



# 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)

II-m-2

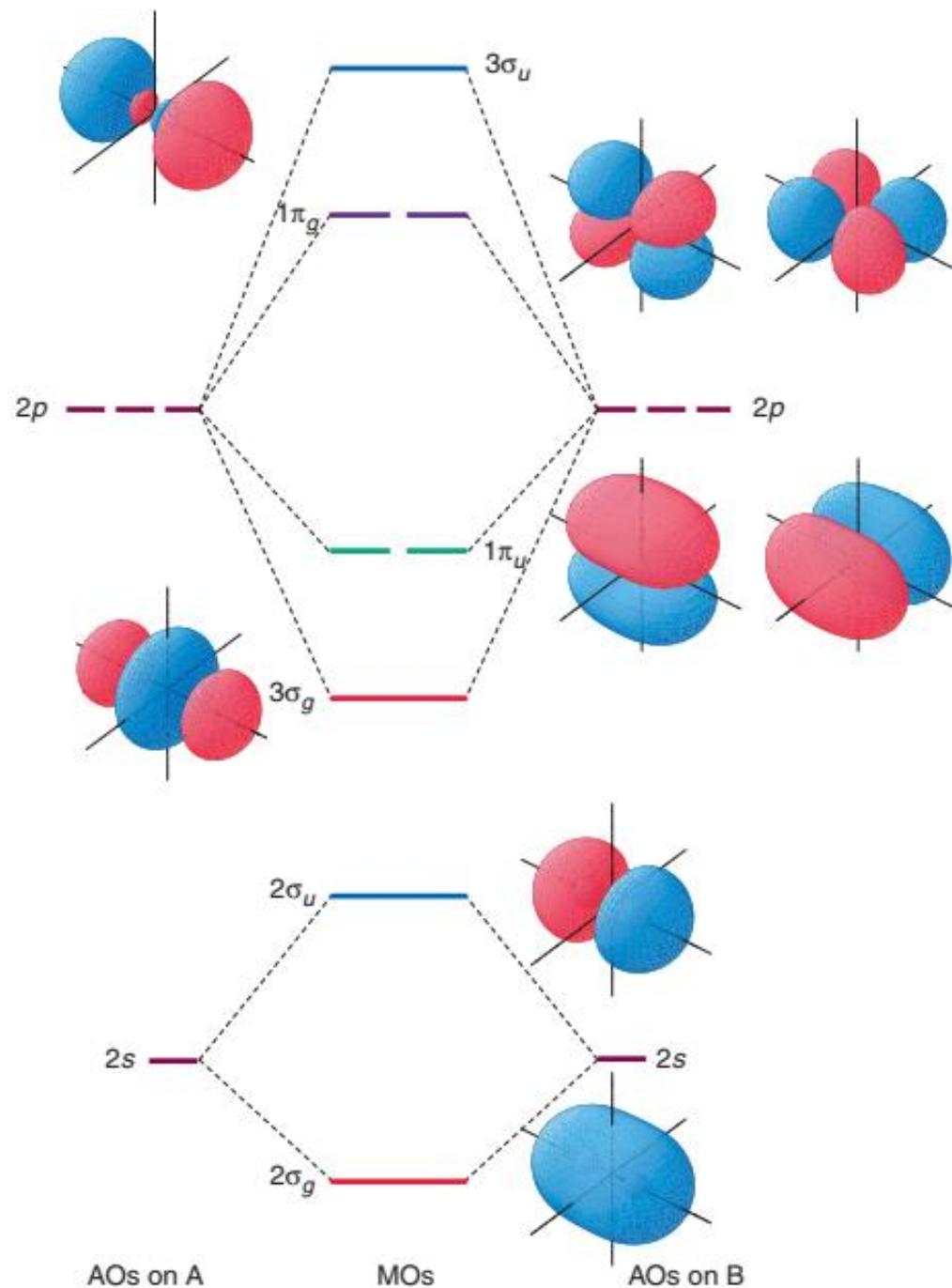
Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: [xinlu@xmu.edu.cn](mailto:xinlu@xmu.edu.cn)



## 第二周期元素同核双原子分子的分子轨道图

- 只有当2s-2p能差大时适用! ?
- 2p轨道间以不同重叠形式成键时的能级高低顺序为:  
 $\sigma < \pi \ll \pi^* < \sigma^*$
- Q:  $F_2$ 分子的分子轨道能级图、键级, 是否具顺磁性? (快速回答! )





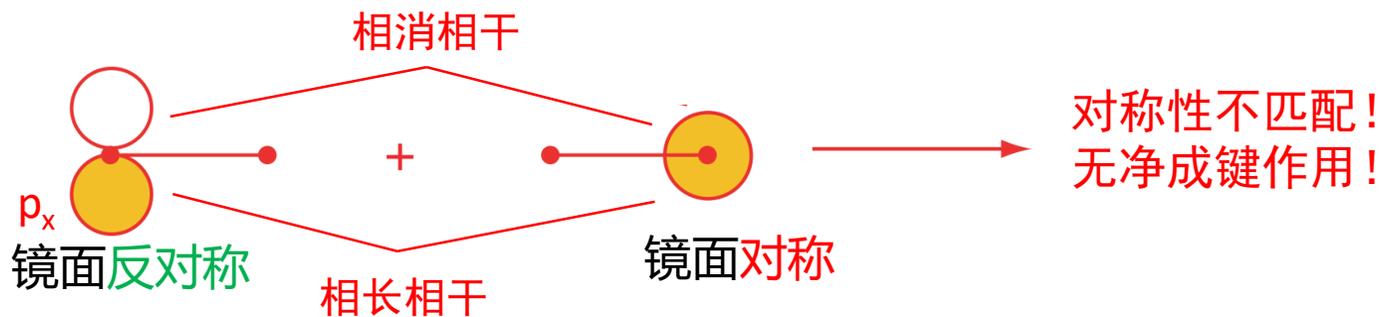
# 2.2 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

## 1) 对称性匹配 (首要条件!)



两AOs相对于键轴的旋转操作及包含键轴的镜面操作均对称!

Q: 画出其反键MO?



两AOs相对于包含键轴镜面的反映操作对称性正好相反!

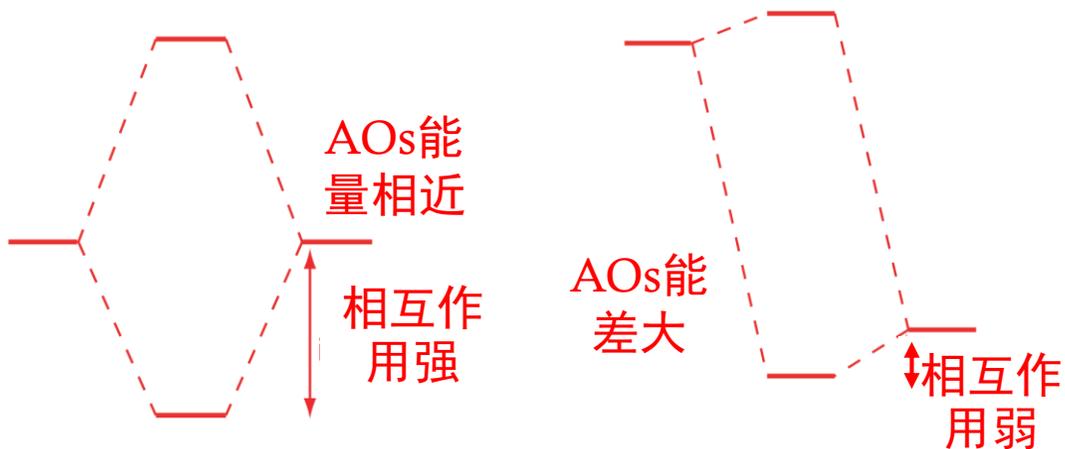


两AOs相对于包含键轴的同一个镜面的反映操作对称性不匹配!



## 2.2 原子轨道有效重叠形成分子轨道的条件

### 2) 能量相近

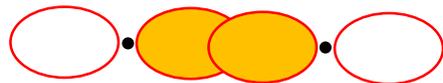


C  $2p_z$  与 C  $2p_z$

能量相近(同)

较为收缩

→ 成键强



Ge  $4p_z$  与 Ge  $4p_z$

能量相近(同)

较为弥散

→ 成键弱

### 3) 参与成键的轨道大小也会影响其重叠程度:

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

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

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

一些共价键的键能数据:

Cl-Cl: 247 kJ/mol

Br-Br: 193 kJ/mol

I-I: 151 kJ/mol

HCl: 431 kJ/mol

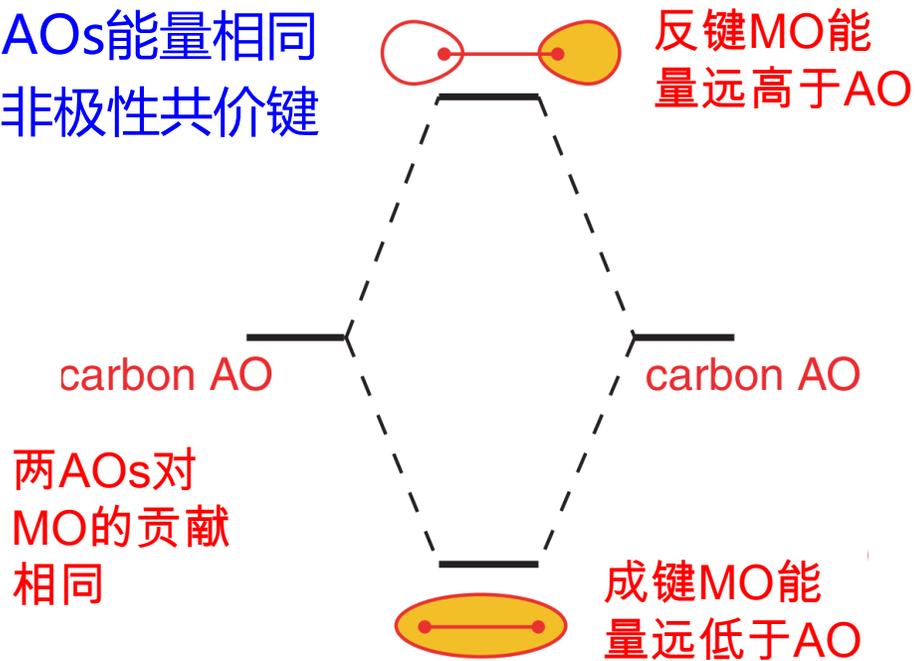
HI: 299 kJ/mol



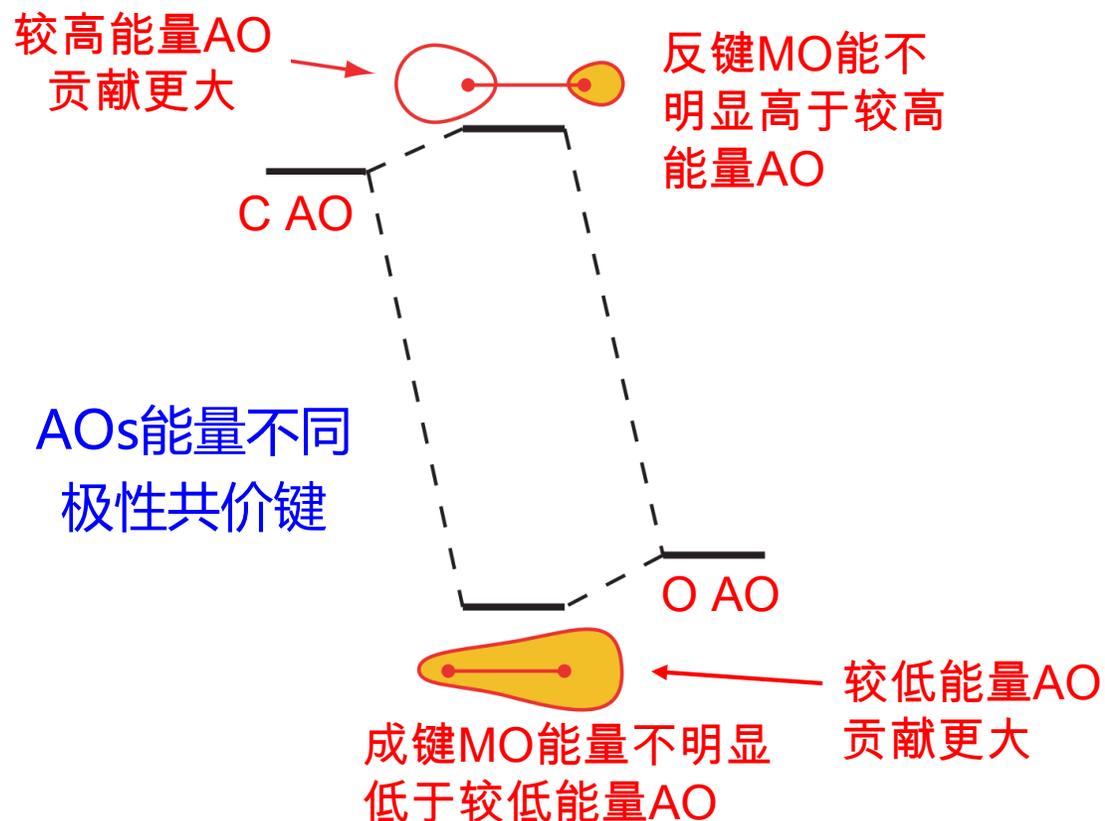
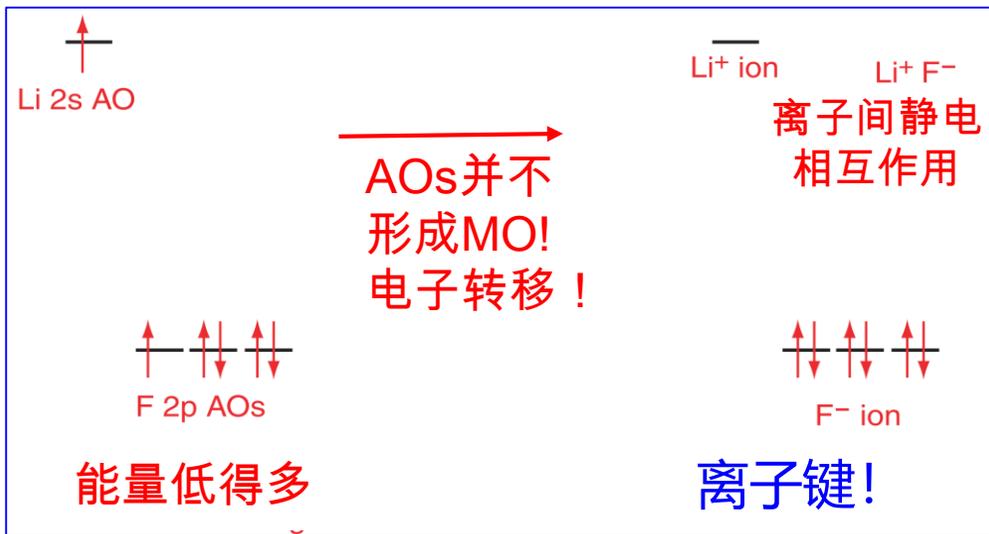
# 2.3 异核双原子分子

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

AOs能量相同  
非极性共价键



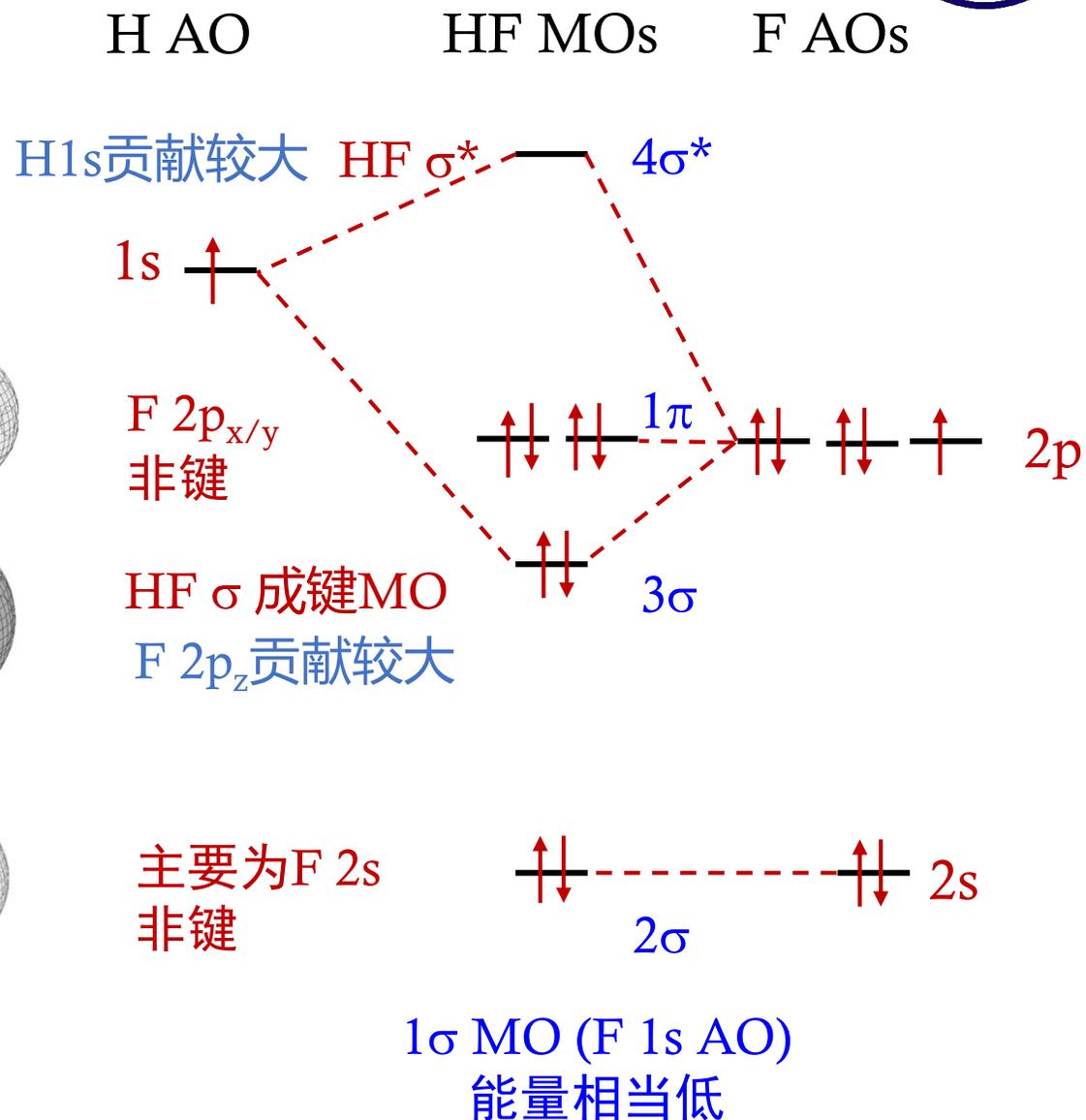
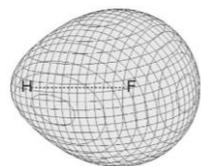
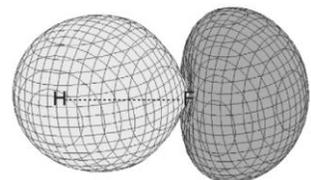
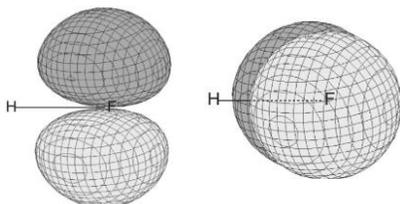
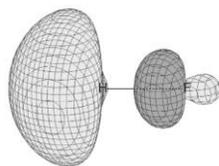
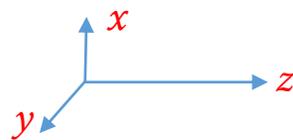
两个原子同等贡献形成分子轨道—非极性共价键，成键电子为两个原子共享！





## 2.3.1 HF分子轨道图

- H: 1s (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 $\sigma$ MO 电子密度主要在F  $2p_z$
- HF键极性: **(+)H-F(-)**
- 标记分子轨道
- $\text{OH}^-$  --与HF等电子, 有相似分子轨道图像





## 2.3.2 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	$\mu$ (D)
LiH	5.88
HF	1.82
HCl	1.08
HBr	0.82
HI	0.44
CO	0.112
NO	0.153
ICl	0.65
BrCl	0.57
KBr	10.41
KCl	10.27

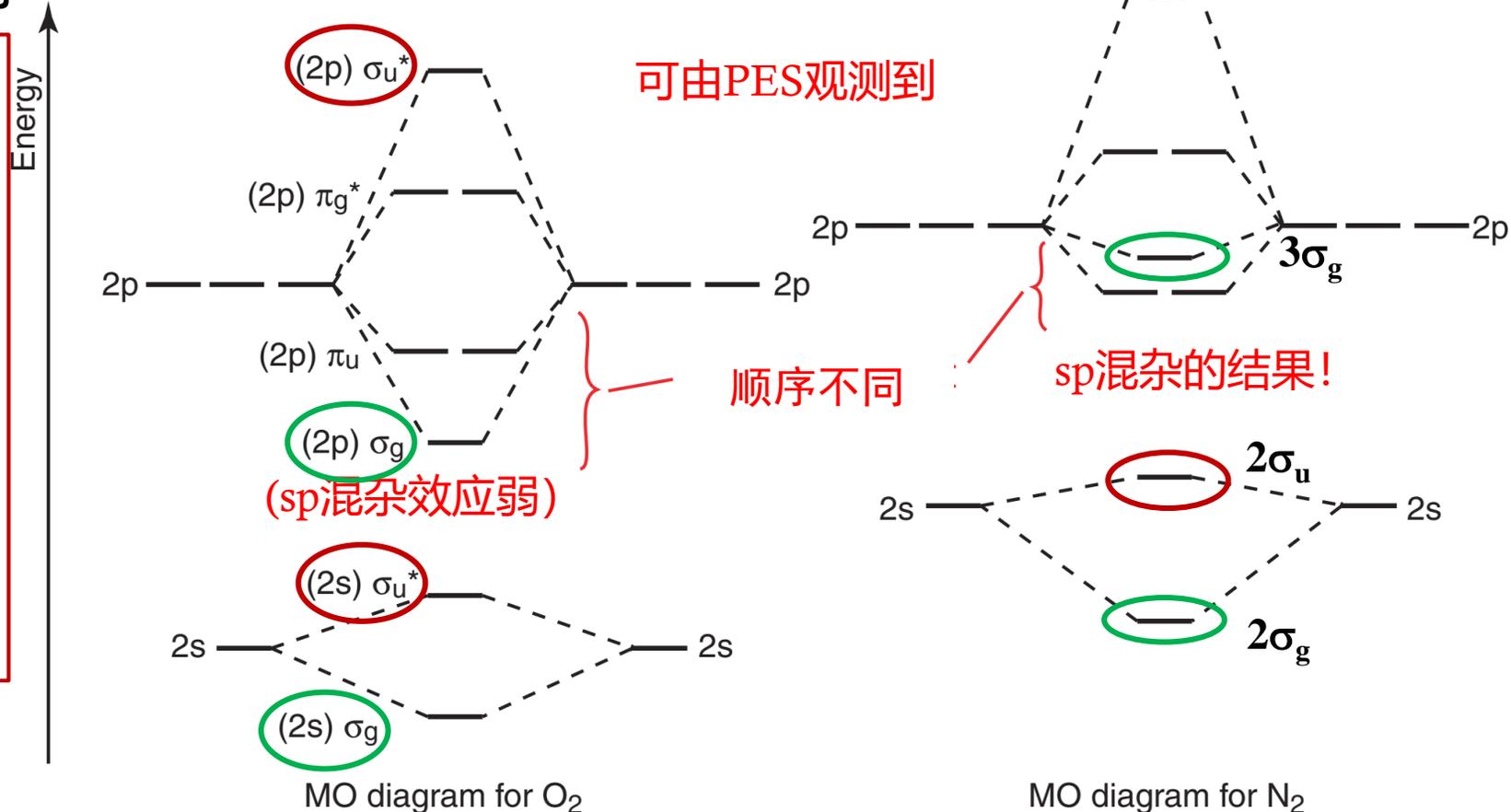


# 2.4 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

## ➤ sp混杂---同核双原子分子

- B、C、N等原子的2s、2p轨道能隙\*(N ~ 12.4, C~8.8, B~5.7eV vs. O 16.4 eV)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!



同种原子轨道组合



一级近似MO

相同对称性  
σ-MOs组合

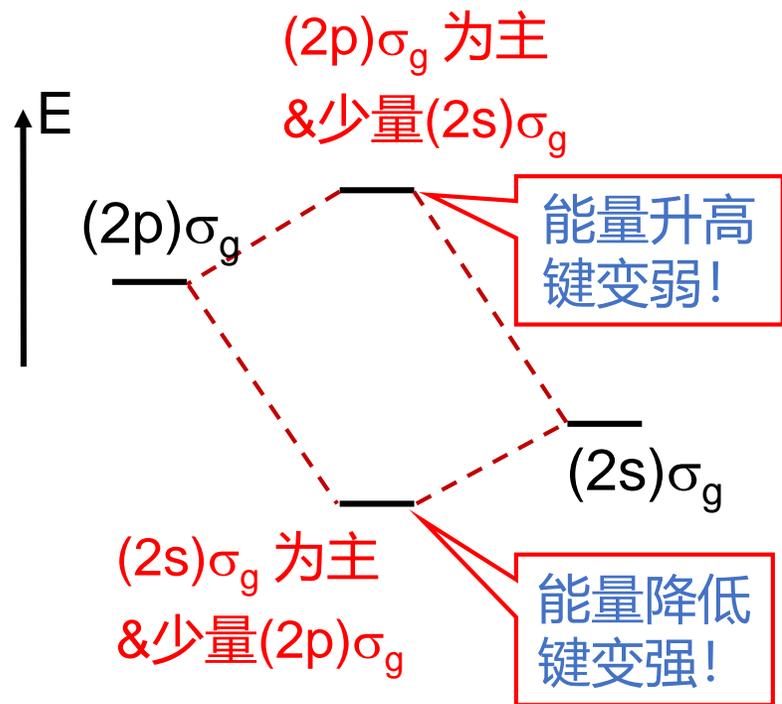
更准确的MOs



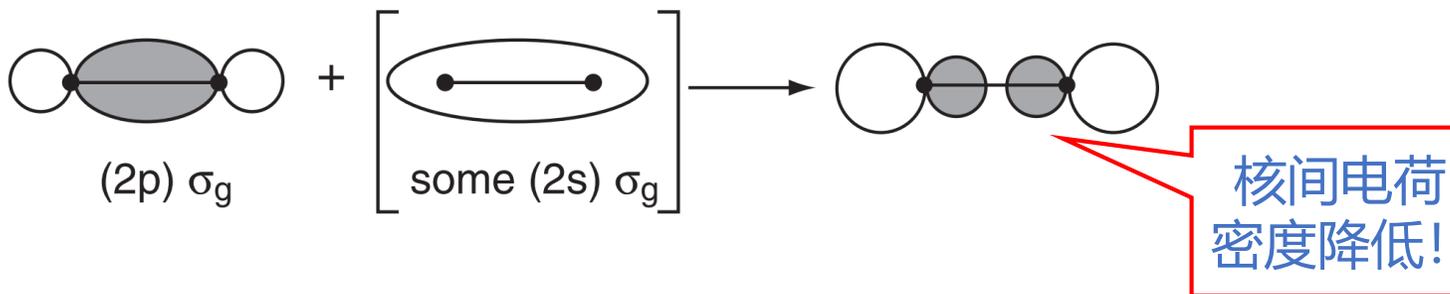
# 2.4 原子轨道混杂 (mixing of AOs)

➤ 如何考虑sp混杂?

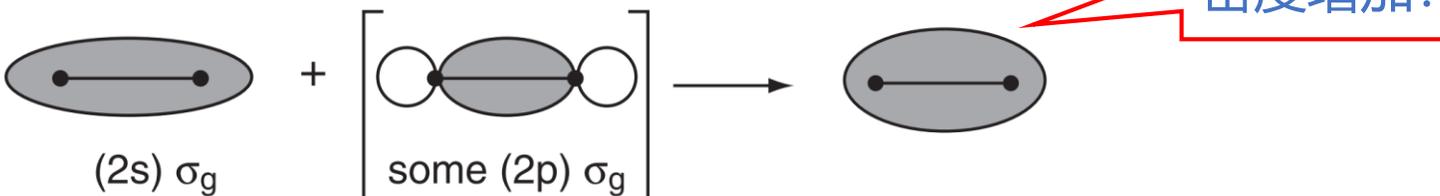
- 将一级近似下**对称性相同、能量相近**的 $(2s)\sigma_g$  和  $(2p)\sigma_g$  MOs组合; 类似地, 将  $(2s)\sigma_u^*$  和  $(2p)\sigma_u^*$  MOs组合!
- 一级近似下MO能量越近, 相互作用越强, sp混合后形成的新分子轨道能级分裂程度越大!



异相混合(Out-of-phase mixing)



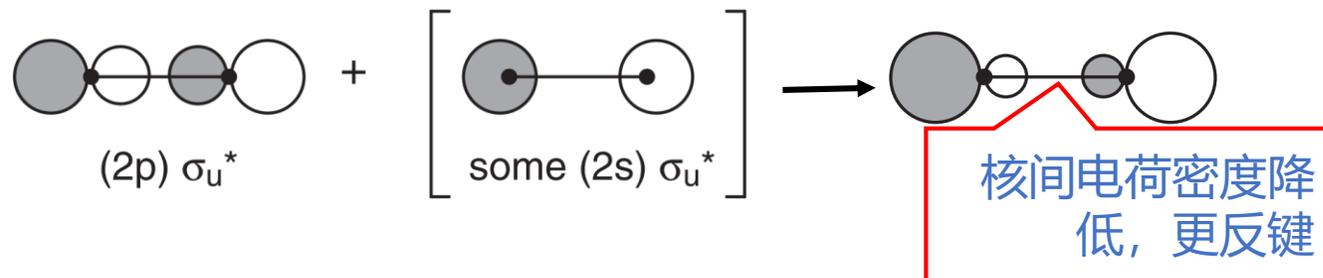
同相混合(In-phase mixing)



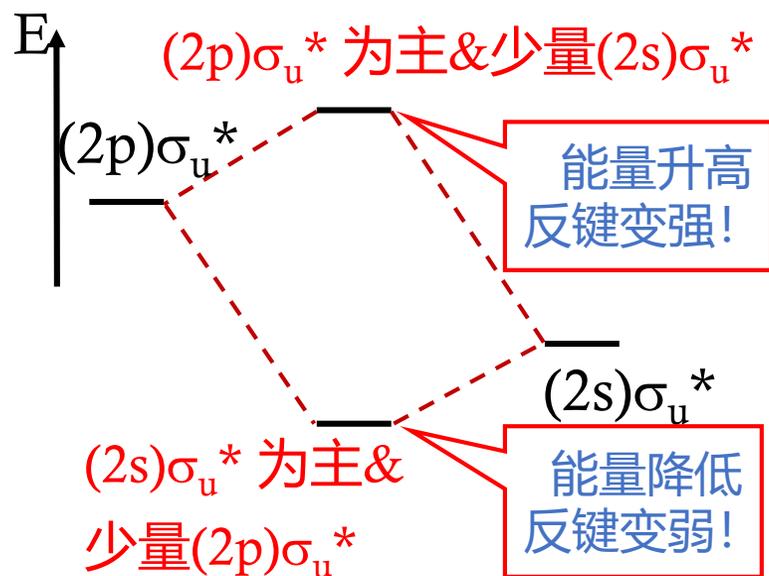
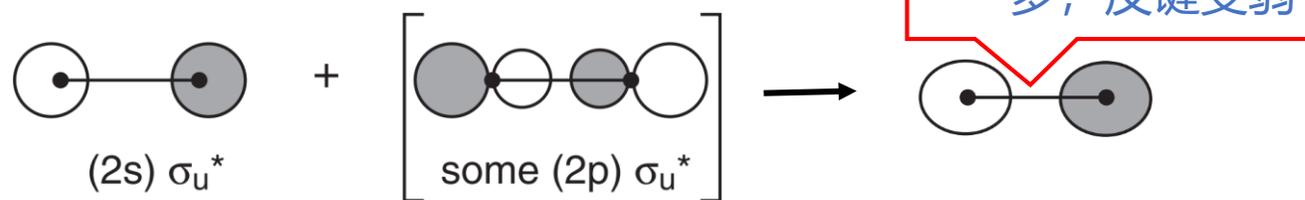


- $(2s)\sigma_u^*$  和  $(2p)\sigma_u^*$  分子轨道的混合亦相似

### 异相混合(out-of-phase mixing)

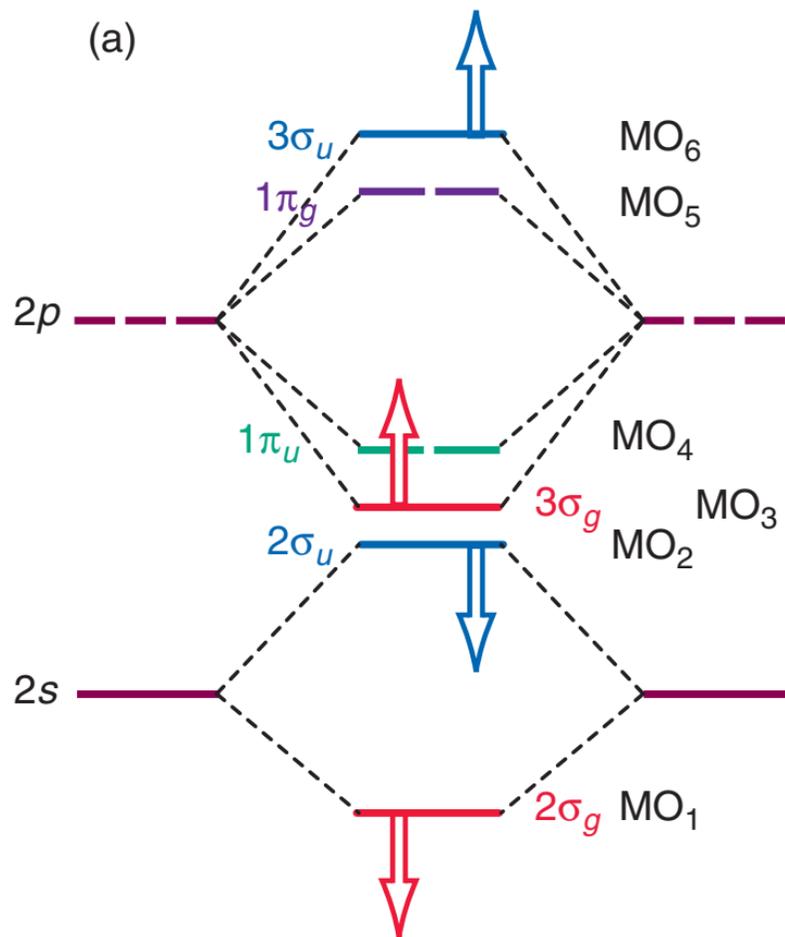


### 同相混合(in-phase mixing)

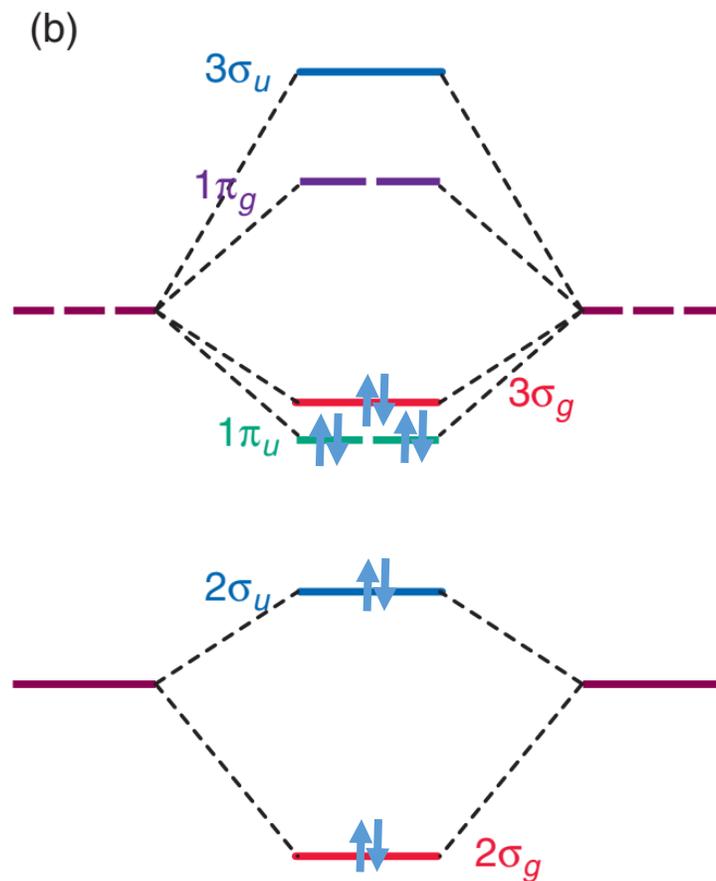




# sp混杂前后分子轨道能级变化



sp混杂前(一级近似)



sp混杂后

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

- sp混杂对称性许可, 程度高低有差异而已!
- Sp混杂后分子轨道符号中不宜标明原子轨道!

➤  $N_2$ :  $N(VE) = 10$

• HOMO  $\sim 3\sigma_g$

• B.O. =  $(8-2) = 3$

• VB结构:



➤ sp混杂较为显著:

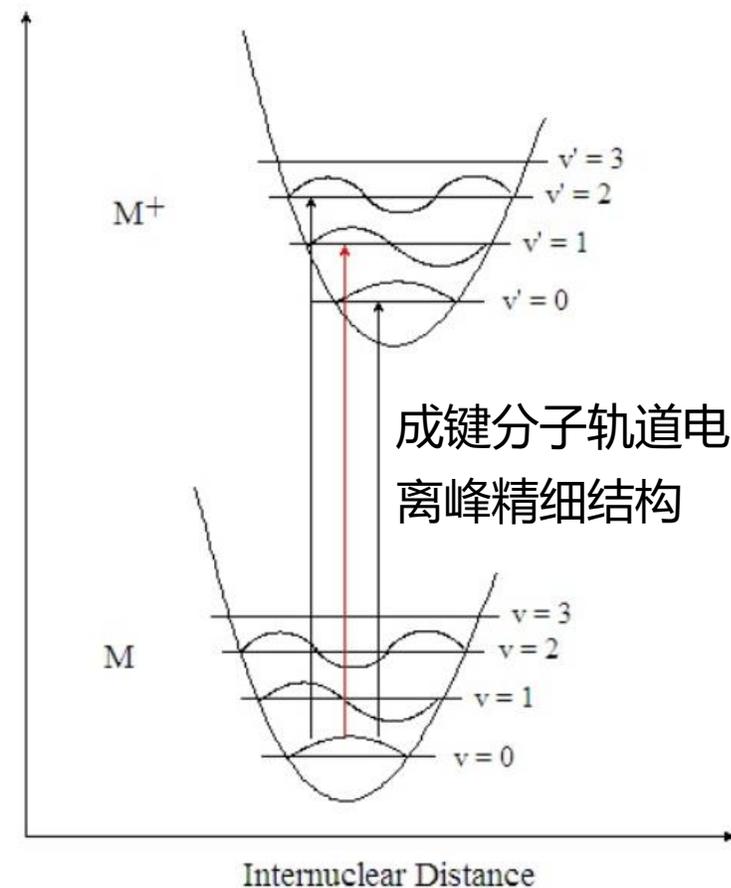
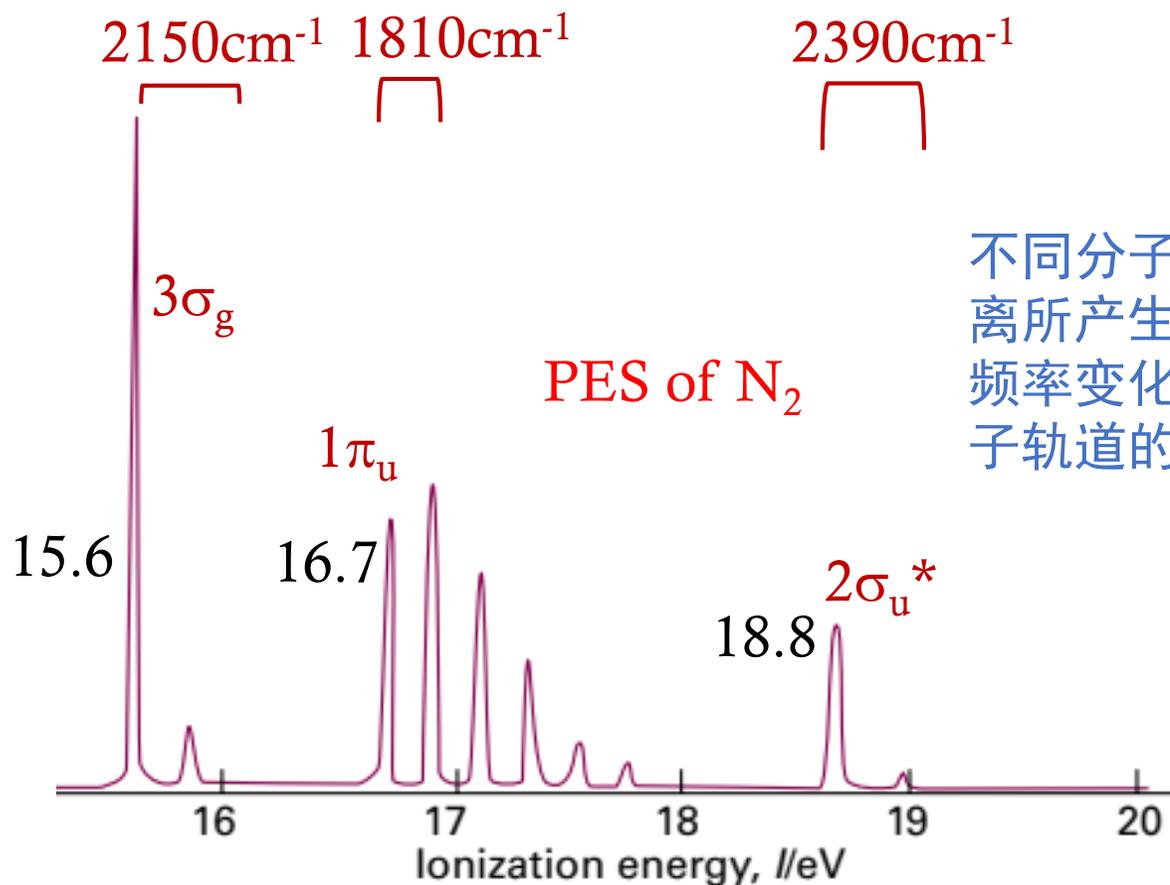
$X_2$  (X = Li, Be, B, C, N)



# PES of N<sub>2</sub>



- N<sub>2</sub>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

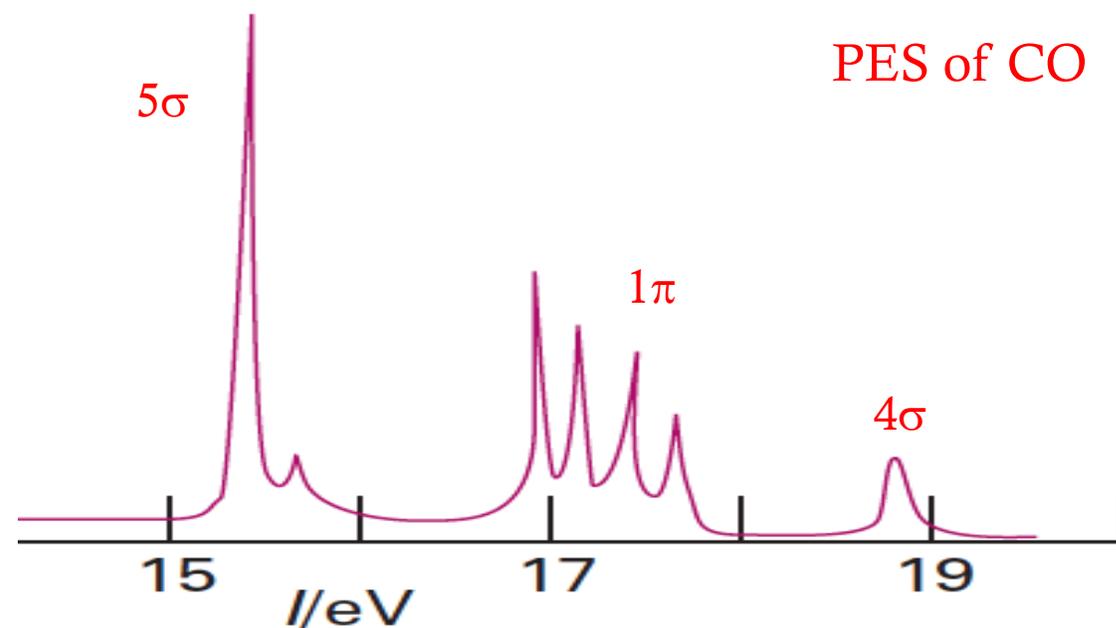
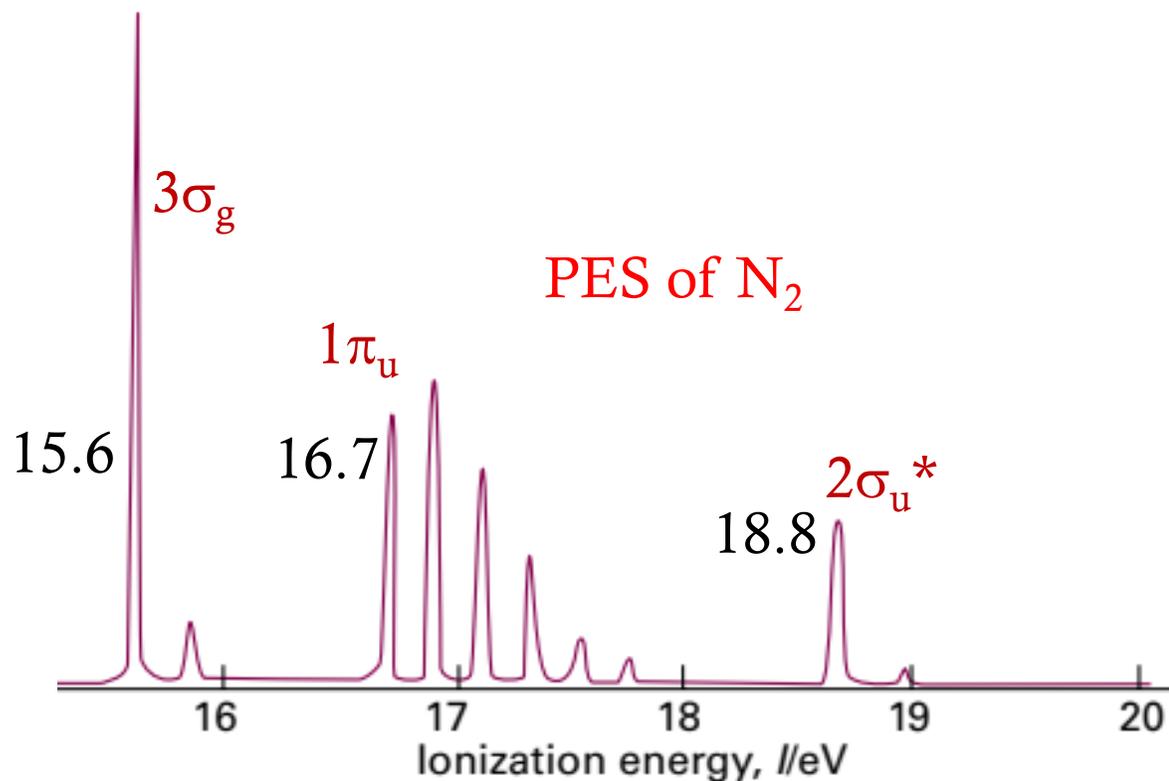




# PES: N<sub>2</sub> vs. CO --等电子体



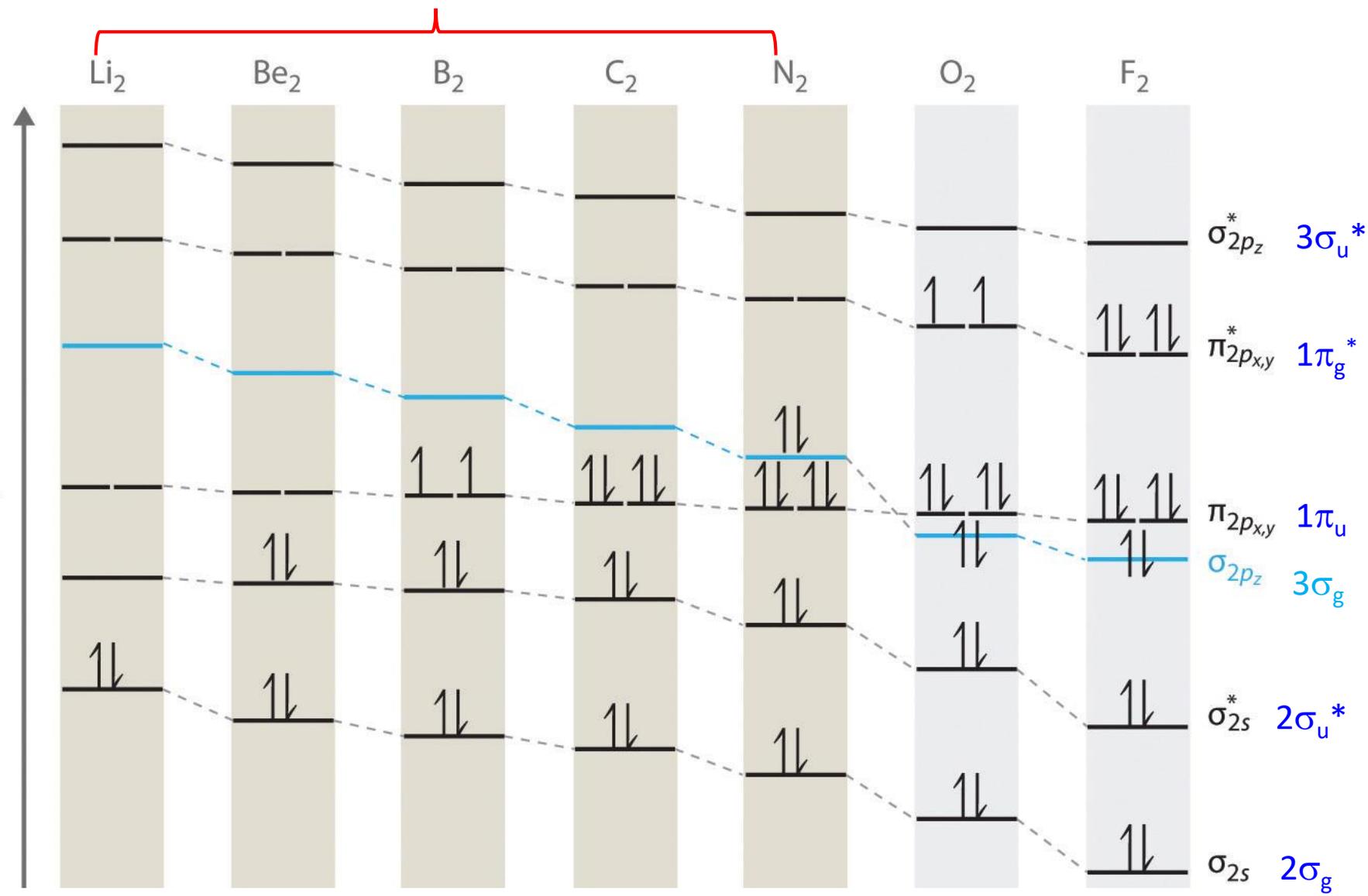
- N<sub>2</sub>电子排布(组态):  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 2\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$
- CO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$  与N<sub>2</sub>为等电子体—电子数相同、成键方式相似





sp-混杂

X<sub>2</sub>分子轨道能级图



B.O.  
 $R_e(\text{\AA})$

1  
2.672

0  
NA

1  
1.589

2  
1.242

3  
1.098

2  
1.207

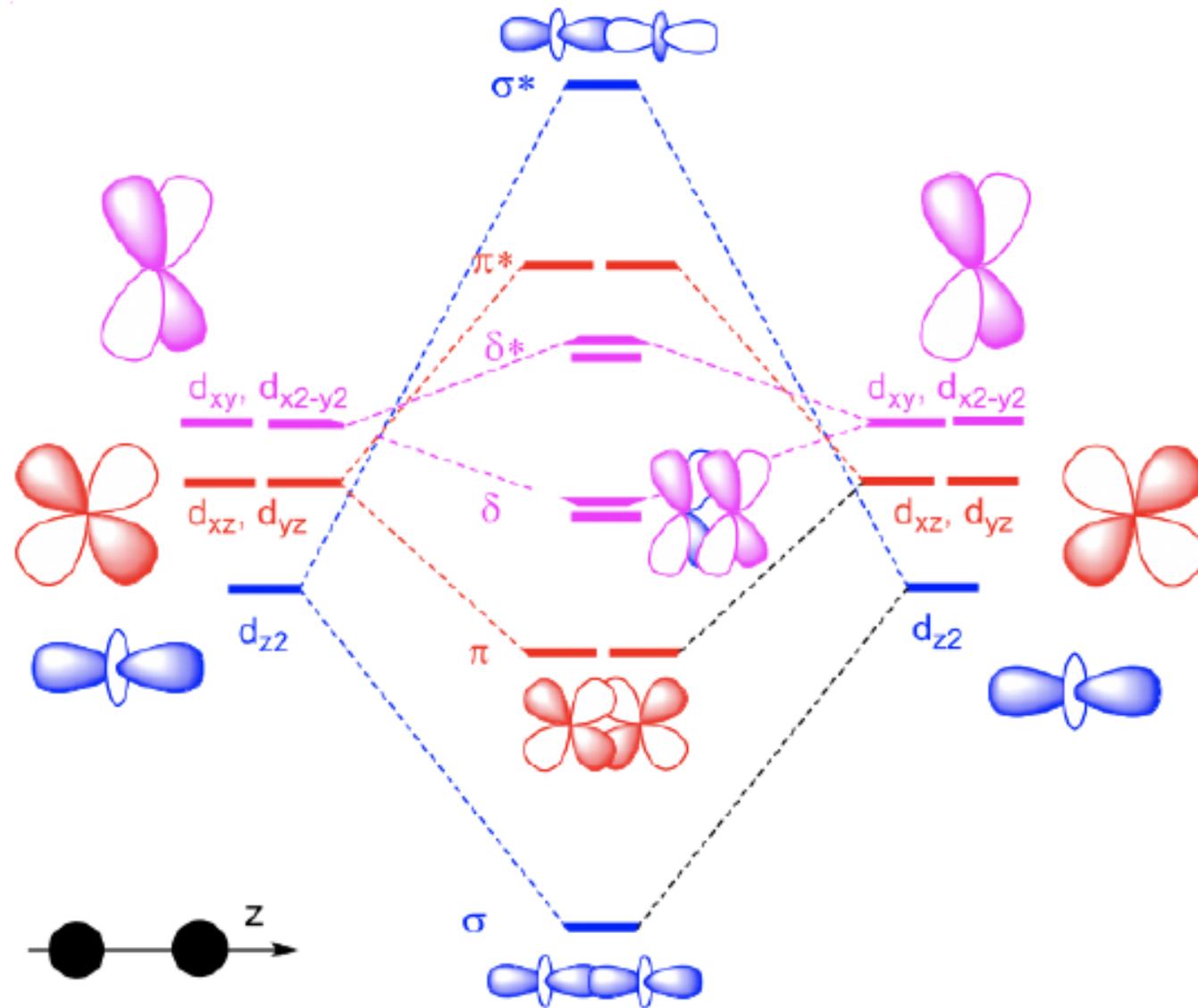
1  
1.417



## 2.5 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!





# 作业:

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



## 2.6 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:  $\psi_j = \sum_i c_{i,j} \phi_i$

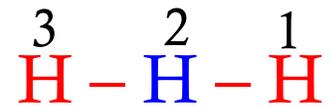
第j个分子轨道                      第i个原子轨道

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!

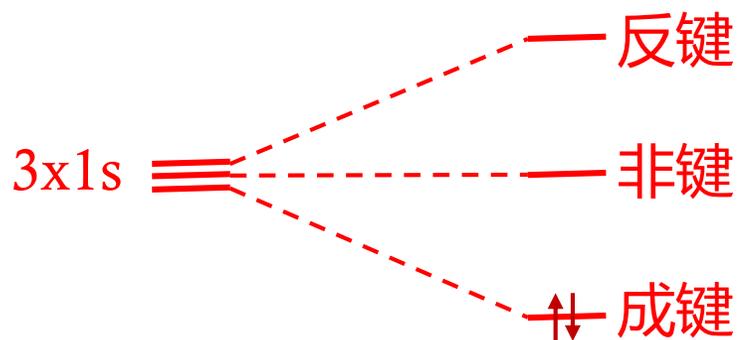
- 轨道数守恒:  $n$ 个原子轨道组合得到 $n$ 个分子轨道!
  - 组合两原则: 分子轨道的组成原子轨道必须**对称性匹配**且**能量相近!**
  - 对称性规则: 分子轨道波函数相对于分子对称操作要么对称，要么反对称! !
- 分子量子力学中有基于对称性原理的方法来构筑和计算多原子分子的离域分子轨道--二年级学习!



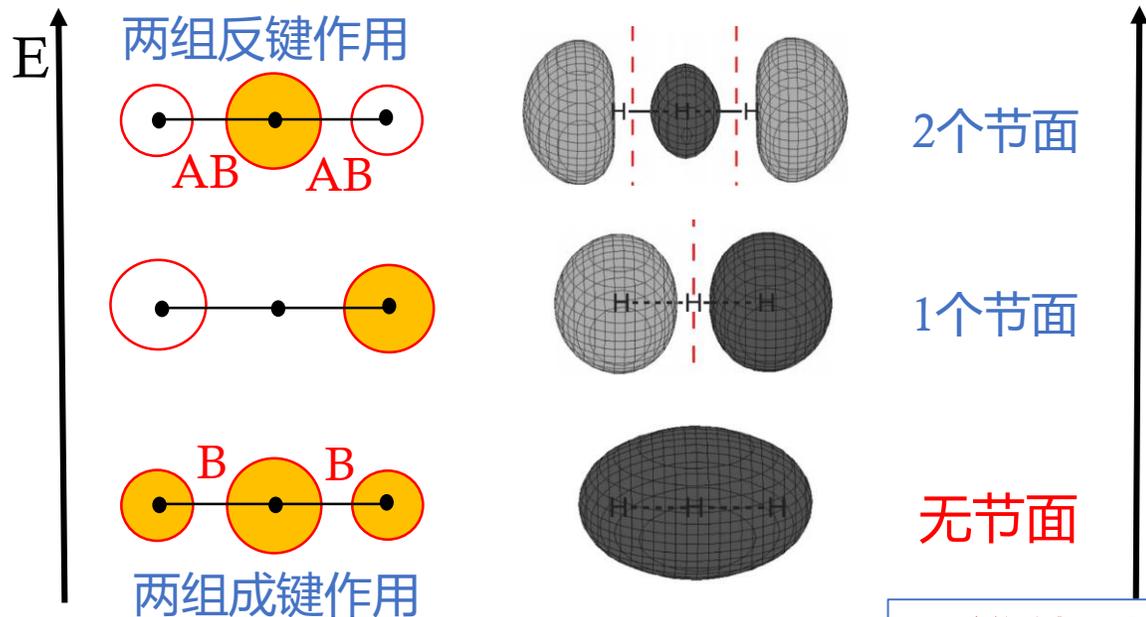
# 2.6.1 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子 (直线型)



➤ 3个直线排列H原子的1s轨道组合 → 形成 3个MOs



(一维线式排列的三个同型AO的组合规律)



节面数依序增多

- 每个MO均离域于整个分子;
- 占据轨道电子离域于整个分子

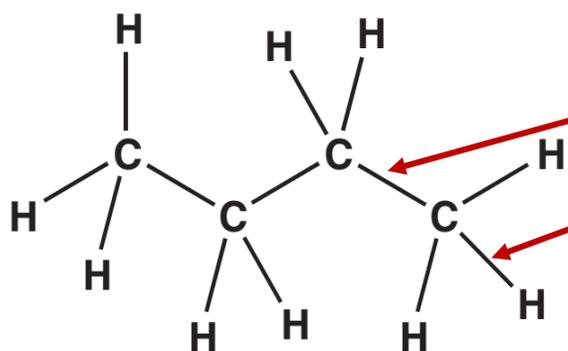
一维体系的波函数垂直键轴的节面规律



## 2.6.2 更大的分子 -- 丁烷 ( $C_4H_{10}$ )

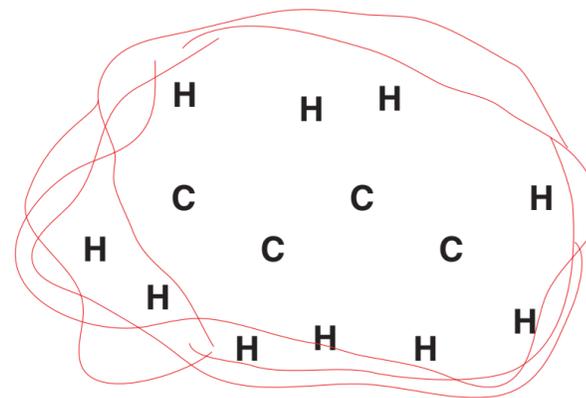
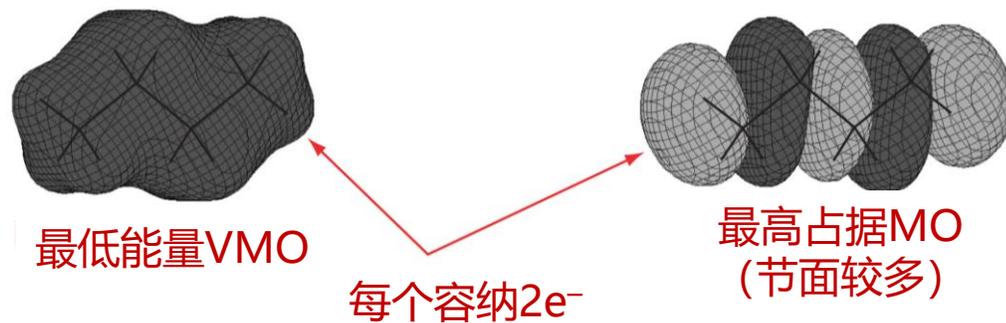
$$N(\text{VAO}) = 4 \times 4 (\text{C}) + 10 \times 1 (\text{H}) = 26 \quad N(\text{VE}) = 26 \quad \longrightarrow \quad N(\text{VMO}) = ?$$

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



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。

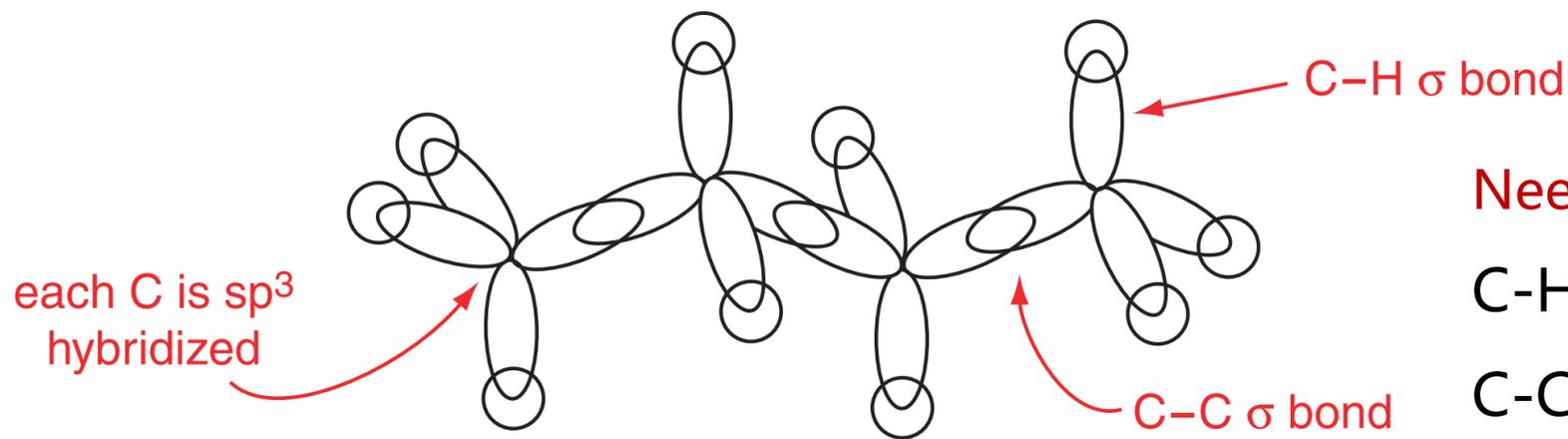
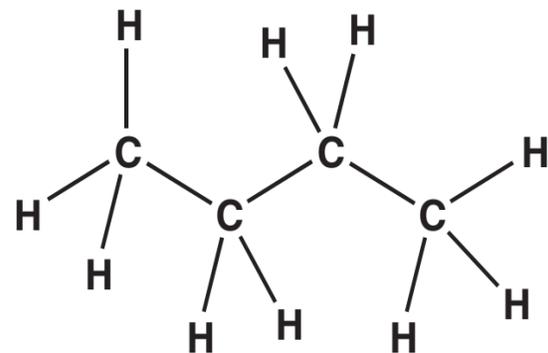


MO 图像--26 个电子占据 13 个离域 MOs, 每个 MO 容纳 2 个电子。



## 2.6.8 丁烷 $C_4H_{10}$ 的近似(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、反键 $\sigma$ 型LMO。



Need two to describe the LMOs:

C-H  $\sigma$  bonds: 10  $\uparrow$

C-C  $\sigma$  bonds: 3  $\uparrow$

(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!

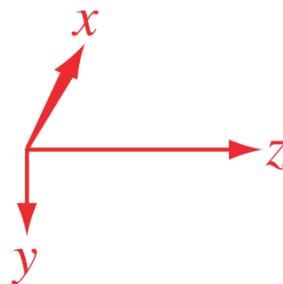
- 原子轨道杂化的本质: 基于分子结构来理解成键的**唯象**数学工具!

- 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!

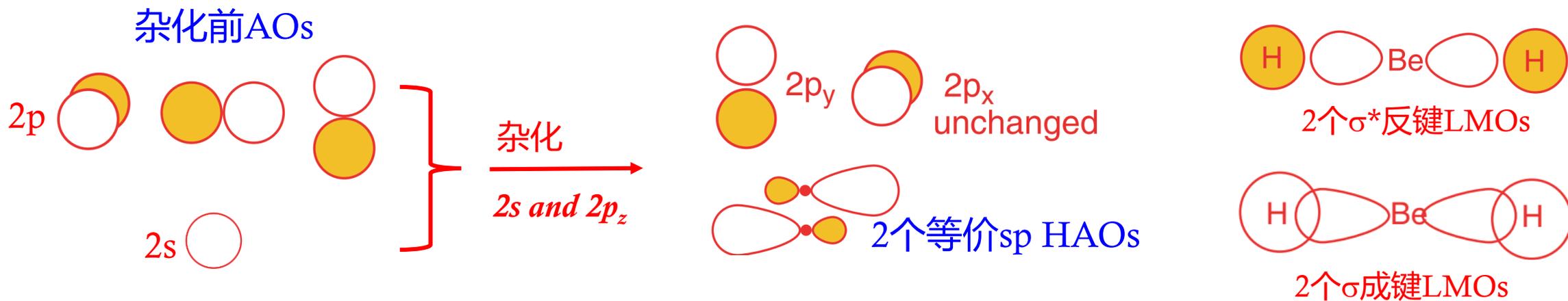


## 2.6.9 结构决定杂化类型

**Example: BeH<sub>2</sub>**



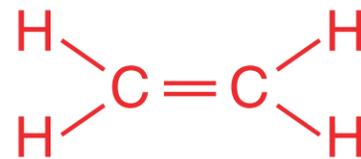
- 参与成键的中心原子AOs: Be原子2s和2p<sub>z</sub>
- Be原子的2s和2p<sub>z</sub>先杂化, 形成夹角为180°的两个sp HAOs, 分别和H1s形成Be-Hσ键。



- LMO近似图像下的轨道能级分布:
- E ↑
- == 2x(Be-H)σ\*-LMOs
  - == 2x(Be) 2p<sub>x/y</sub> (非键轨道) LUMO
  - == 2x(Be-H)σ-LMOs(占据) HOMO

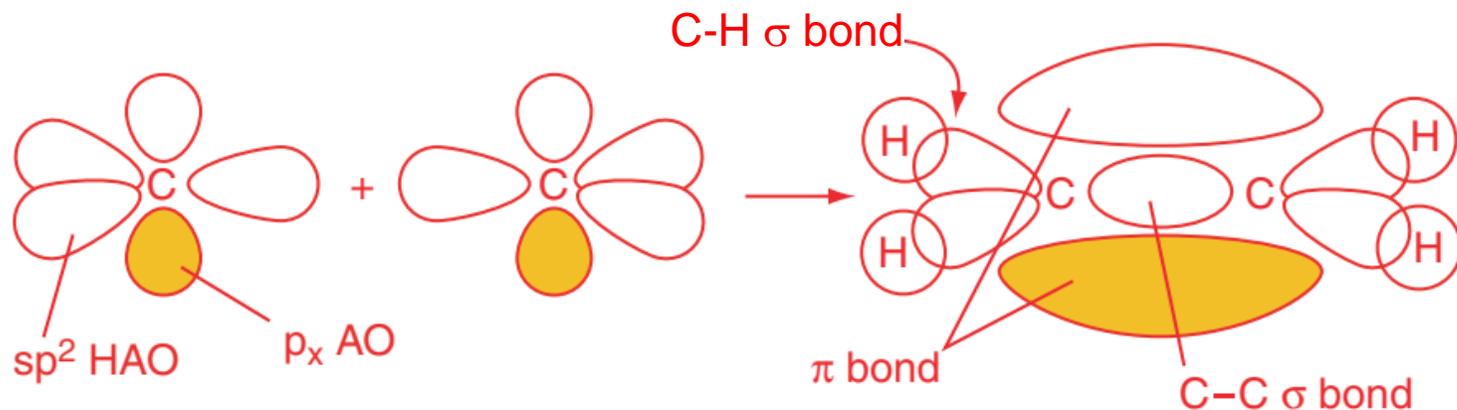
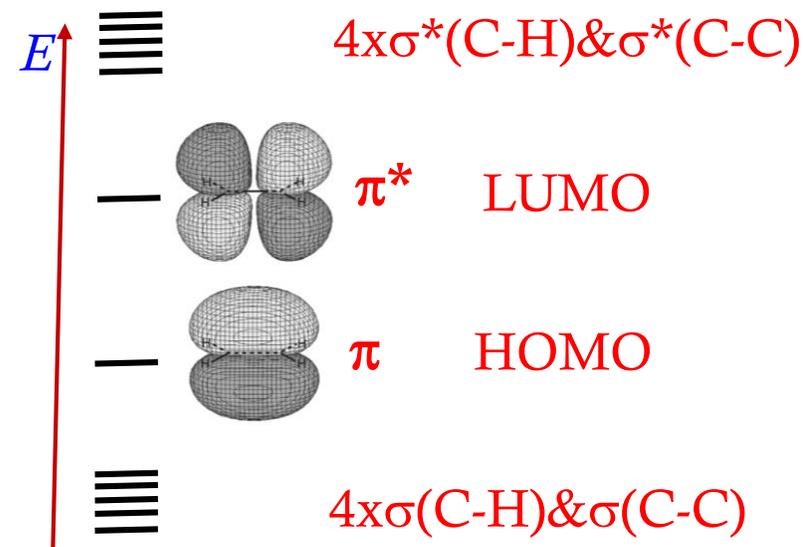
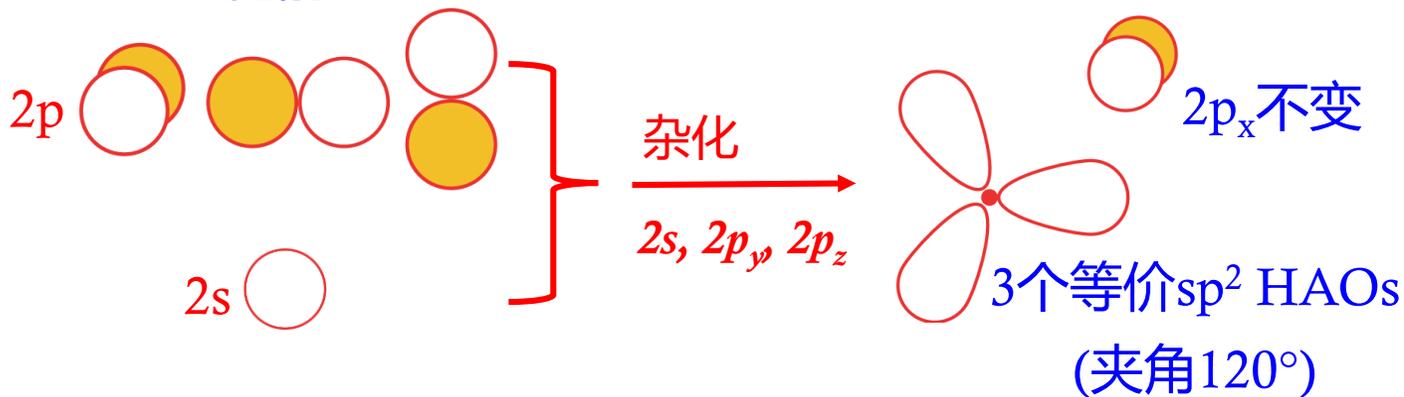


# Example: 乙烯 $C_2H_4$



- C原子  $sp^2$  杂化;

杂化前AOs



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

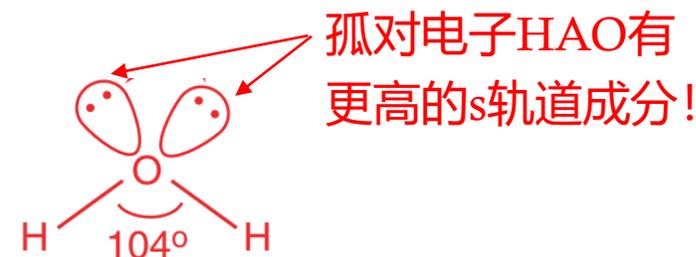
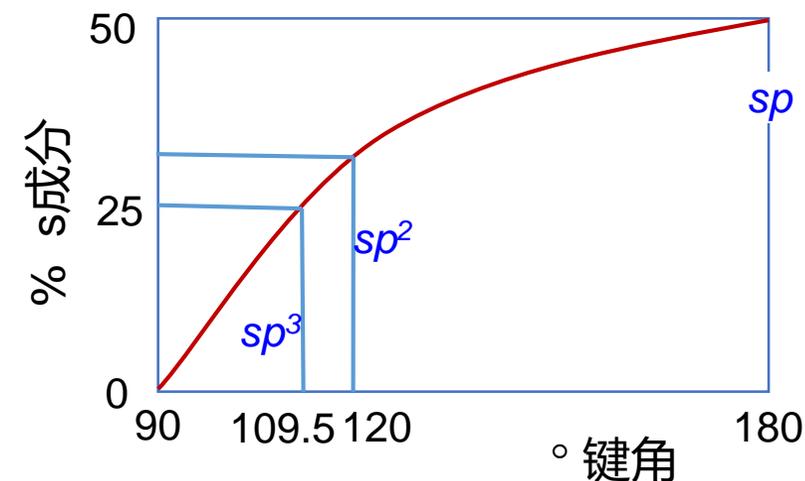


## 2.6.10 键角与杂化



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

- HAO间夹角越大，HAO中s轨道成分越高！
- H<sub>2</sub>O: 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！
- H<sub>2</sub>S:  $\angle\text{H-S-H}=92^\circ$ ，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、sp<sup>2</sup>杂化轨道的能量高低。





# 2.6.11 d轨道参与杂化

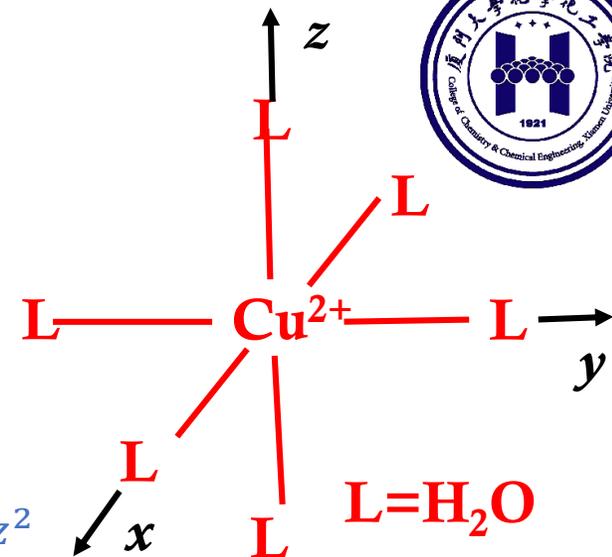


- 原子中能量较低的d轨道可用于成键时，也会参与形成杂化轨道。

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

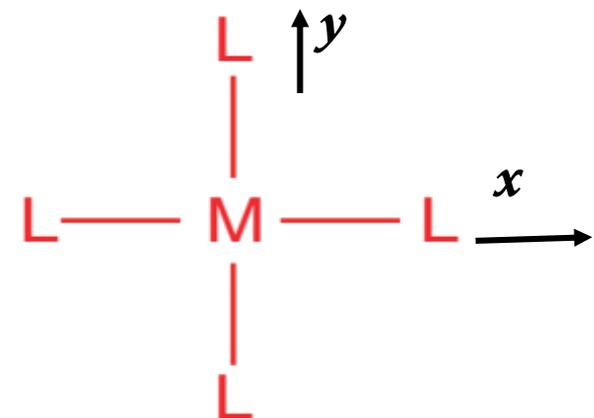
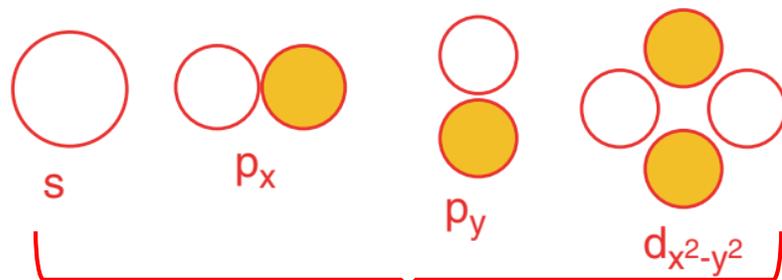
需要哪几个AO参与杂化?

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

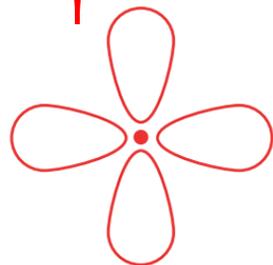


例2:  $\text{ML}_4$  (平面四边形)

需要哪几个AO参与杂化?



4个等性的  $sp^2d$  杂化轨道



注意: 须仔细甄别参与杂化的d原子轨道所属能层!



## 2.6.12 杂化类型小结



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

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!



# 重申对作业的几点要求:

- **所有同学都要树立底线意识:** 不理解作业题目或概念模糊, 须复习&交流请教至自身理解为止, 要做到有把握才提交作业!
- 作业也有基本的理科生素养, 要有逻辑性的文字描述和规范的公式推导!
- **学伴助教:** 及时向学长助教或老师提交责任作业并及时反馈作业修订版, 要确保执行学伴助教任务时是完全掌握作业要求的课程内容!
- **学长助教:** 及时批改学伴助教作业, 提出修订建议和审查修订结果! 确保学伴助教在执行任务时是完全掌握作业要求的知识!
- **学伴制**是为了让所有学生不掉队、有责任心! 因此, 任何人、任何时候都不应该放松对自己的底线要求, 更不应该自我放弃!