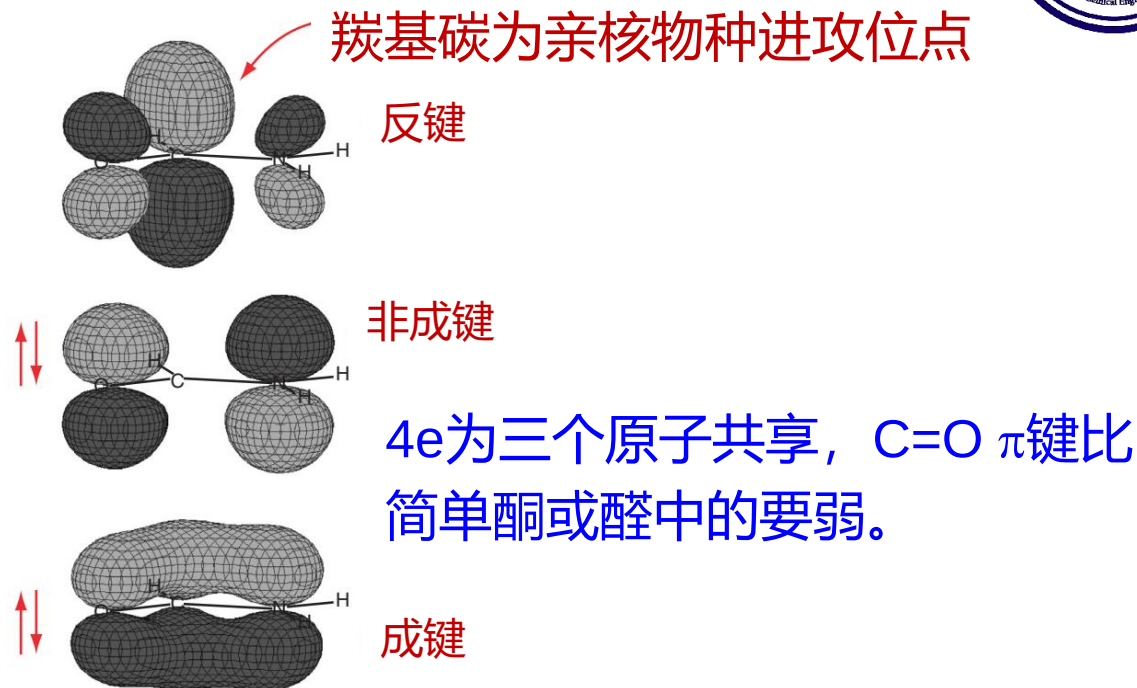
C、N、O 均取 sp^2 杂化，未杂化p轨道形成三个 π MO

价键图像 (VB共振结构)



主要贡献

少量贡献



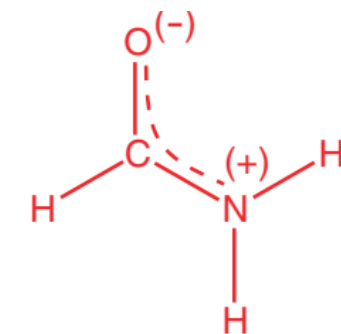
羰基碳为亲核物种进攻位点

反键

非成键

4e为三个原子共享，C=O π 键比简单酮或醛中的要弱。

成键



看似复杂，但更准确的离域 π 键图像！



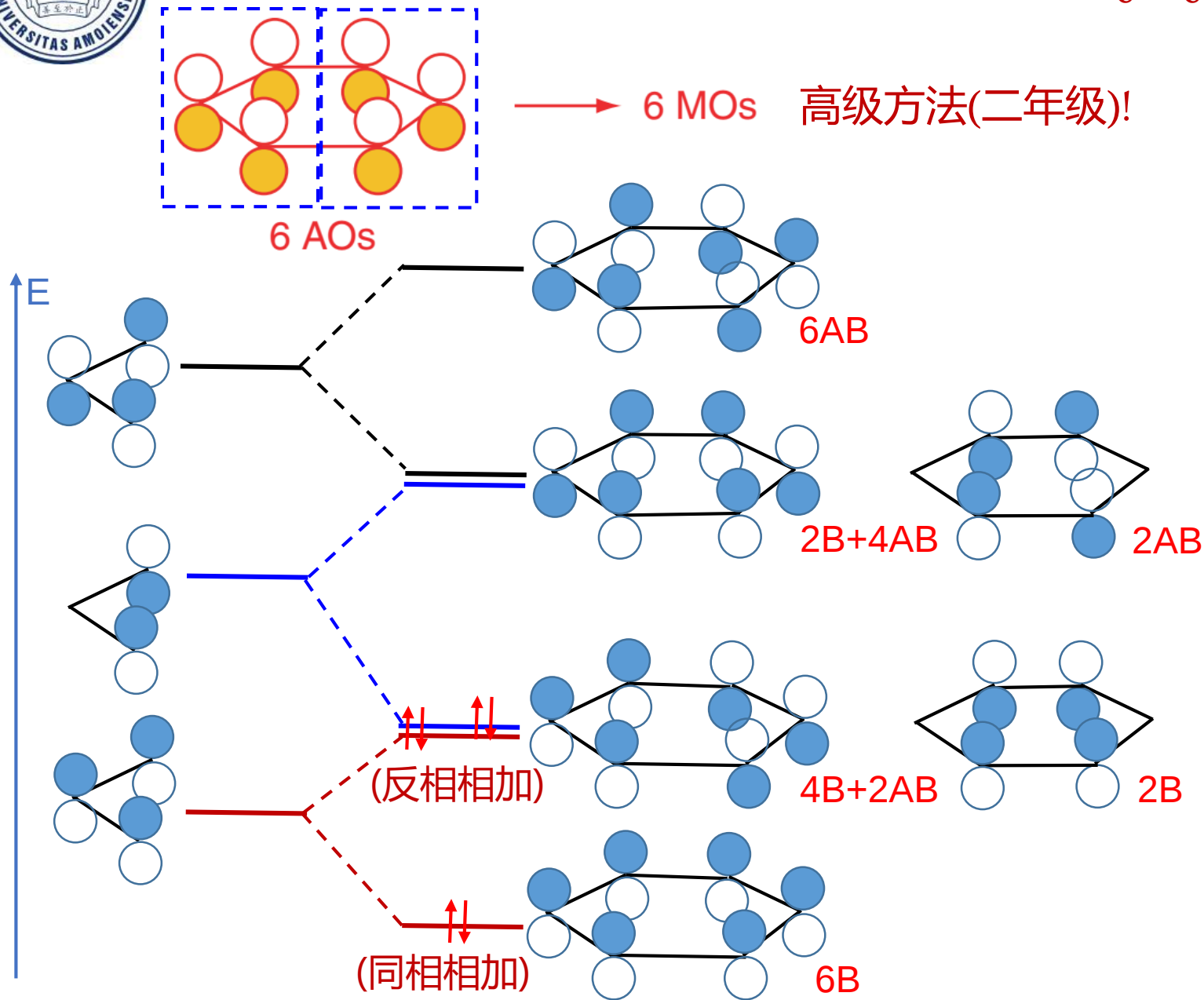
思考题：

- 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），并与2.7.1中获得的进行比较，有何异同？



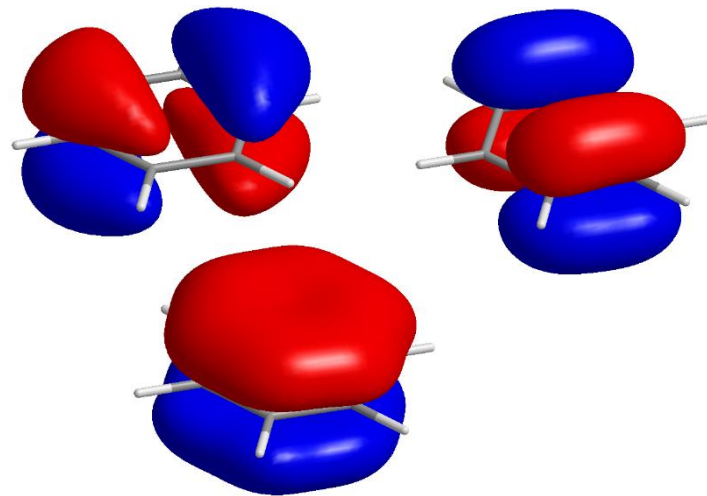
2.9.4 环状离域 π 分子轨道

例: C_6H_6 π_6^6



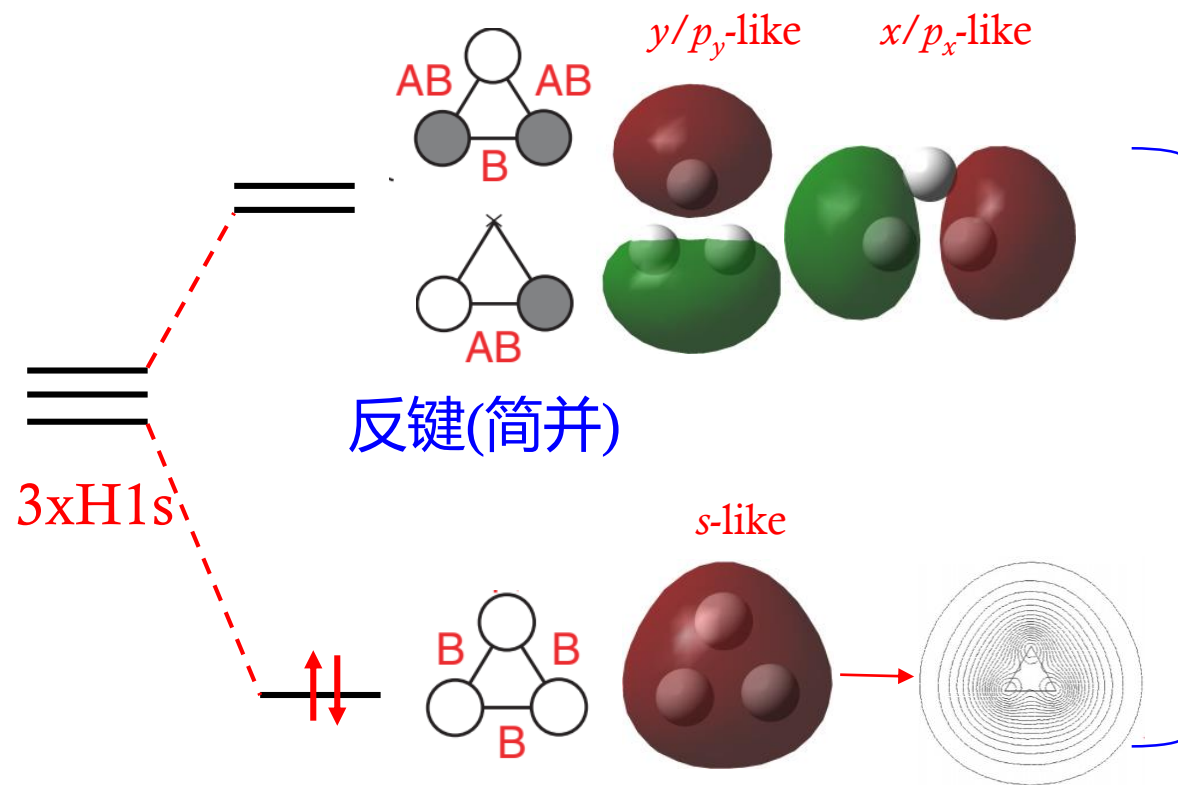
➤ 能否分而治之, 由两个三中心体系 π -MOs组合得到?

- 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

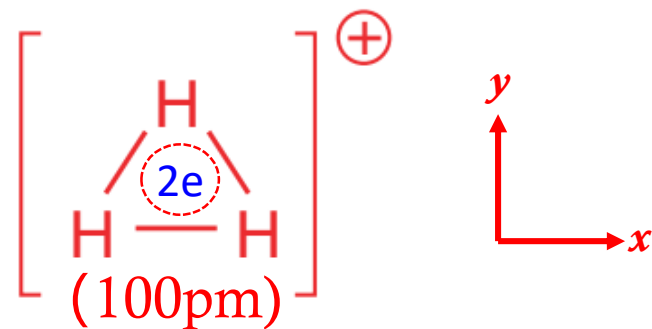
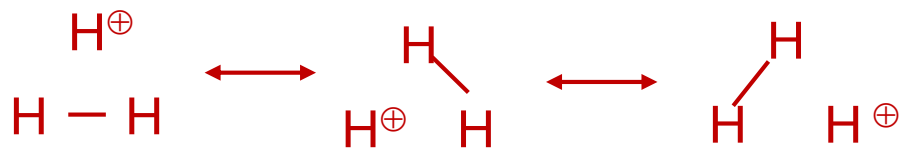




2.9.5 σ 离域：环状 H_3^+ 离子



H_3^+ 的价键共振结构



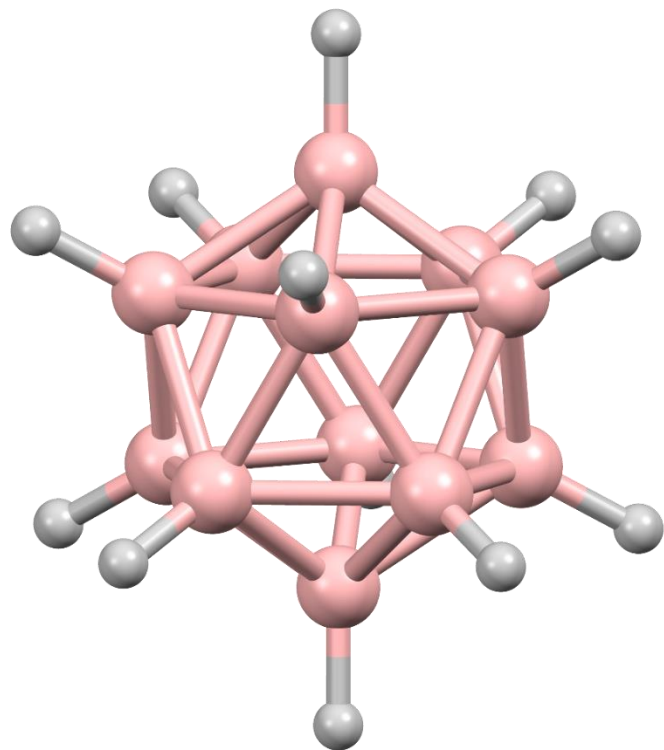
- 只能描述为“三中心双电子($3c2e$)键”
- σ 芳香性!
- 定域分子轨道方法无法描述此类体系成键!

思考题：这里给出了三个等价原子轨道组合成对称轨道(SOs)的定性组合规律，试在此基础上运用对称性匹配原则构筑 BH_3 的分子轨道图。

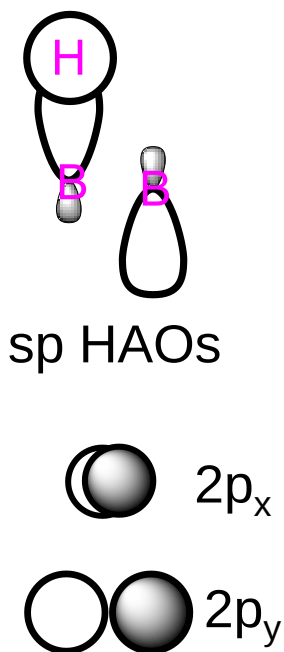


2.9.6 σ 离域：多面体(碳)硼烷

➤ 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)



- $N(VE) = 4n+2$, 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~sp杂化, 形成 n 个 B-H 2c2e LMOs
- 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.
- **Wade规则**: 闭式硼烷、碳硼烷的簇络电子对数为 $n+1$.



End of chapter 2

