



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-3

Prof. Dr. Xin Lu (吕鑫)

Email: xinlu@xmu.edu.cn



2.6 多原子分子

- 多原子分子的分子轨道情况相对复杂，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:

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

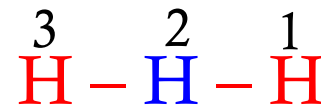
第j个分子轨道 第i个原子轨道

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！

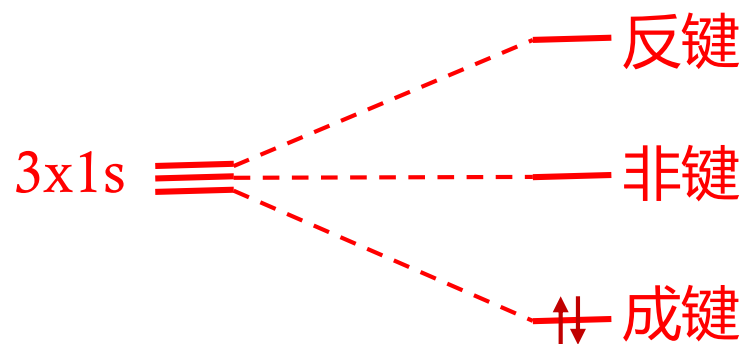
- 轨道数守恒: n 个原子轨道组合得到 n 个分子轨道！
 - 组合两原则: 分子轨道的组成原子轨道必须**对称性匹配**且**能量相近**！
 - 对称性规则: 分子轨道波函数相对于分子对称操作要么对称，要么反对称！
- 分子量子力学中有基于对称性原理的方法来构筑和计算多原子分子的离域分子轨道--二年级学习！



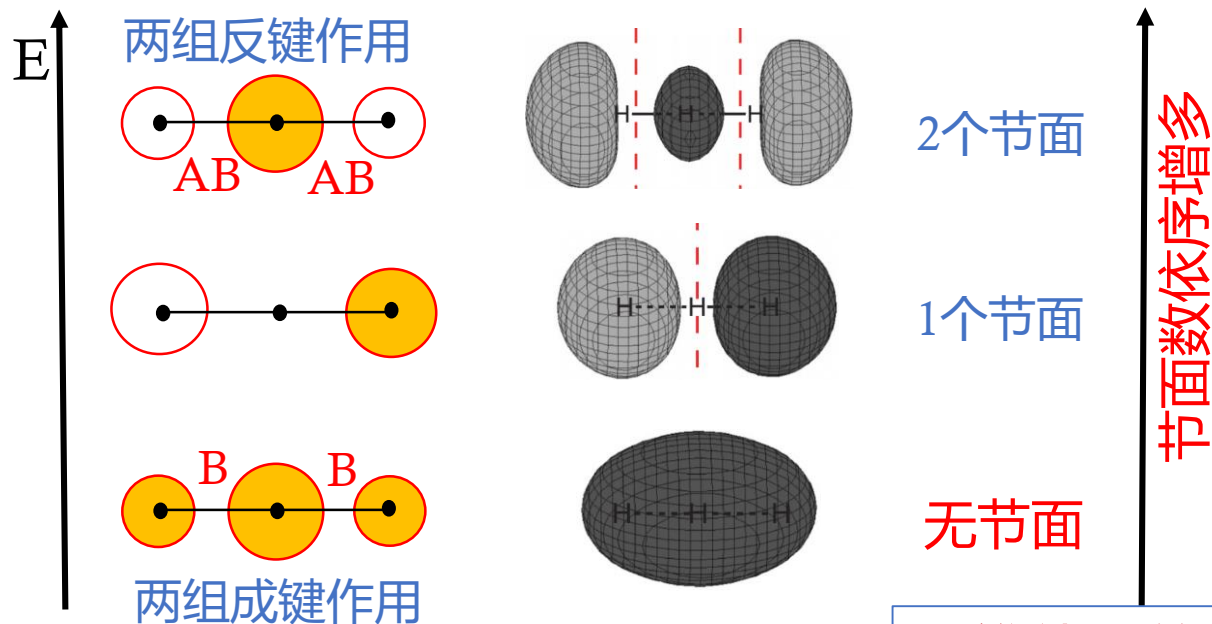
2.6.1 H_3^+ 离子 (直线型)



➤ 3个直线排列H原子的1s轨道组合 → 形成 3个MOs



(一维线式排列的三个同型AO的组合规律)



- 每个MO均离域于整个分子;
- 占据轨道电子离域于整个分子

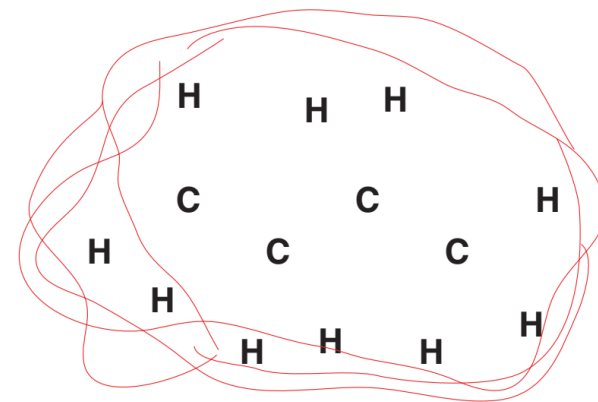
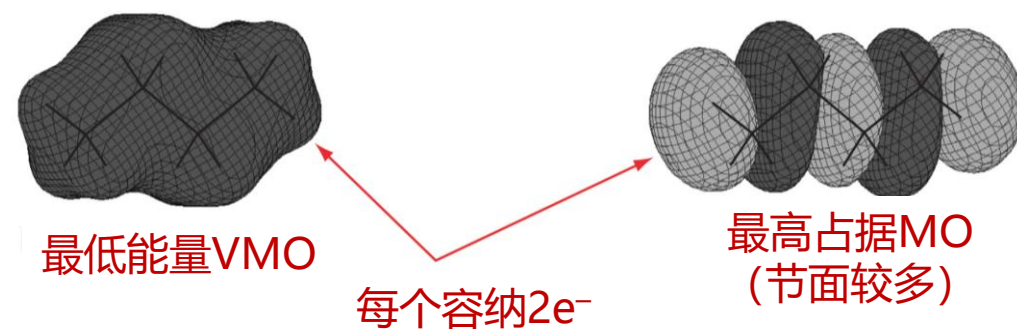
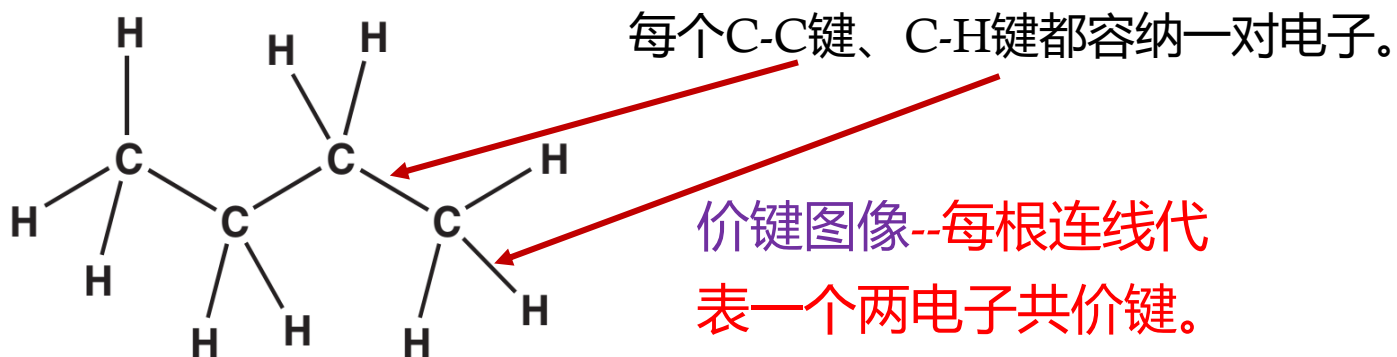
一维体系的波函数垂直键轴的节面规律



2.6.2 更大的分子 -- 丁烷 (C_4H_{10})

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

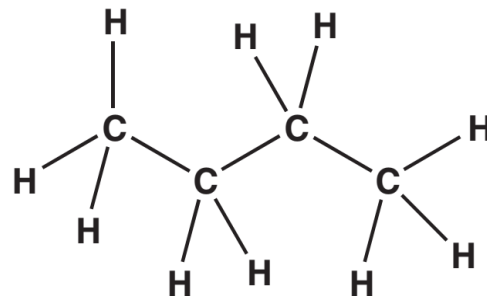
- 26 个MOs能量不同，均离域于所有14个原子！
- 对复杂分子，离域分子轨道图像不太便于想象，需要借助量子化学计算软件。
- 经典Lewis结构式：两个原子通过一对电子键合在一起
- 简单价键图像：两原子的原子轨道重叠成键——“直观”！
但缺乏电子能量信息，不便于判断化学反应性！



MO 图像—26个电子占据13个离域MOs, 每个MO容纳2个电子。



2.6.3 分子轨道的近似处理



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

- 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

$$\text{LMO} = c_1 \times \text{A.O.}(\text{atom1}) + c_2 \times \text{A.O.}(\text{atom2}) \rightarrow \text{同相、反相相加分别形成成键、反键MO}$$

例如，丁烷中每个C-C键、C-H键都可用一个成键(和反键)LMO来描述。

- 难题：AO与键的取向往往不一致，不利于AO间的有效重叠。

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

- 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



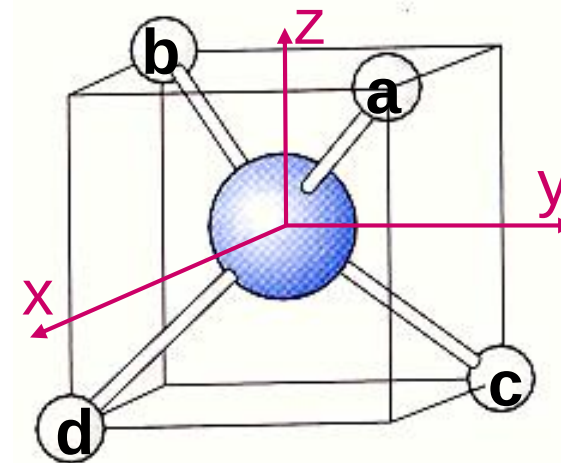
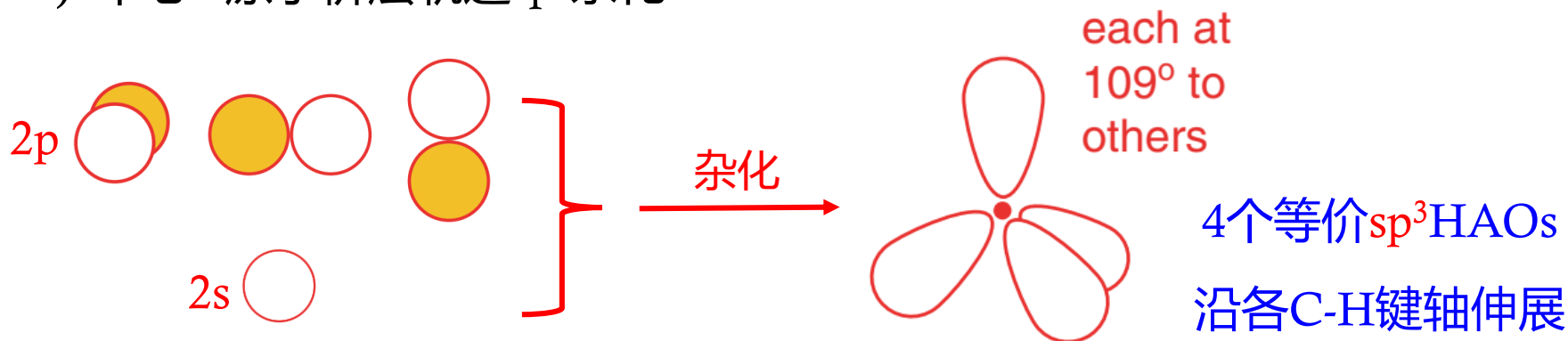
在座的你们!



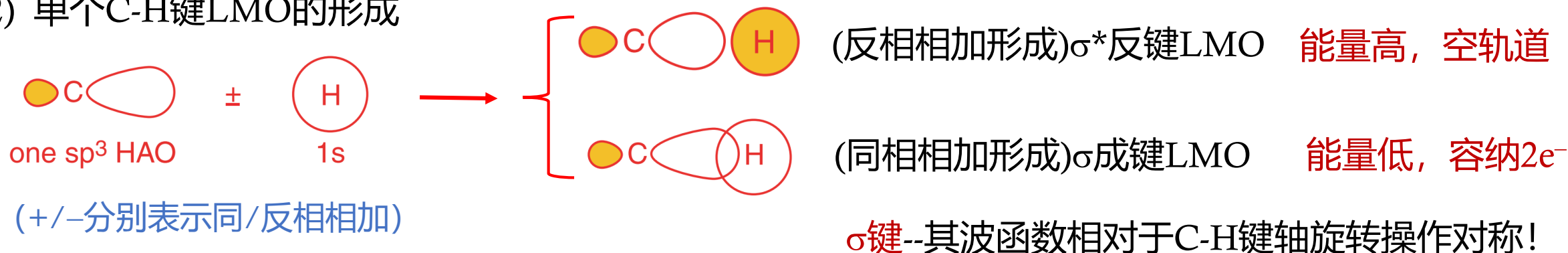
2.6.4 原子轨道杂化与定域分子轨道(LMO) e.g. 甲烷 (CH_4)

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

1) 中心C原子价层轨道 sp^3 杂化

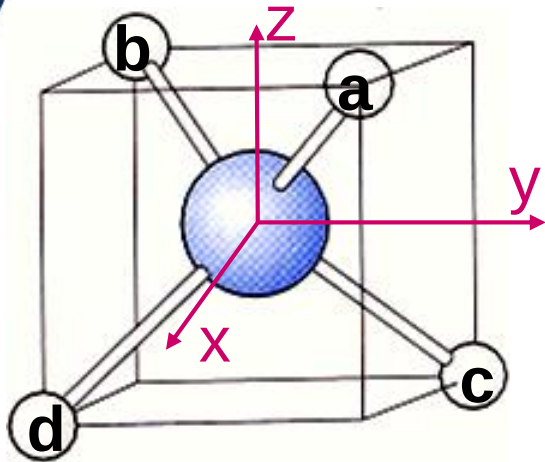


2) 单个C-H键LMO的形成





2.6.5 定域分子轨道图像与能谱(以CH₄为例)



参与杂化AO的能量平均化:

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

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

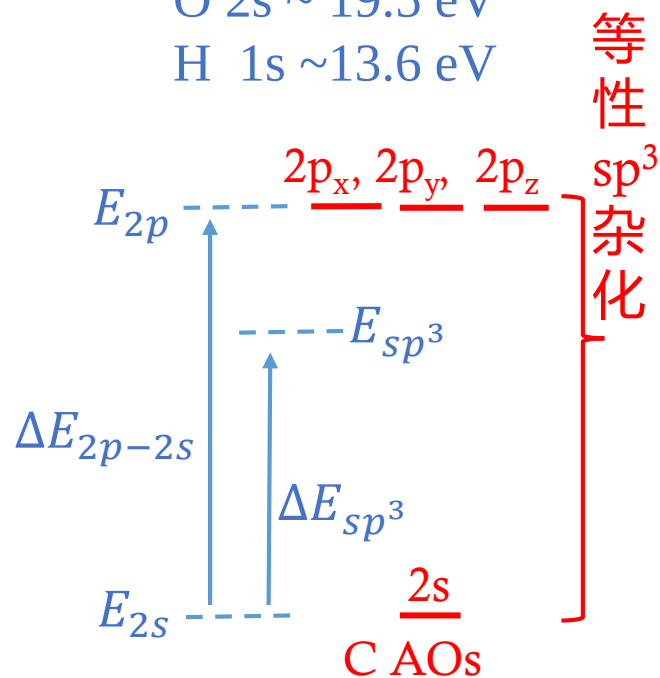
$$= 3(E_{2p} - E_{2s})/4 = \frac{3}{4}\Delta E_{2p-2s}$$

IE:

O 2p ~ 10.7 eV

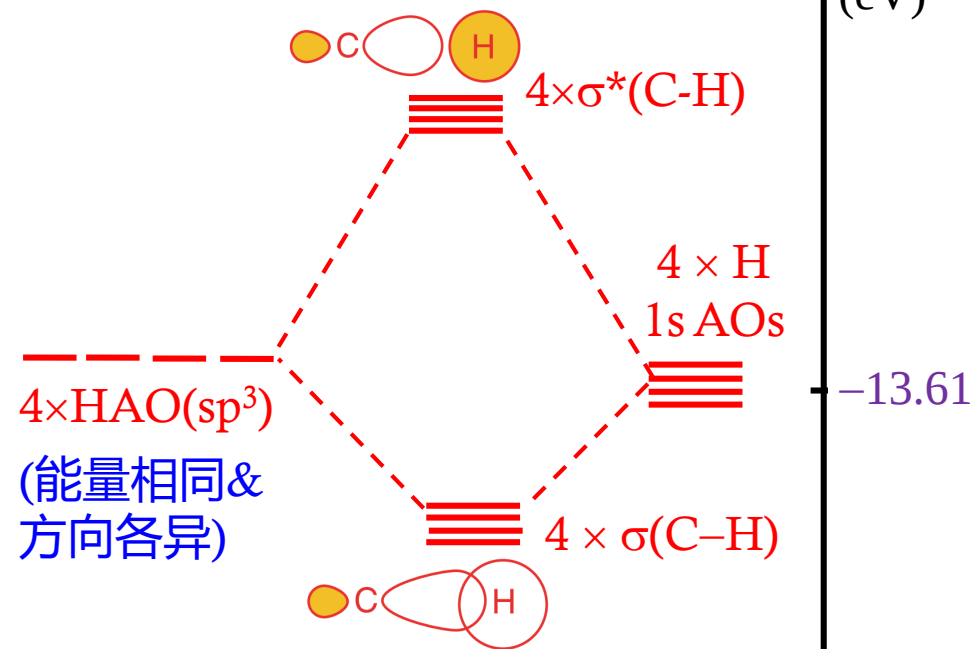
O 2s ~ 19.5 eV

H 1s ~ 13.6 eV



定域分子轨道图像

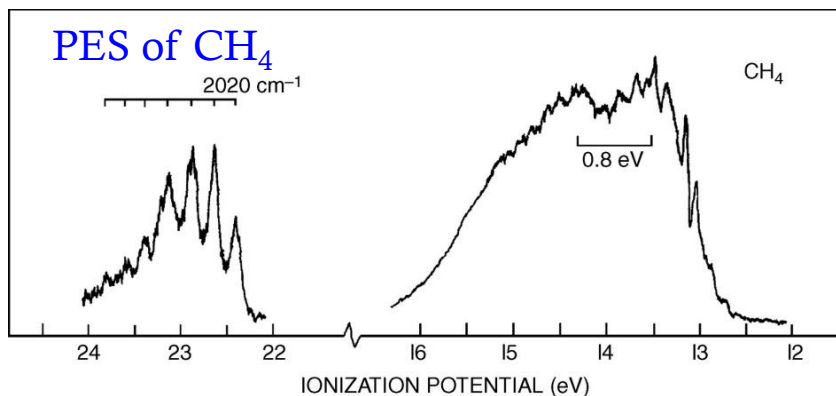
✓ 4个反键LMOs能量相同!



✓ 4个成键LMOs能量相同!

- 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价电子的真实能量分布!

原子轨道杂化产生的HAO能量平均化 → LMO能量平均化!



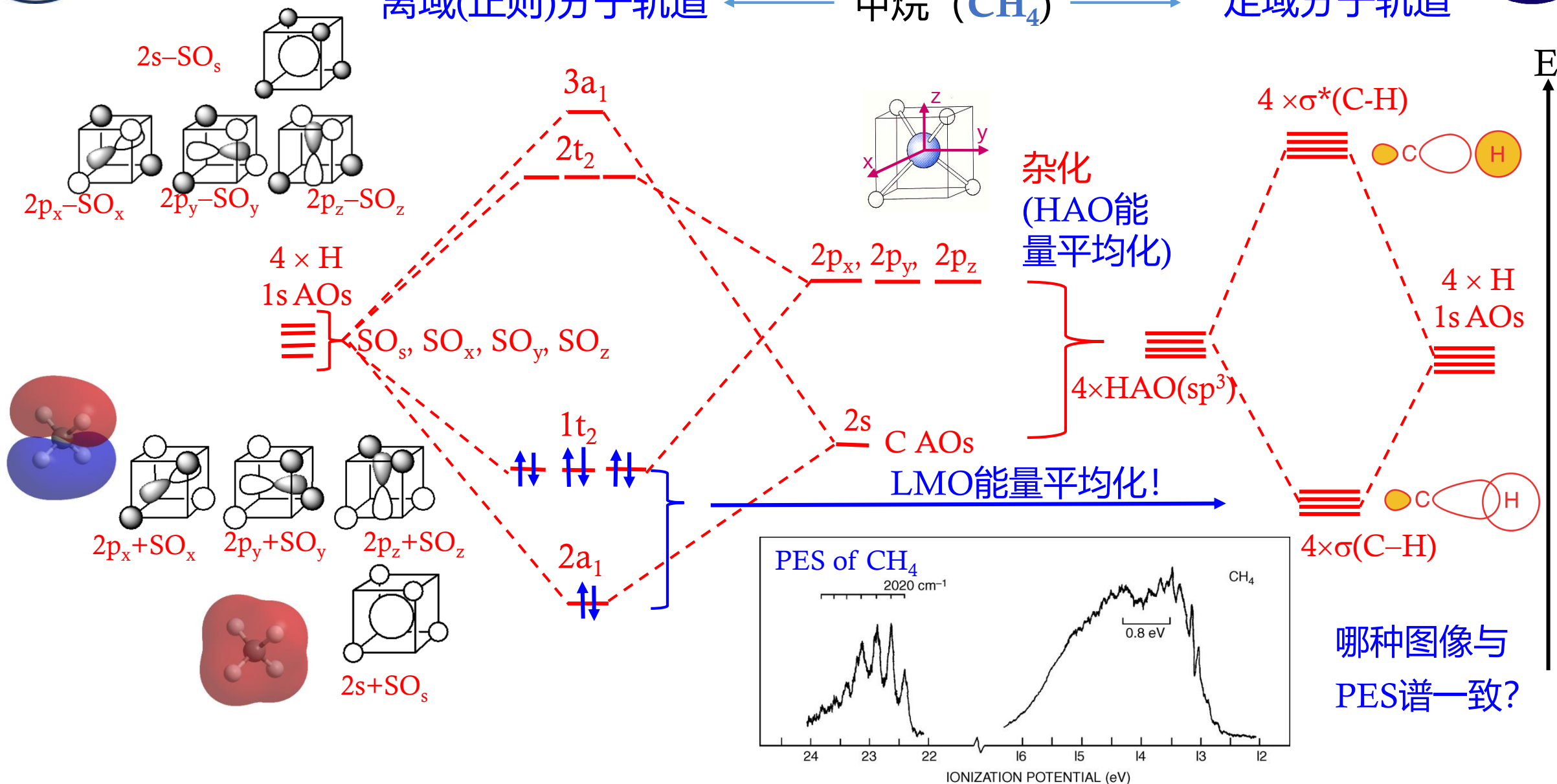


2.6.6 CH₄的定域分子轨道 vs. 离域(正则)分子轨道

离域(正则)分子轨道

甲烷 (CH₄)

定域分子轨道





2.6.7 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

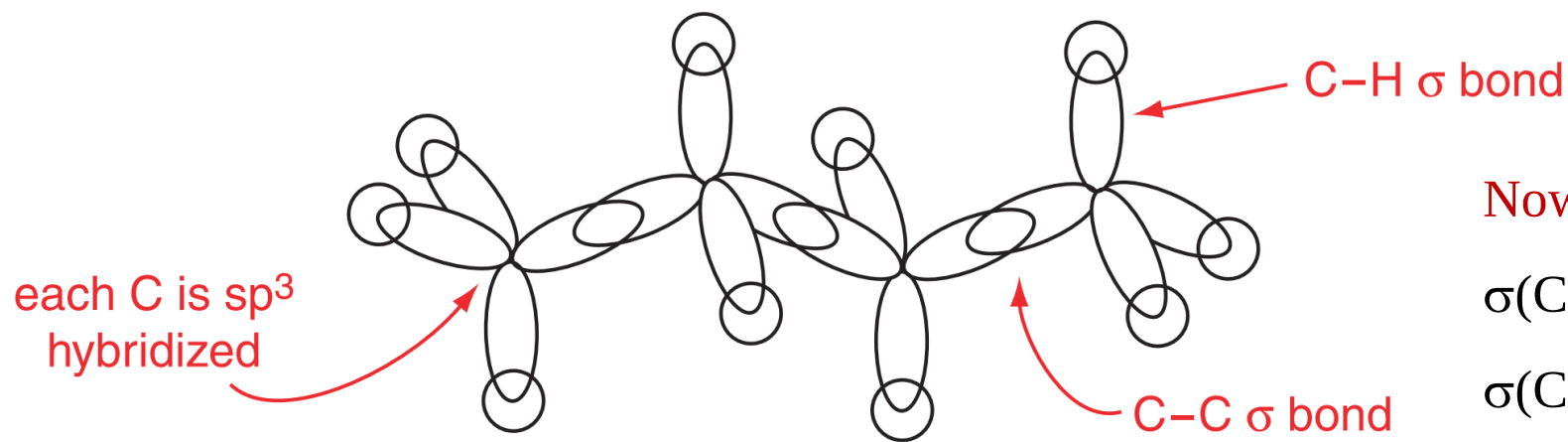
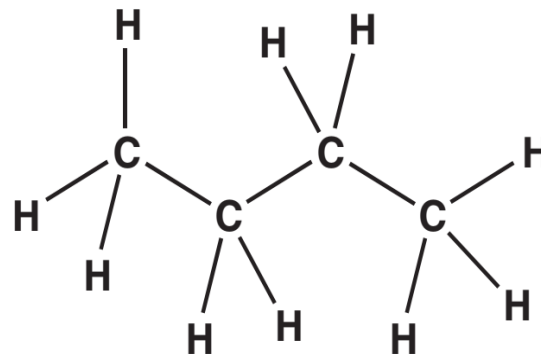
- 简单杂化不能给出分子内电子运动不同能级的最佳图像；
- 鼓励了电子定域化运动的虚假图像，实际上，分子中电子运动离域于诸多原子甚至是全部原子！



2.6.8 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。



Now summarize the LMOs:

$\sigma(\text{C-H})/\sigma^*(\text{C-H})$ MOs: **10/10** 个

$\sigma(\text{C-C})/\sigma^*(\text{C-C})$ MOs: **3/3** 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!

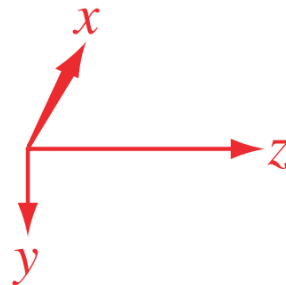
- 根据分子结构来确定原子的轨道杂化形式!
- 不应使用杂化轨道来判断分子结构!



2.6.9 结构决定杂化类型

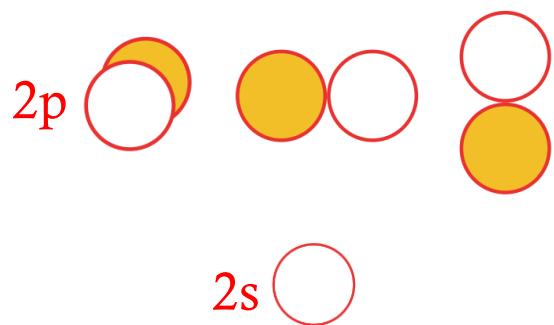
Example: BeH_2

气态分子结构



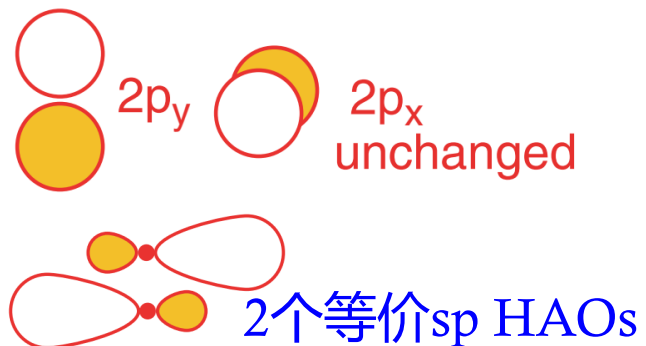
- 参与成键的中心原子AOs: **Be原子2s和2p_z**
- Be原子的2s和2p_z先杂化, 形成夹角为180°的两个sp HAOs, 分别和H1s形成Be-Hσ 键。

杂化前AOs

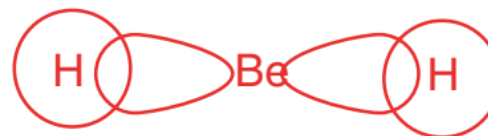


杂化

2s and 2p_z

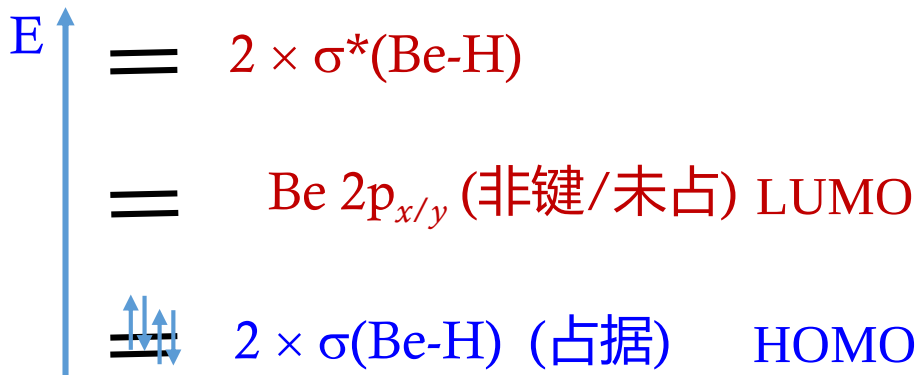


$2 \times \sigma^*(\text{Be-H})$



$2 \times \sigma(\text{Be-H})$

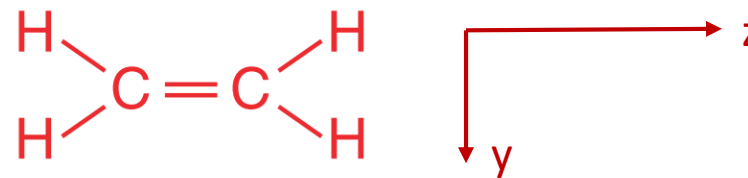
- LMO近似的
分子轨道能
级分布:



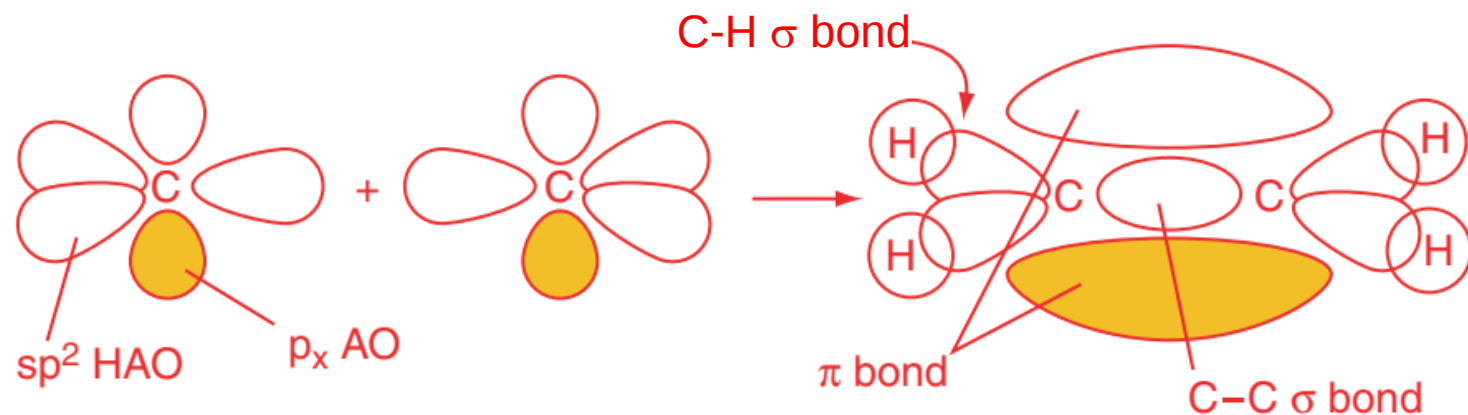
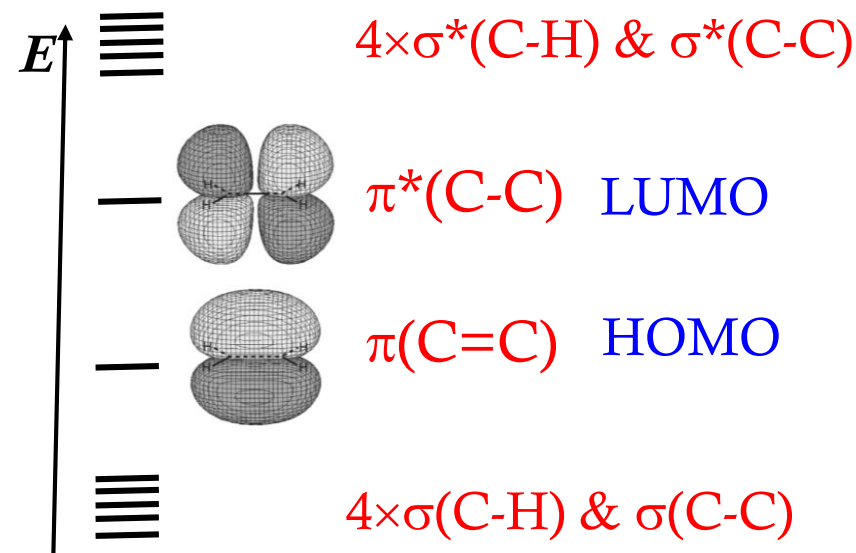
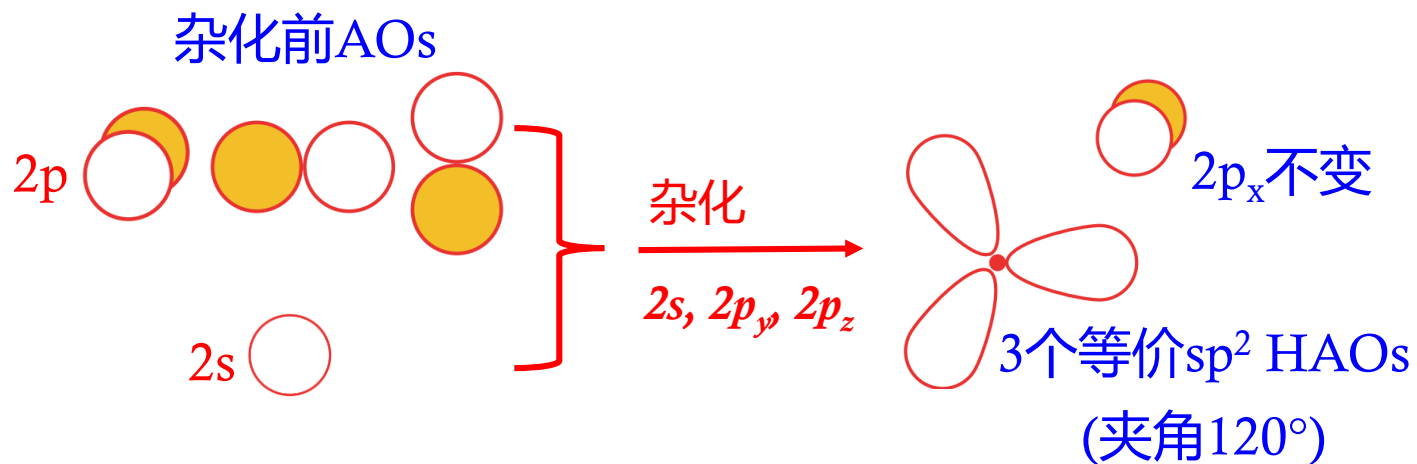
BeH_2 通常以聚合物形式存在!



Example: 乙烯 C_2H_4



- C原子 sp^2 杂化;



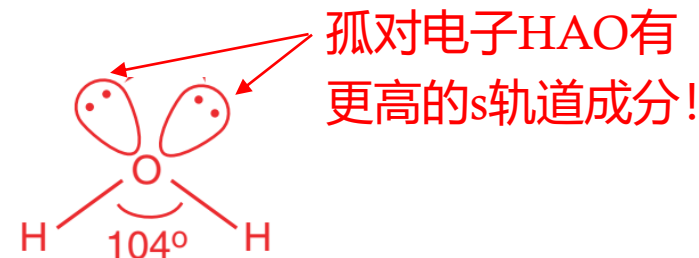
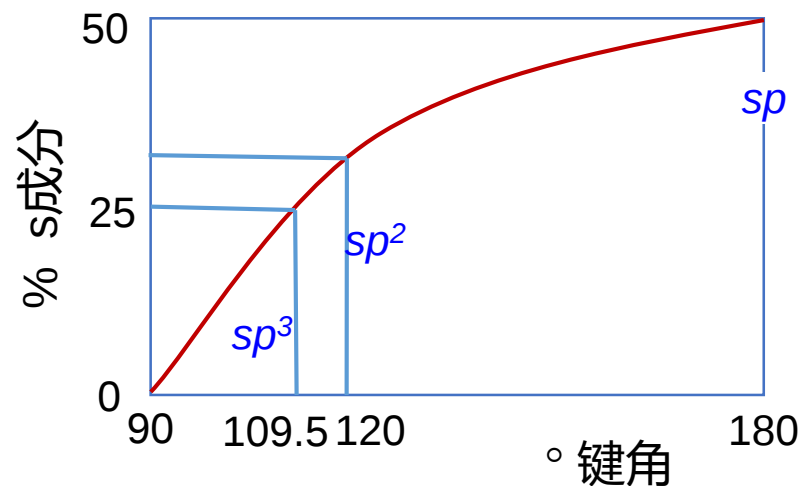
- 成键LMOs: ?
 $4 \times \sigma(C-H), \sigma(C-C), \pi(C-C)$
- 反键LMOs: ?
 $4 \times \sigma^*(C-H), \sigma^*(C-C), \pi^*(C-C)$



2.6.10 键角与杂化

杂化形式	等性sp	等性sp ²	等性sp ³
键角	180°	120°	109.5°
HAO成分	(1/2)s + (1/2)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 、SO ₄ ²⁻ 、NH ₄ ⁺

- HAO间夹角越大，HAO中s轨道成分越高。
→ HAO能量越低且尺寸越收缩（自行推理！）
- H₂O： 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： ∠H-S-H=92°，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!!
- Q：试判断C原子等性sp、sp²杂化轨道的能量高低及尺寸相对大小，说明理由。





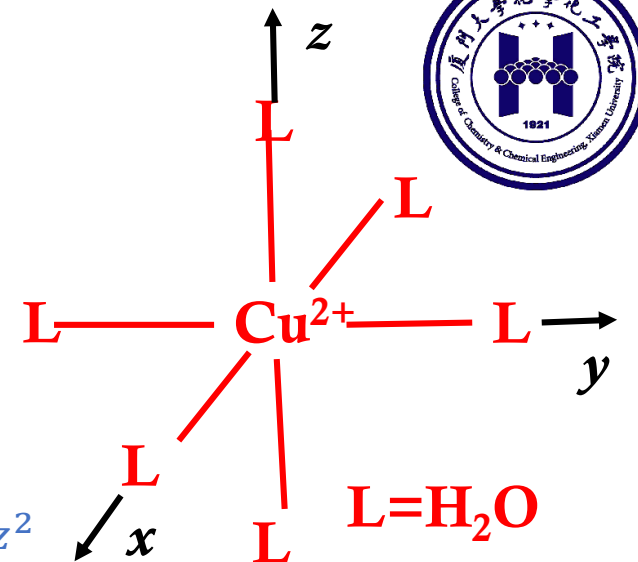
2.6.11 d轨道参与杂化

- 原子中能量较低的d轨道可用于成键时，也会参与形成杂化轨道。

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

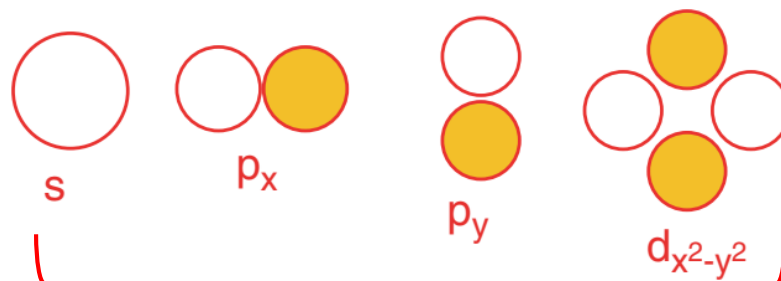
需要哪几个AO参与杂化?

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

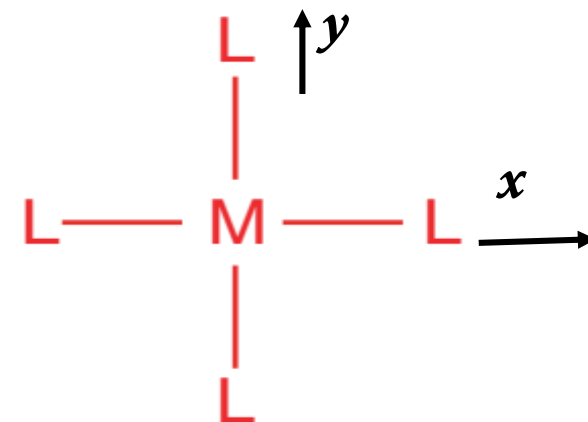
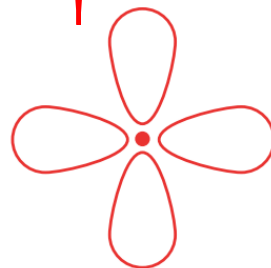


例2: ML_4 (平面四边形)

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!





2.6.12 杂化类型小结

Geometry	Possible hybridization of central atom	Example
linear	sp	BeF_2
trigonal planar	sp^2	BF_3
tetrahedral	sp^3	CF_4
square planar	sp^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!



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

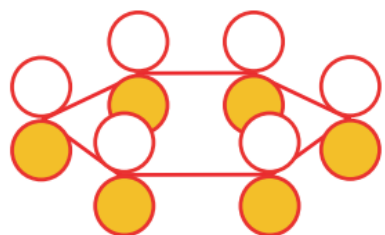
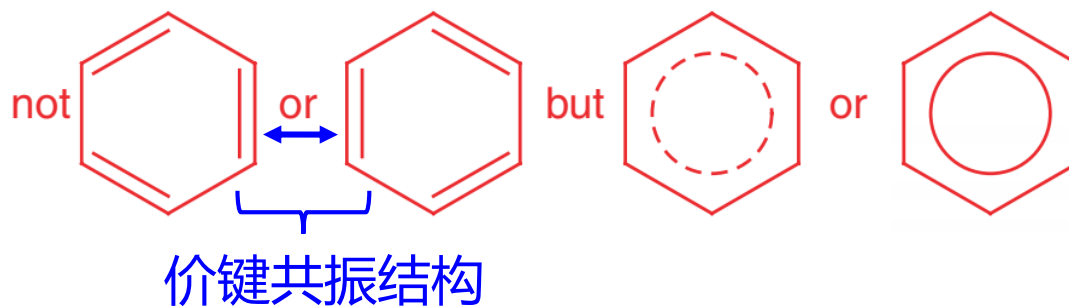
例1: Benzene (C_6H_6)

该分子的 σ -骨架成键可以借助此前的原子轨道杂化和LMO近似来理解!

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

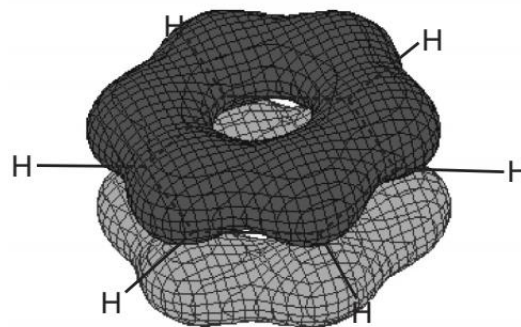
简单的定域 π 键图像不再适用!

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



6 AOs

→ 6 MOs



the lowest energy π MO

(二年级课程将会详细介绍获得类似
 π 共轭体系离域分子轨道的方法!)



例2： 丁二烯 (butadiene) C_4H_6

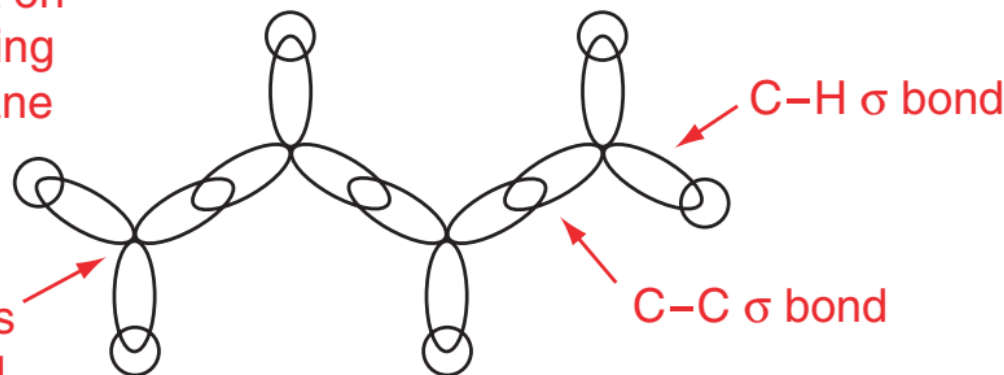
➤ C原子杂化形式: sp^2

➤ 如何形成其 σ 骨架 ?

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

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

each carbon is
 sp^2 hybridized



➤ 每个C原子均有1 个未杂化2p AO垂直于分子平面, 形成离域 π 键 (亦称大 π 键, π_n^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?

• 利用一维线式体系的正弦波函数规律 – 图形方法

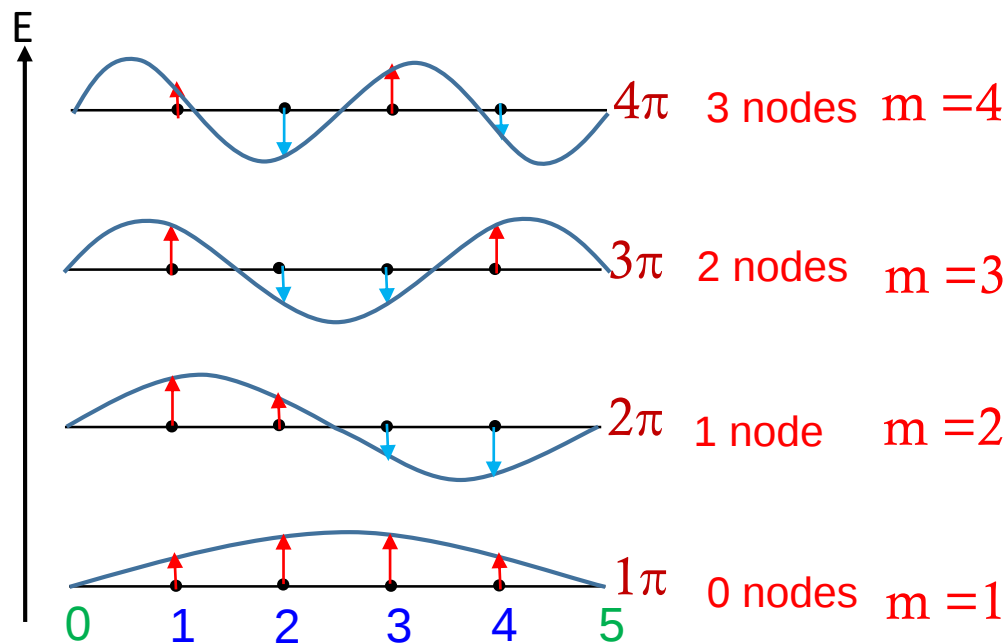




2.7.1 线式多烯烃 π -MOs: 原子轨道线式排列 (图形方法)

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

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



c) 第 m 能级的 π -MO 波函数为:

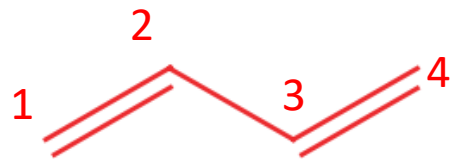
$$\varphi_m = \sum_{i=1}^n c_{m,i} \phi_i \quad (\phi_i \sim \text{第 } i \text{ 个原子的 AO})$$

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

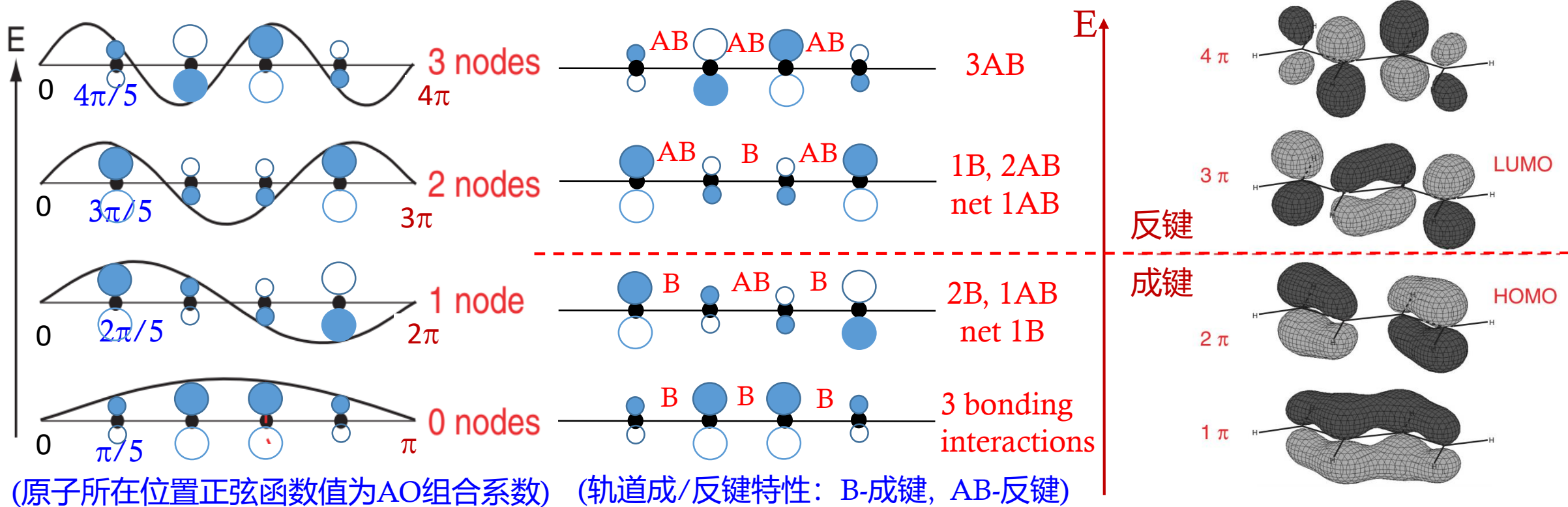
i.e., 第 i 个 AO 的组合系数与对应位置的正弦波函数值成正比, 其大小代表 AO 的贡献大小, 符号代表 AO 参与组合的叠加方式。--当下不必强记, 能画出各 MO 素描图即可。



2.7.2 丁二烯的离域 π 分子轨道



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



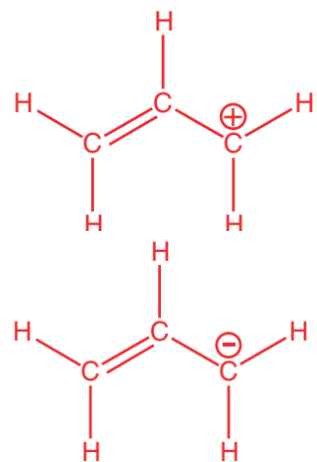
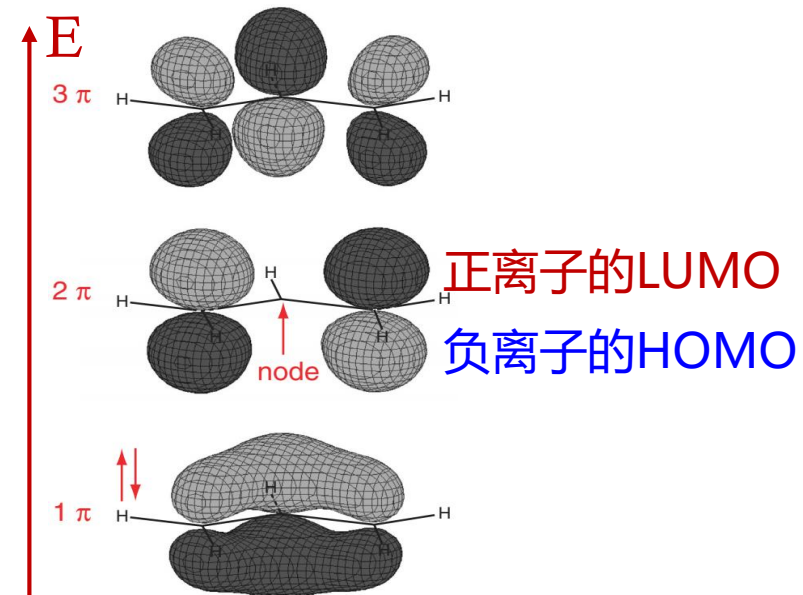
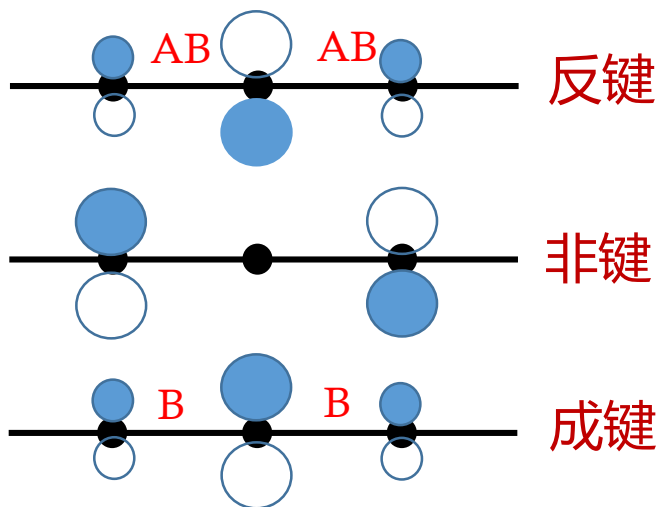
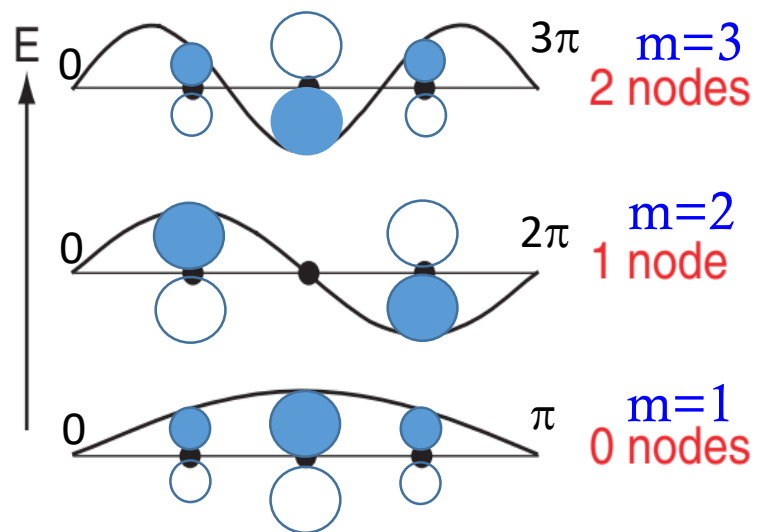
- C2和C3原子间有些许双键特征!
- HOMO&LUMO: 1,4位原子AO贡献大 $\rightarrow$ 亲核&亲电型反应均优先发生于1,4位碳原子!

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



2.7.3 烯丙基正、负离子的离域 π 分子轨道

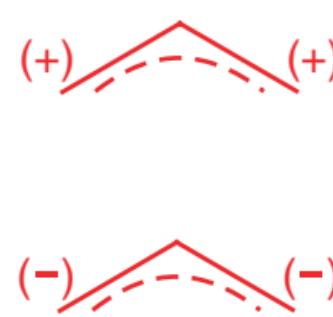
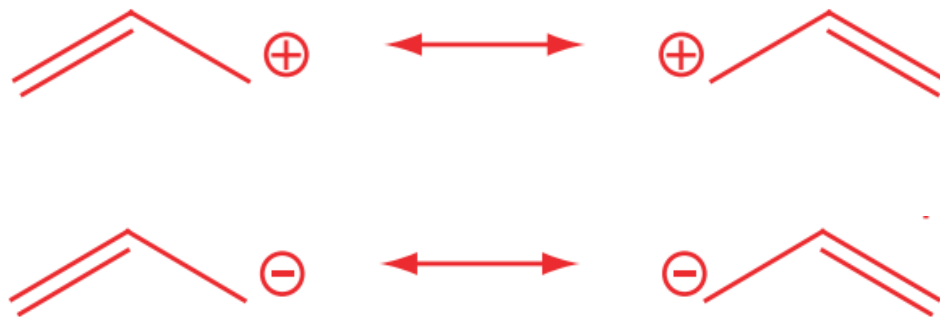
3 AOs $\longrightarrow$ 3 MOs • 图形方法推导



$2\pi e$

$4\pi e$

价键共振结构 (VB resonance structures)



端碳
具亲电性!

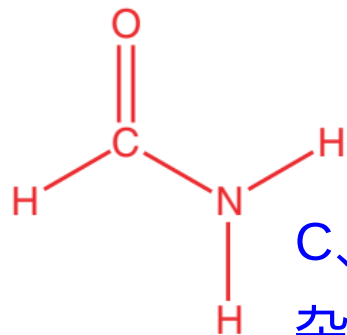
端碳
具亲核性!



三个p原子轨道线式排列形成的分子轨道 – 更多例子

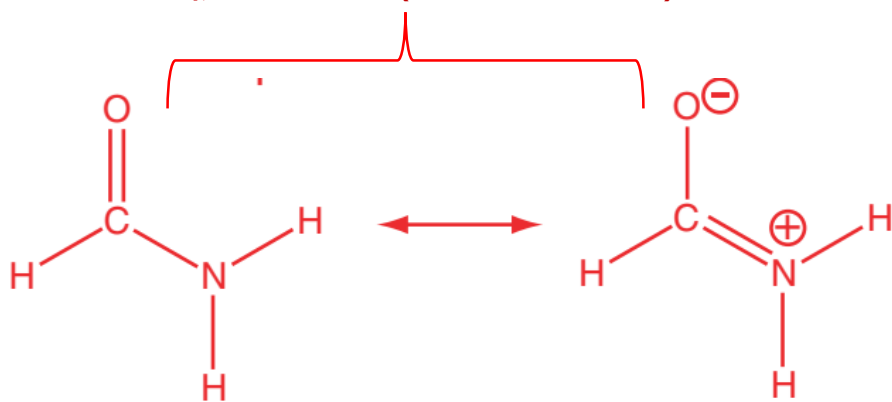
- 组成原子不同，离域分子轨道的组合方式仍相似；

- 甲酰胺



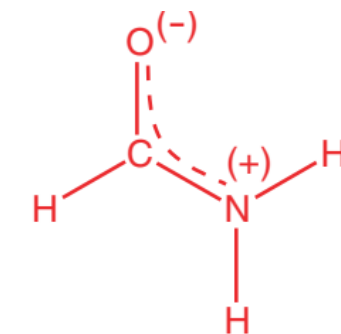
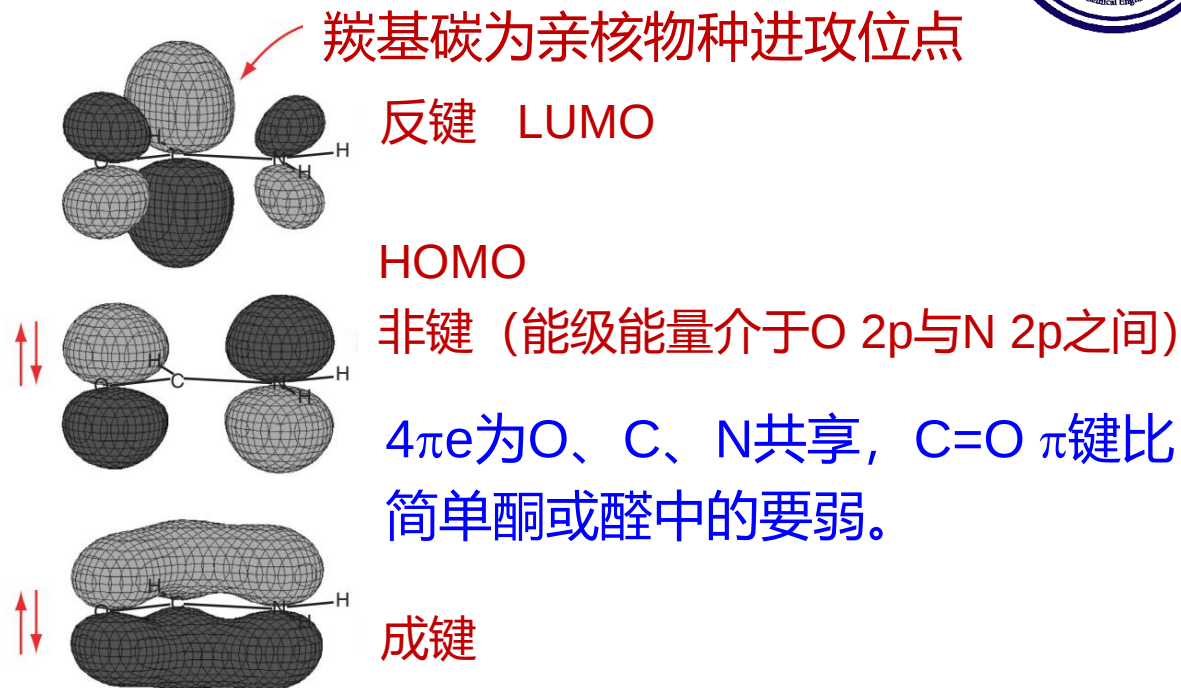
C、N、O 均取 sp^2 杂化，未杂化p轨道形成三个 π MO

价键图像 (VB共振结构)



主要贡献

少量贡献



看似复杂，但更准确的离域 π 键图像！



思考题：

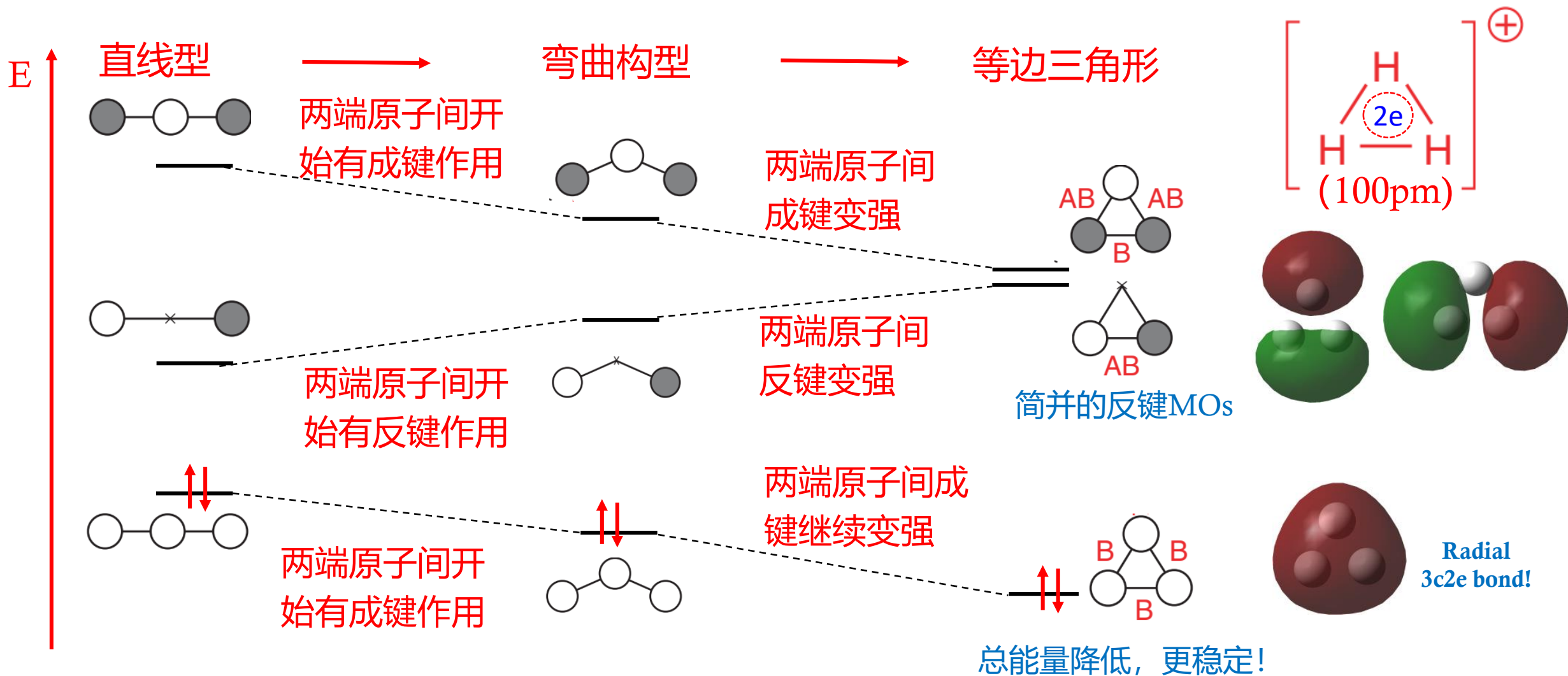
- 利用图形方法构筑线式 H_3^+ 的离域分子轨道（三个H 1s AO组成）？



2.8 结构预测--能量最低原则: H_3^+ --线式vs三角形

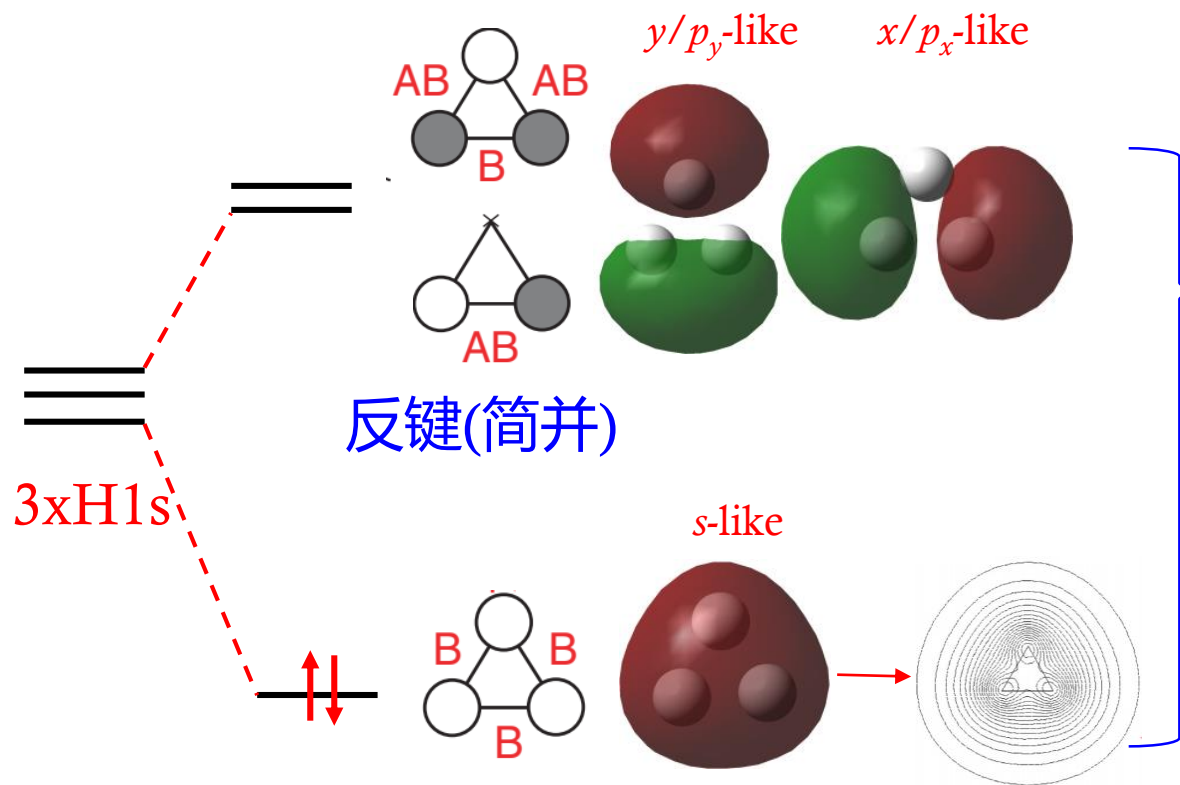
- 分子有多个可能结构时, 可以由能量最低原则判断其最可能的结构!

例1: H_3^+

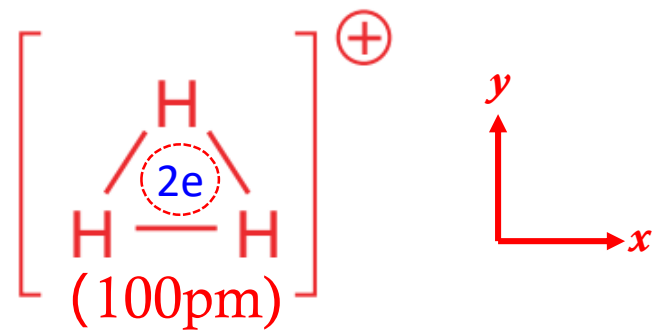
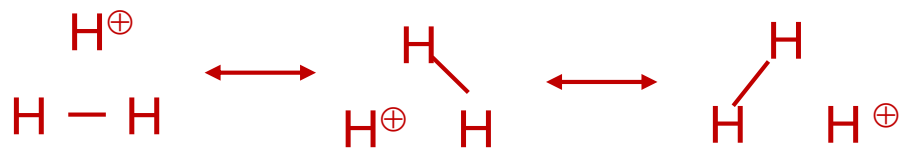




2.8.1 σ 离域(共轭): 环状 H_3^+ 离子



H_3^+ 的价键共振结构



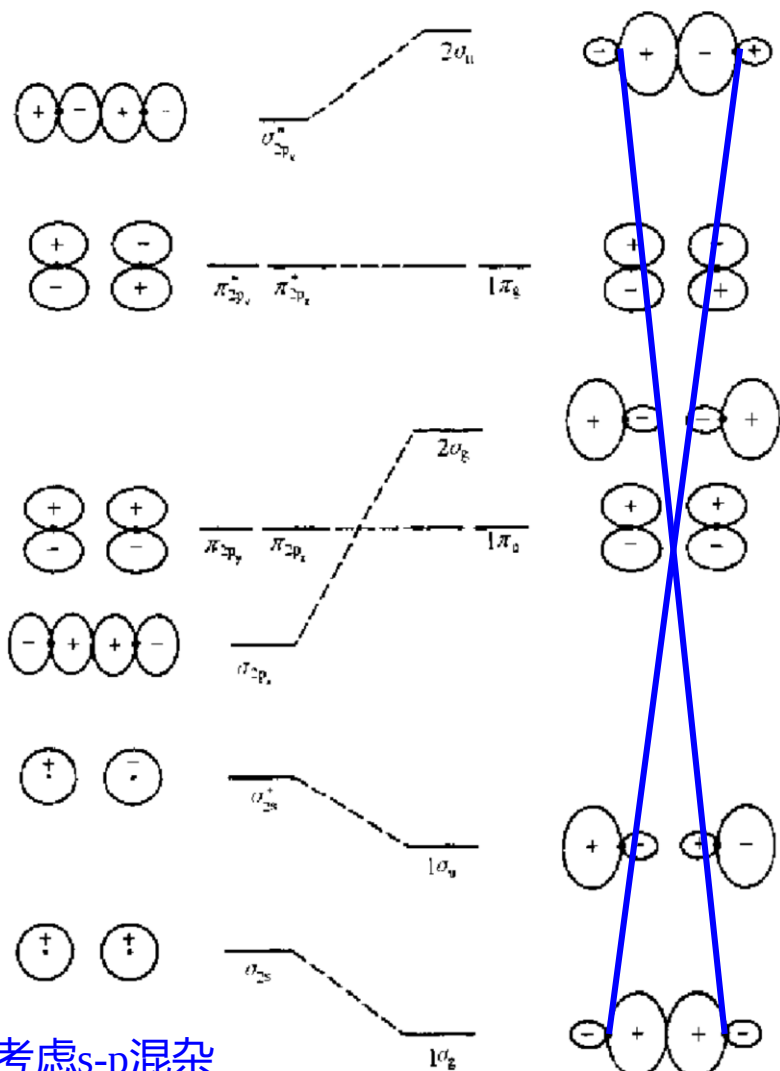
- 只能描述为 “三中心双电子($3c2e$)键”
- σ 芳香性!
- 定域分子轨道方法无法描述此类体系成键!

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。



纠误：同核双原子分子分子轨道能级相关图的一些错误认知

- 诸多教材出现的sp混杂图像



不考虑s-p混杂

同核双原子分子的分子轨道形状和能级

s-p混杂

- 皆宣称s-p混杂并非sp杂化！但实际上都使用了等性sp杂化轨道来构筑s-p混杂后的分子轨道！
- 因对称性因素，同核双原子分子中的s-p混杂确实可看成是sp杂化，但只能看成是不等性sp杂化！
- 因为单个原子只有单侧成键---不可能为等性sp杂化！



作业:

- **习题: 21, 23, 25, 26**
- 复习: pp. 164-178, PW&JK;
- 预习: pp. 319-342, PW&JK;



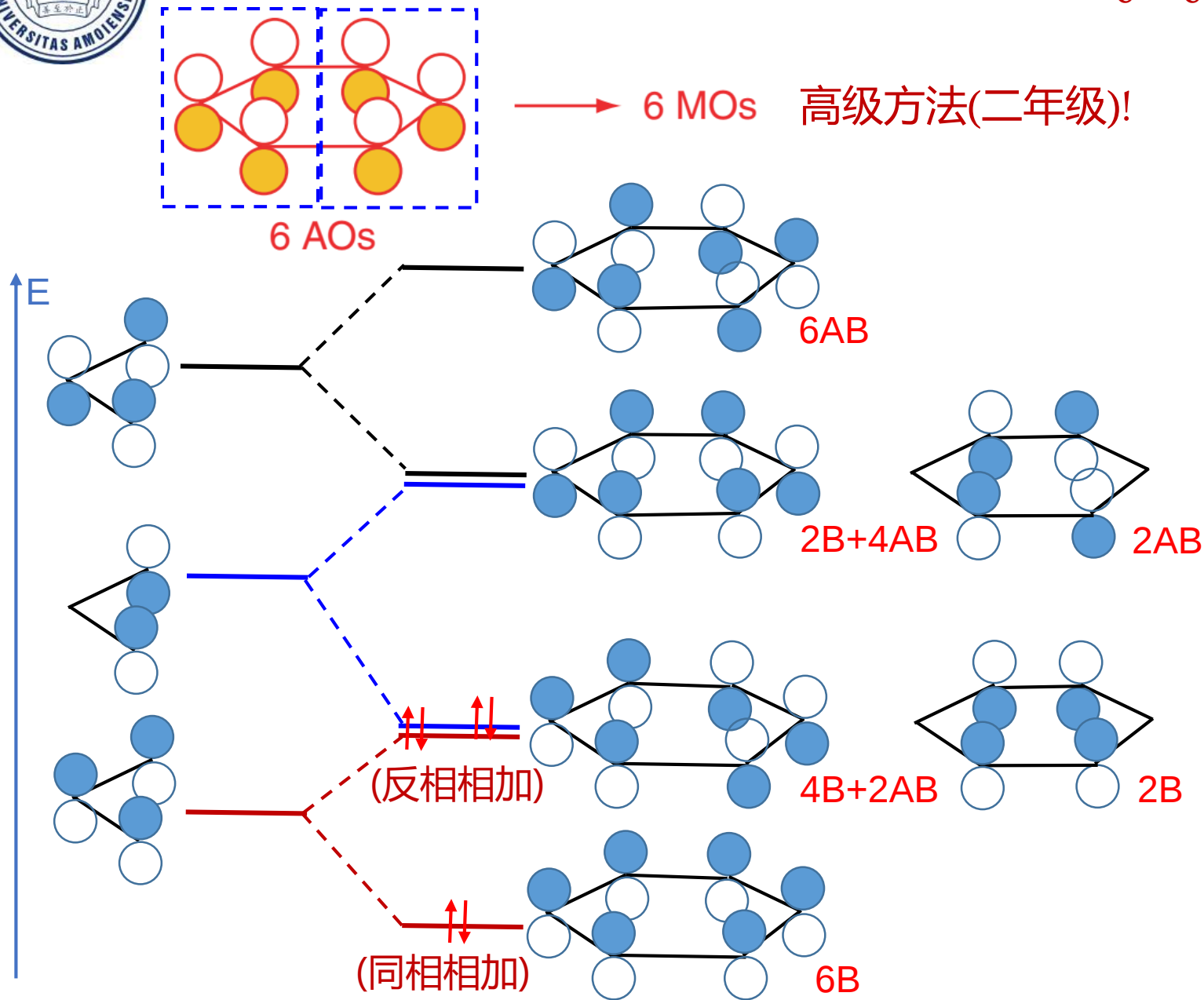
End of chapter 2





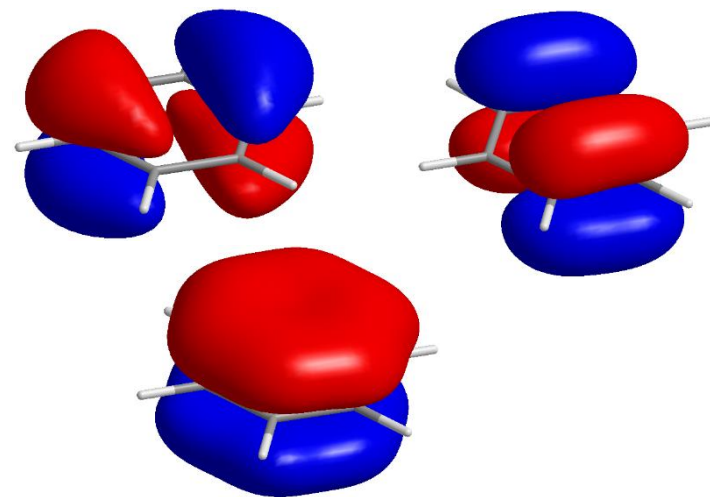
2.7.4 环状离域 π 分子轨道

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

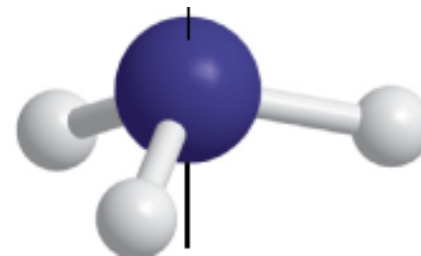




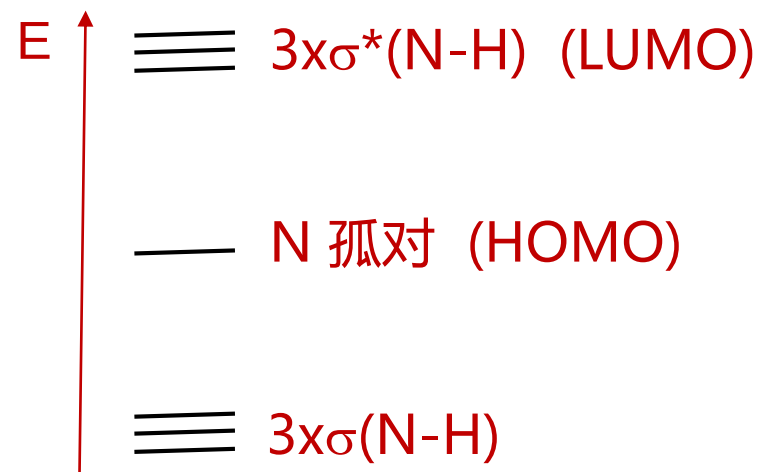
原子轨道杂化与定域键图像的更多例子

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



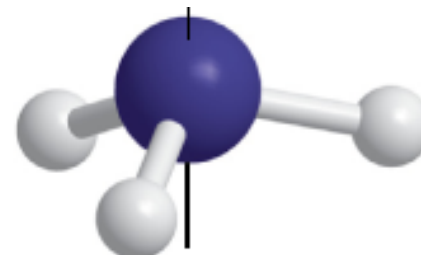
- N原子采取不等性 sp^3 杂化;
- $\angle\text{H-N-H} = 107.8^\circ < 109.5^\circ$ (等性 sp^3 杂化), 故用于形成N-H键的HAO中s成分要小于1/4, 而孤对所在HAO的s成分要高于1/4;
- LMOs: $3x\sigma(\text{N-H})$, N 孤对, $3x\sigma^*(\text{N-H})$,





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。





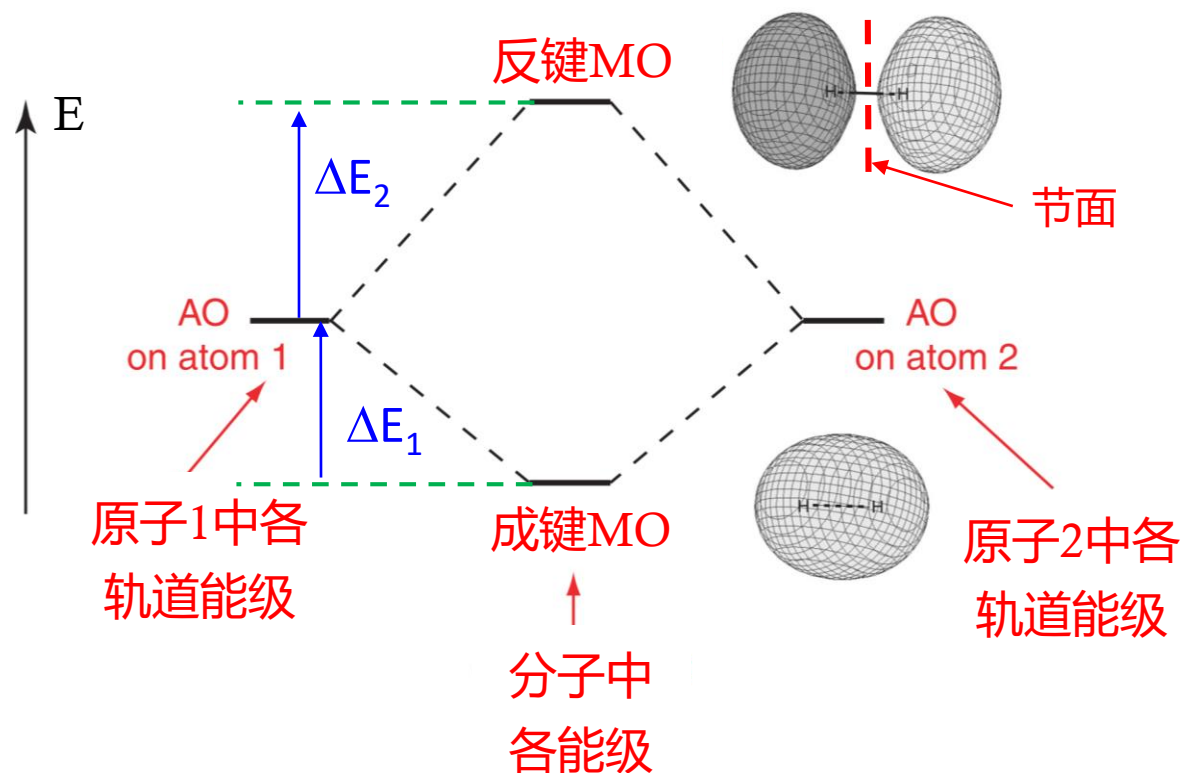
上次课要点:

- 两个原子轨道结合形成两个分子轨道
- 成键MO能量比AO低;
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!
- 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!

Qualitative molecular orbital theory -- Toy Models



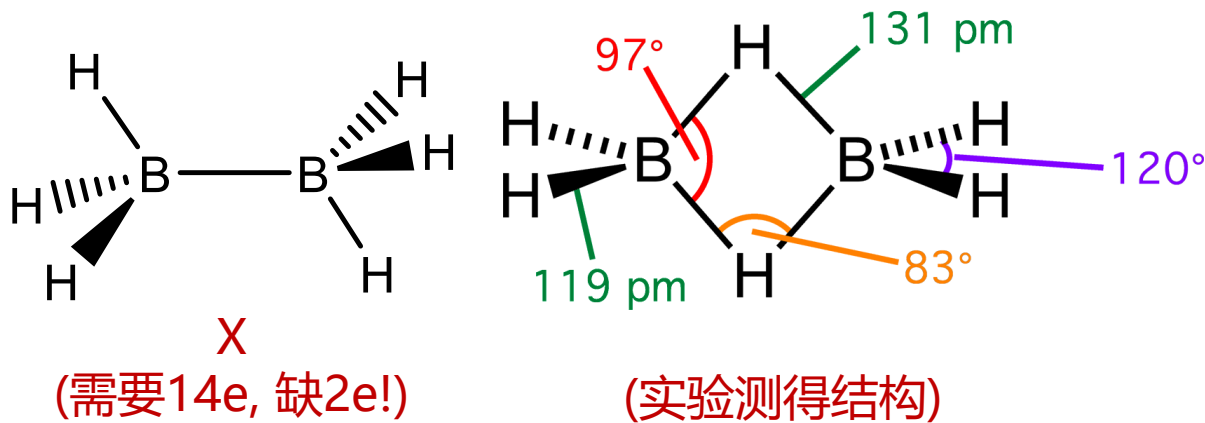
分子轨道图(示意图)





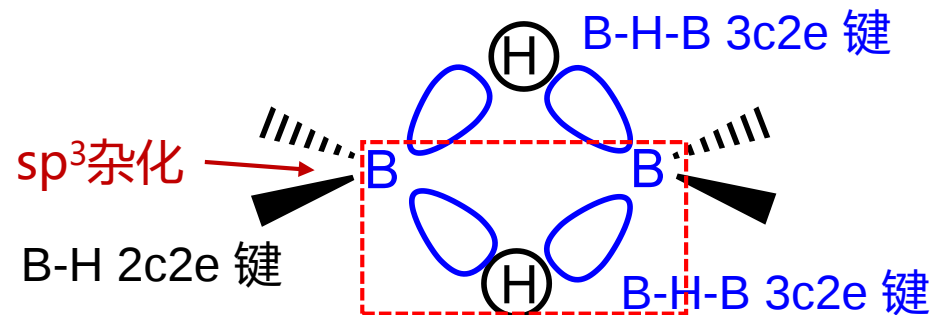
2.6.14 缺电子体系的三中心键

- 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。



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

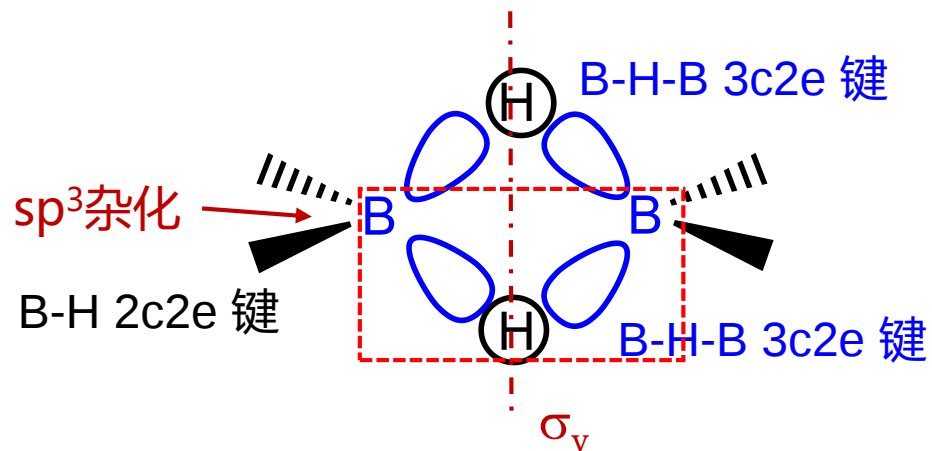
- 若连线均为 $2c2e$ 键，需14或16个价电子！
- 非常规2-配位H原子 – 三中心双电子($3c2e$)键！





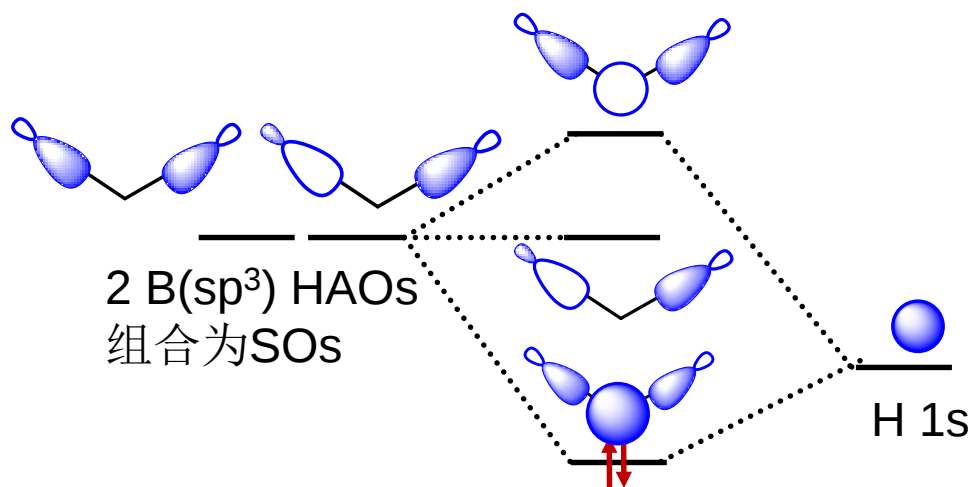
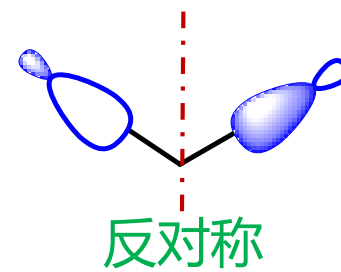
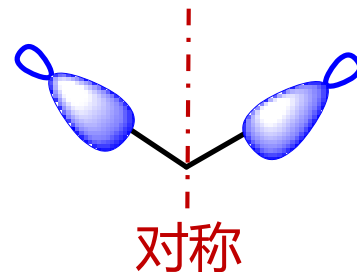
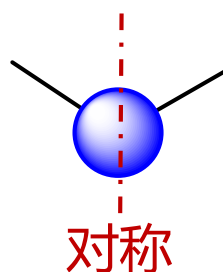
2.6.14 缺电子体系的三中心键

➤ 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.



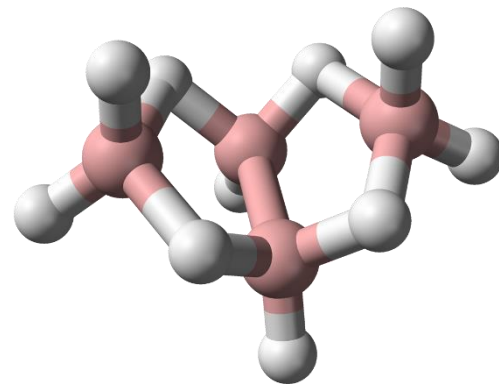
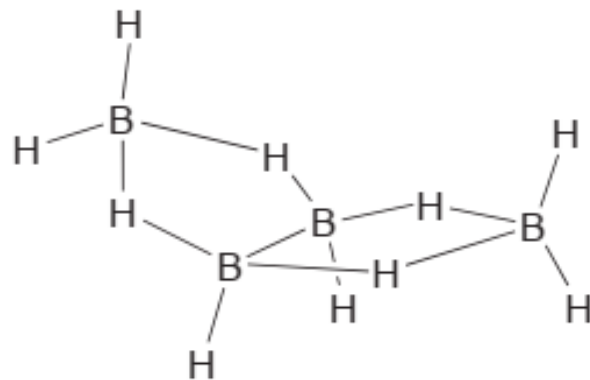


2.6.14 缺电子体系的三中心键



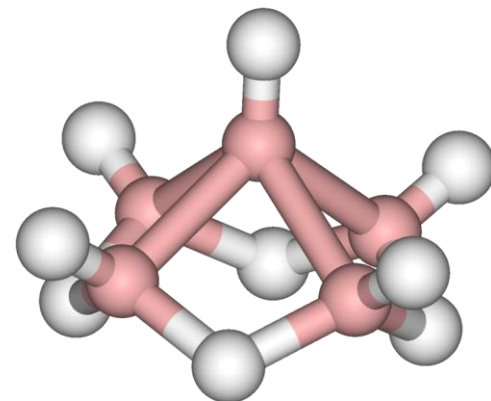
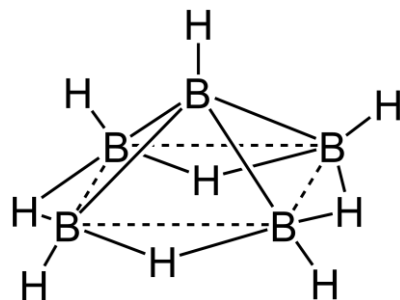
➤ 网式(arachno)结构硼烷 B_nH_{n+6} , 例: B_4H_{10}

- 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?

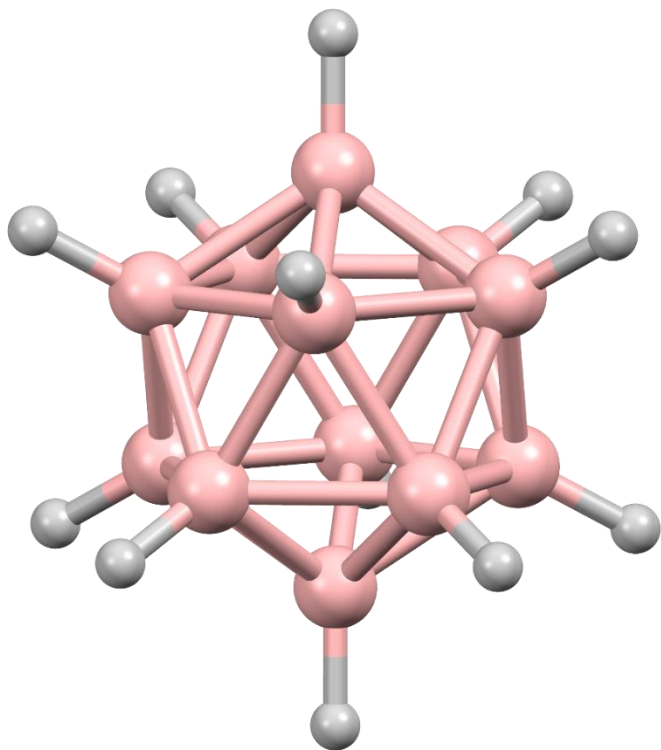


5) 更复杂多中心成键? ! --必须使用离域分子轨道加以描述, 但可以凝练出规律来!

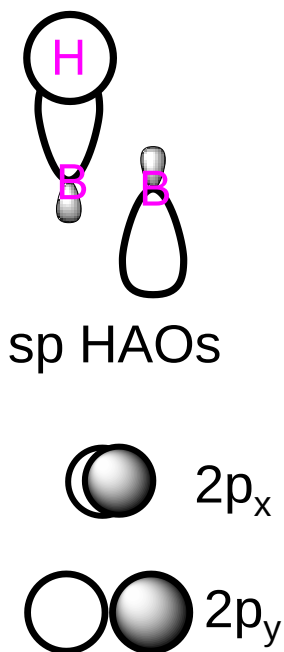


2.7.6 σ 离域：多面体(碳)硼烷

➤ 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 $n+1$.