

结构化学 知识总结

Powered by L^AT_EX

编者的话

本书主要参考资料为北京师范大学化学学院结构化学课件和北京大学版《结构化学基础》(第5版)。编者希望读者在阅读过本书并经过一定练习后,即有顺利通过结构化学期末测试的水平。

因编者水平有限,本书中不免出现纰漏或不严谨之处,希望读者多多指正!

学海无涯,回头是岸。祝大家都能在结构化学这一门课程中取得高分!

编者

2021年2月17日

Contents

1	量子力学基础	1
1.1	微观粒子的运动特征	2
1.1.1	黑体辐射和能量量子化	2
1.1.2	光电效应和光子学说	2
1.1.3	德布罗意波长	2
1.1.4	不确定度关系	2
1.2	量子力学基本假设	3
1.3	Schrödinger方程	4
1.4	箱中粒子	5
2	原子的结构和性质	7
2.1	Schrödinger方程的解	8
2.2	量子数的物理意义	8
2.3	波函数和电子云的图形	9
2.3.1	径向部分图形	9
2.3.2	角度部分图形	10
2.4	多电子原子状态	10
2.4.1	屏蔽常数法	10
2.4.2	角动量耦合	10
2.5	原子光谱项	11
3	双原子分子与分子光谱	13
3.1	H_2^+ 的Schrödinger方程	14
3.2	线性变分法与分子轨道	14

3.2.1	线性变分法	14
3.2.2	分子轨道法	14
3.2.3	双原子分子的光谱项	16
3.3	Slater行列式	16
3.4	价键理论	17
3.4.1	价键法解 H_2 结构	17
3.4.2	价键理论的概念	18
3.5	分子光谱	19
3.5.1	转动光谱	19
3.5.2	振动光谱	19
3.5.3	振动-转动光谱	20
3.5.4	光电子能谱	20
4	分子的对称性	21
4.1	对称操作和对称元素	22
4.1.1	对称操作和元素的种类	22
4.1.2	对称元素的组合	23
4.2	分子点群	24
4.2.1	只有一个高次轴的点群	24
4.2.2	有多个高次轴的点群	25
4.3	分子的对称性和物理性质	25
4.3.1	偶极矩	25
4.3.2	旋光性	25
4.4	分子点群的判别	26
5	多原子分子的结构和性质	27
5.1	多原子分子的结构理论方法	28
5.1.1	价层电子对互斥理论 (VSEPR)	28
5.1.2	杂化轨道理论	28
5.2	休克尔分子轨道 (HMO) 法	30
5.3	离域 π 键和共轭效应	32
5.3.1	离域 π 键	32

5.3.2	共轭效应	33
5.4	分子轨道的对称性和反应机理	33
5.4.1	前线轨道理论	33
5.4.2	分子轨道对称守恒原理	34
6	配位化合物的结构和性质	37
6.1	配位化合物的结构	38
6.2	配位化合物的化学键理论	39
6.2.1	价键理论	39
6.2.2	分子轨道理论	39
6.2.3	晶体场理论	39
6.2.4	配位场理论	39
6.3	簇合物的结构和性质	40

Chapter 1

量子力学基础

结构化学是研究单质、化合物、试剂和材料等各种化学物质，在原子和分子水平上的微观结构、运动规律、性能和应用科学。

1.1 微观粒子的运动特征

1.1.1 黑体辐射和能量量子化

普朗克计算得黑体辐射单位时间、单位表面积上辐射的能量为

$$E_\nu = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^{-1} \quad (1.1.1)$$

式中 k 为Boltzmann常数, h 为Planck常数, $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

1.1.2 光电效应和光子学说

光子的能量

$$E = h\nu \quad (1.1.2)$$

同时, 光子还具有质量和动量:

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.1.3)$$

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1.4)$$

光电效应的解释: 光子的能量被电子吸收, 一部分克服金属的逸出功, 另一部分转化为光电子动能。

$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1.5)$$

1.1.3 德布罗意波长

实物粒子也具有波动性, 其波长

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.1.6)$$

1.1.4 不确定度关系

微观体系的共轭物理量不能被同时测定。

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \quad (1.1.7)$$

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.1.8)$$

1.2 量子力学基本假设

假设I

对于一个微观体系，它的状态和由状态所决定的物理性质可用波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 表示， Ψ 是体系的状态函数，是粒子坐标和时间的函数。

不含时间的波函数 $\psi(x, y, z)$ 称为定态波函数，一般为复函数。 ψ 和 $c\psi$ 表示同一微观状态。 $\psi^*\psi$ （或写作 ψ^2 ）正比于粒子出现的概率，称为概率密度。品优波函数 ψ 必须满足的条件有：

- ① ψ 必须是单值函数；
- ② ψ 及它的一阶偏微商必须是连续函数；
- ③ ψ 必须是平方可积的，一般要求归一化。即

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (1.2.1)$$

假设II

对于每一个可观测的物理量，都对应一个线性自轭算符。

若算符 \hat{A} 满足

$$\hat{A}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{A}\psi_1 + \hat{A}\psi_2 \quad (1.2.2)$$

则 \hat{A} 为线性算符。若 \hat{A} 能满足

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau \quad (1.2.3)$$

或

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A}\psi_1)^* d\tau \quad (1.2.4)$$

则 \hat{A} 为线性自轭算符，或厄米算符。

假设III

若某一物理量 A 的算符 \hat{A} 作用于某一状态函数 ψ 等于某一常数 a 乘以 ψ ，即

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1.2.5)$$

则对于 ψ 描述的微观状态, a 称为算符 \hat{A} 的本征值, ψ 称为 \hat{A} 的本征态或本征波函数。

自轭算符的性质:

①自轭算符的本征值一定是实数。

②对于一个微观体系, 自轭算符 \hat{A} 给出的多个本征函数构成一个正交归一的函数组。

正交性: $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i, \hat{A}\psi_j = a_j\psi_j, i \neq j$ 时, 有

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1.2.6)$$

假设IV

态叠加原理: 微观体系可能状态的线性组合也是该体系的可能状态, 任意状态都能用本征态的线性组合表示, 本征态的线性组合不一定仍为本征态。

对于叠加态 $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots$, 若 ψ_i 为本征态且 ψ 是归一化的, 有

$$\langle a \rangle = \sum_i |c_i|^2 a_i \quad (1.2.7)$$

若 ψ 为非本征态且归一化, 有

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1.2.8)$$

假设V

Pauli原理: 在同一原子或分子轨道上, 最多只能容纳二个自旋相反的电子。

Pauli不相容原理: 多电子体系中不能存在两个量子数相同的电子。

Pauli排斥原理: 多电子体系中自旋相同的电子应尽量远离。

1.3 Schrödinger方程

定态Schrödinger方程

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (1.3.1)$$

含时Schrödinger方程

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = \frac{i\hbar}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\Psi, \Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (1.3.2)$$

1.4 箱中粒子

一维无限深势阱

在 $0 - l$ 的一维无限深势阱中，粒子波函数

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (1.4.1)$$

本征能量

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad (1.4.2)$$

三维无限深势阱

在长、宽、高分别为 a, b, c 的三维无限深势阱中，粒子的波函数

$$\psi = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \quad (1.4.3)$$

能量

$$E = \frac{\hbar^2}{8m^2} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.4.4)$$

Chapter 2

原子的结构和性质

1913年，Bohr提出了描述原子结构的Bohr模型，该模型可以很好地解释H原子的光谱，但对其他原子却不能与实验完美符合。利用现代量子力学，可以对原子结构有较好的描述。

2.1 Schrödinger方程的解

球坐标系下, Schrödinger方程为

$$-\frac{\hbar}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi^2}\right]\psi-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r}\psi=E\psi \quad (2.1.1)$$

其中 μ 为折合质量。

运用变量分离法, 可以近似求解Schrödinger方程, 其解称为原子轨道。以1s和2s轨道为例, 有

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{Z}{a_0}r} \quad (2.1.2)$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \quad (2.1.3)$$

ψ 由 n , l 和 m 三个量子数决定, 可以表示为 ψ_{nlm} 。 ψ 也可以分为径向部分和角度部分, 即

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.1.4)$$

其中 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为球谐函数。

2.2 量子数的物理意义

Hamilton算符 \hat{H} , 角动量平方算符 \hat{M}^2 , 角动量 z 轴分量算符 \hat{M}_z 均为 ψ 的本征函数, 对应的本征值分别为 E , $l(l+1)\hbar^2$ 和 $m\hbar$ 。

① n 称为主量子数, 决定轨道的能量。

$$E = -13.6\frac{Z^2}{n^2}eV \quad (2.2.1)$$

n 的取值: $n = 1, 2, 3, \dots$ 。 n 同时还决定节面数 (径向 $n-l-1$ 个, 角度方向 l 个) 和简并度 (n^2)。

② l 称为角量子数, 决定轨道的角动量大小。

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.2.2)$$

l 的取值: $l = 1, 2, \dots, n-1$ 。

③ m 称为磁量子数, 决定轨道磁场方向 (z 方向) 分量大小。

$$M_z = m\hbar \quad (2.2.3)$$

m 的取值: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

2.3 波函数和电子云的图形

2.3.1 径向部分图形

①径向密度函数 $R_{n,l}^2(r) \sim r$ 图，图中有 $(n-l-1)$ 个节点；

②径向分布函数 $D(r) \sim r$ 图，其中

$$D(r) = r^2 R_{n,l}^2(r) \quad (2.3.1)$$

表示半径为 r 的球面上出现电子的概率密度。

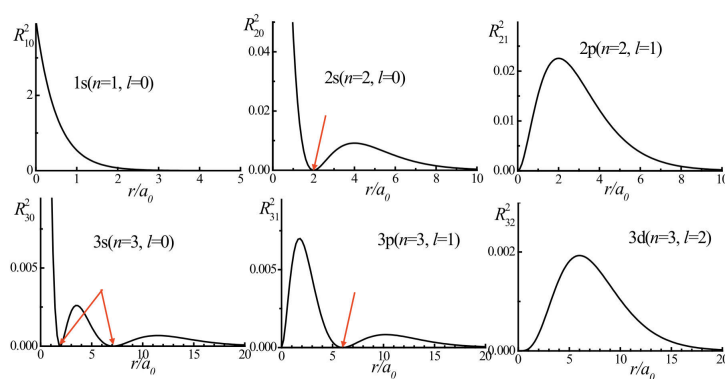


Figure 2.1: 径向密度函数 $R_{n,l}^2(r) - r$ 图

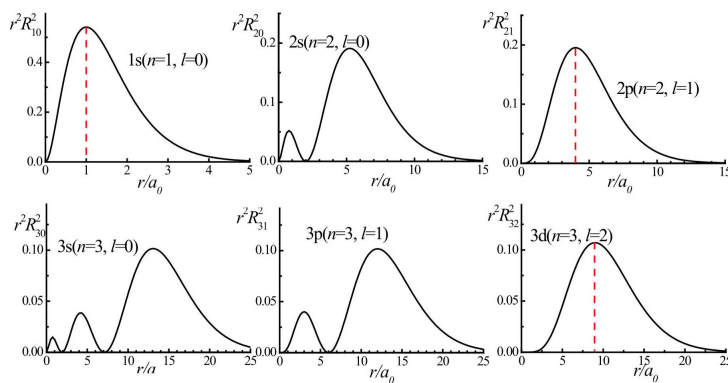


Figure 2.2: 径向分布函数 $D(r) - r$ 图

2.3.2 角度部分图形

角度分布函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi) \sim \theta\phi$ 图表示电子在同一球面的不同方向上波函数的相对大小；电子云角度分布 $|Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \sim \theta\phi$ 图表示电子在同一球面的不同方向上概率密度的相对大小，有 l 个角节面。

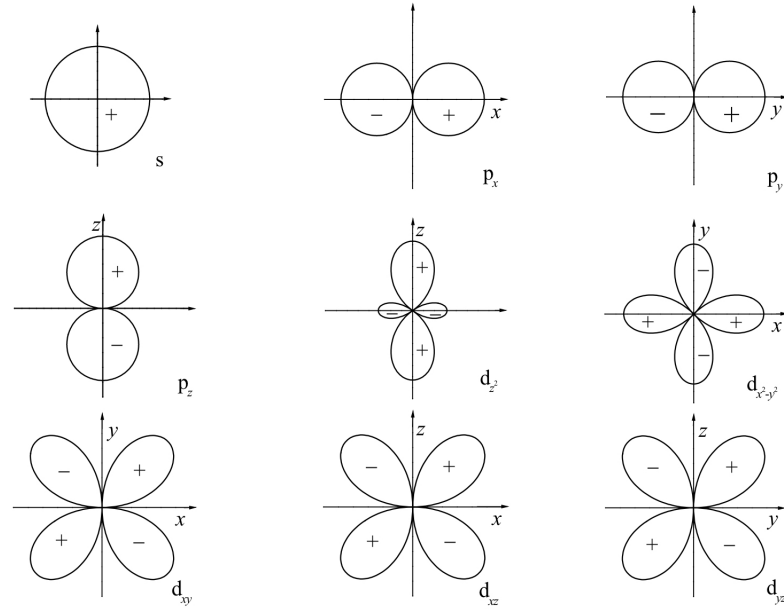


Figure 2.3: 角度分布函数 $Y_{l,m}(\theta, \phi) \sim \theta\phi$ 图

2.4 多电子原子状态

2.4.1 屏蔽常数法

用有效主量子数 n^* 代替主量子数，再引入屏蔽常数 σ_i 。

$$E_i = -13.6 \left(\frac{Z - \sigma_i}{n^*} \right)^2 eV \quad (2.4.1)$$

2.4.2 角动量耦合

主要研究 $L - S$ 耦合。

总角量子数 L 为单原子轨道角量子数的矢量和。如对于双电子原子，

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2| \quad (2.4.2)$$

总自旋量子数 S 为单原子自旋角量子数的矢量和。如对于双电子原子，

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2| \quad (2.4.3)$$

总量子数 J 为总角量子数和总自旋量子数的矢量和， $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ 。

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (2.4.4)$$

原子的量子数	符号	角动量
角量子数	L	$ M_L = \sqrt{L(L+1)}\hbar$
磁量子数	m_L	$(M_L)_z = m_L\hbar$
自旋量子数	S	$ M_S = \sqrt{S(S+1)}\hbar$
自旋磁量子数	m_S	$(M_S)_z = m_S\hbar$
总量子数	J	$ M_J = \sqrt{J(J+1)}\hbar$
总磁量子数	m_J	$(M_J)_z = m_J\hbar$

Table 2.1: 原子的量子数和角动量表达式

2.5 原子光谱项

确定了量子数，就确定了光谱项。光谱项和光谱支项分别为

$$^{2S+1}L, ^{2S+1}L_J \quad (2.5.1)$$

其中 L 的符号如下：

L	0	1	2	3	4	5	...
符号	S	P	D	F	G	H	...

Table 2.2: L 的符号

每个光谱项包含了 $(2L+1)(2S+1)$ 个微观状态，每个光谱支项包含了 $(2J+1)$ 个微观状态。

等价电子组态光谱项推求-电子排布法

- ①画出所有不违反Pauli原理的微观状态；
- ②对于每个组态，求出 M_L 和 M_S 。
- ③通过 $(M_S)_{max} = S$ 求得若干 S 。
- ④在所有可能状态中，找到具有最大多重度 S 下其对应的最大 $(M_L)_{max}$ 作为该光谱项的 L ，确定一个光谱项 ^{2S+1}L 。
- ⑤划去找到的光谱项 ^{2S+1}L 中所包含的 $(2S+1)(2L+1)$ 个微观状态。
- ⑥重复②-⑤，直至找到所有光谱项。

基态C原子电子排布： $1s^2 2s^2 2p^2$ ，只需考虑开壳层电子，故对 $2p^2$ 电子进行处理。

m_l			$M_S = \sum m_s$	$M_L = \sum m_l$	谱项
1	0	-1			
↑	↑		1	1	3P
	↑	↑	1	-1	
↑		↑	1	0	
↓	↓		-1	1	
	↓	↓	-1	-1	
↓		↓	-1	0	
↑	↓		0	1	
	↑	↓	0	-1	
↑		↓	0	0	
↓	↑		0	1	1D
	↓	↑	0	-1	
↓		↑	0	0	
↓↑			0	2	
		↓↑	0	-2	
	↓↑		0	0	1S

Figure 2.4: 电子排布法推求基态C原子光谱项

需要注意的是，符合 $M_L = 0$ ， $M_S = 0$ 的微观状态共有三个，并不能区分哪一个 1S 谱项。

Chapter 3

双原子分子与分子光谱

化学键是将原子结合成物质世界的作用力。化学键共有三种极限间型：共价键、离子键和金属键，离子键源于离子间的静电作用，共价键源于原子轨道的重叠。除此之外，还有配位键、氢键等等。

3.1 H_2^+ 的Schrödinger方程

H_2^+ 的 \hat{H} (原子单位) 为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B}\nabla_B^2 - \frac{1}{2}\nabla_e^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (3.1.1)$$

不考虑核运动, 即Schrödinger方程

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi = E\psi \quad (3.1.2)$$

3.2 线性变分法与分子轨道

3.2.1 线性变分法

选择一组品优函数 $\{\psi_i\}$ 线性组合为变分函数,

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad (3.2.1)$$

且

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (3.2.2)$$

3.2.2 分子轨道法

假设 H_2^+ 的电子运动波函数为两个H原子的1s轨道线性组合, $\psi = c_a\psi_a + c_b\psi_b$,
且

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r} \quad (3.2.3)$$

能量表达式为

$$E = \frac{\int (c_a\psi_a + c_b\psi_b)^* \hat{H} (c_a\psi_a + c_b\psi_b) d\tau}{\int (c_a\psi_a + c_b\psi_b)^* (c_a\psi_a + c_b\psi_b) d\tau} \quad (3.2.4)$$

令

$$\begin{aligned}
 H_{aa} &= \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau = H_{bb} \\
 H_{ab} &= \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau = H_{ba}^* \\
 S_{aa} &= \int \psi_a^* \psi_a d\tau = S_{bb} \\
 S_{ab} &= \int \psi_a^* \psi_b d\tau = S_{ba}^*
 \end{aligned} \tag{3.2.5}$$

运用线性变分法，变分方程的解满足久期行列式方程

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.2.6}$$

其解为

$$\begin{cases} E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \\ E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \end{cases} \tag{3.2.7}$$

将 E 代回方程，得 $c_a = c_b$ 或 $c_a = -c_b$ 。相应的归一化波函数为

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}}(\psi_a + \psi_b) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}(\psi_a - \psi_b) \end{cases} \tag{3.2.8}$$

由于 $H_{ab} < 0$ ， $0 < S_{ab} \leq 1$ ，故 $E_1 < E_2$ ， ψ_1 为成键轨道， ψ_2 为反键轨道。称为 H_2 分子的分子轨道，是由两个H原子的 $1s$ 原子轨道线性组合而成的。

原子轨道有效形成分子轨道的条件如下：

- ① 对称性匹配；
- ② 能级相近；
- ③ 轨道最大重叠。

根据形成轨道对称性不同，可将分子轨道分为 σ 轨道， π 轨道， δ 轨道等。中心对称的轨道以标“ g ”表示，中心反对称的轨道以下标“ u ”表示，如 π_g ， π_u 。

上标 “*” 表示反键轨道，如对于 σ 轨道， σ_u 为反键轨道，对于 π 轨道， π_g 为反键轨道。

以 Z 轴为分子轴，第二周期元素同核双原子分子第二周期简单分子轨道能级排布顺序：

$$\sigma_{2s} < \sigma_s^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

对于B,C,N，则需要考虑s-p杂化，则能级排布顺序变为

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u < 2\sigma_g < 1\pi_g < 2\sigma_u$$

对于异核双原子分子，轨道能级排布近似于s-p杂化的能级顺序，但失去中心对称性，一般写作

$$1\sigma < 2\sigma < 1\pi < 3\sigma < 2\pi < 4\sigma$$

3.2.3 双原子分子的光谱项

令 Λ 为双原子分子总轨道角动量 z 轴分量的绝对值，即

$$\Lambda = |M_z| = \left| \sum_i m_{z_i} \right| \quad (3.2.9)$$

且

Λ	0	1	2	3
态	Σ	Π	Δ	Φ

Table 3.1: Λ 的符号

设 S 为电子总自旋量子数，则分子光谱项可以表示为 $^{2S+1}\Lambda$ 。

3.3 Slater行列式

对于一个 N 电子体系，应该有 N 个电子轨道与之对应。分别以 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ 表示每一电子轨道，为使轨道的全波函数满足反对称，可以将该多电子体系的

全波函数以行列式的形式表示：

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.3.1)$$

其中

$$\phi_i = \psi_i \Theta_i \quad (3.3.2)$$

ψ_i 为轨道空间波函数， Θ_i 为轨道自旋波函数。

在Slater行列式中，每一行代表一个电子，每一列代表一个轨道。每交换一对电子，即交换行列式中的两行，行列式符号改变，符合波函数的反对称原则。

3.4 价键理论

3.4.1 价键法解H₂结构

价键理论的基本假设是电子配对。对于H₂分子，两个参与成键的轨道分别为1s_a，1s_b。则有如下两种情况：

① 电子1在1s_a上，电子2在1s_b上。 $\psi_1(1, 2) = \psi_a(1)\psi_b(2) = 1s_a(1)1s_b(2)$

② 电子1在1s_b上，电子2在1s_a上。 $\psi_2(1, 2) = \psi_a(2)\psi_b(1) = 1s_a(2)1s_b(1)$

则变分函数为

$$\psi(1, 2) = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (3.4.1)$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.4.2)$$

解得

$$\begin{cases} E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \\ E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \end{cases} \quad (3.4.3)$$

与分子轨道法类似地，有 $E_+ > E_-$ 。对应的轨道波函数为

$$\begin{cases} \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}(\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \\ \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}(\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \end{cases} \quad (3.4.4)$$

对于能量较低的 E_+ ，其轨道波函数交换对称，故自旋波函数交换反对称。有

$$\Theta_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (3.4.5)$$

则根据价键理论，基态 H_2 分子的全波函数为

$$\begin{aligned} \phi &= \psi_+ \Theta_+ \\ &= \frac{1}{2\sqrt{1+S_{12}}}[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

而对于能量较高的 E_- ，其轨道波函数交换反对称，故自旋波函数满足交换对称。即有如下三种能级差别很小的自旋波函数：

$$\Theta_- = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (3.4.6)$$

相应地，也可写出其全波函数。

3.4.2 价键理论的概念

若两原子均在价层上有未配对电子，在二原子接近时，两原子轨道重叠，量电子以自旋反平行配对而成键。每一共价键代表一对配对电子。共价键具有饱和性和方向性。

价键理论与分子轨道理论的比较

① 基本假设不同。

价键理论：电子配对；分子轨道理论：单电子近似。

②变分函数不同。

$$\psi_{VB} = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

$$\psi_{MO} = c_a\psi_a + c_b\psi_b$$

3.5 分子光谱

分子光谱主要研究分子的振动、转动和电子跃迁。其能量关系为

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

3.5.1 转动光谱

令双原子分子折合质量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

转动常数

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I c}$$

则吸收光波数

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1), J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.5.1)$$

J 为转动量子数，光谱选律 $\Delta J = \pm 1$ 。

3.5.2 振动光谱

对于简谐振子，振动谱线应只有一条，即

$$\tilde{\nu}_e = \frac{|\Delta E|}{hc} \quad (3.5.2)$$

或经典振动频率

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.5.3)$$

当振动不符合简谐振动时，设 x 为非谐性常数。有如下谱带：

$$\begin{aligned}\nu_1 &= \nu_e(1 - 2x) \\ \nu_2 &= 2\nu_e(1 - 3x) \\ \nu_3 &= 3\nu_e(1 - 4x) \\ &\dots\end{aligned}\tag{3.5.4}$$

3.5.3 振动-转动光谱

每一振动能级的跃迁必然伴随着转动能级的跃迁。而 $\Delta J = \pm 1$ ， $\Delta J = 1$ 的称为 R 支， $\Delta J = -1$ 的称为 P 支。 R 支和 P 支中各谱线间隔为 $2B$ ， R 支和 P 支间隔为 $4B$ 。

3.5.4 光电子能谱

Frank-Condon原理：振动能级键跃迁强度最大的谱线是与相同核间距对应最高概率密度的振动台间的跃迁。

绝热电离能 I_A ：分子基态跃迁到分子离子基态所需能量。

绝热电离能 I_V ：分子基态跃迁到分子离子几率最高振动态所需能量。

$$I_V = I_A + nh\nu\tag{3.5.5}$$

Chapter 4

分子的对称性

对称性广泛存在于自然界中。在分子中，原子固定在其平衡位置上，其空间排列是多个对称的图像。研究分子的对称性，是了解分子结构和性质的重要方法。

4.1 对称操作和对称元素

对称性：图形具有的经过一种以上（含不动）不改变其中任意两点间距离的操作能够复原的性质。

分子的对称性：在保持原子距离不变的情况下，进行某种操作，使得分子构型中各个点的空间位置经过变动之后，得到的构型和原本构型不可区分的性质。

对称操作：不改变图形中任意两点间距离而能使图形复原的操作，每个对称操作可用一个算符表示。

对称元素：对称操作据以进行的元素。

4.1.1 对称操作和元素的种类

恒等操作 \hat{E} 表示保持原状（或不动）的操作。

旋转操作和旋转轴

\hat{C}_n 表示绕着 C_n 轴逆时针旋转 $2\pi/n$ ，阶次 $=n$ 。

若以 z 轴为旋转轴，则旋转操作的表示矩阵为

$$D(\hat{C}_n^k) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \theta = \frac{2\pi k}{n} \quad (4.1.1)$$

反演操作和对称中心

\hat{i} 表示关于对称中心进行反演操作，阶次 $=2$ 。

取原点为对称中心，则反演操作的表示矩阵为

$$D(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.1.2)$$

反映操作和镜面

$\hat{\sigma}$ 表示关于镜面的反映操作，阶次= 2。

取 xy 面为对称面，则反映操作的表示矩阵为

$$D(\hat{\sigma}_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.1.3)$$

旋转反映操作和映轴（像转轴）

\hat{S}_n 表示绕轴逆时针旋转 $2\pi/n$ ，再按垂直于轴的镜面进行反映。只有当 n 是4的倍数的时候才是独立的对称操作，此时阶次= n 。

旋转反演操作和反轴

\hat{I}_n 表示绕轴逆时针旋转 $2\pi/n$ ，再按轴上的中心点进行反演。只有当 n 是4的倍数的时候才是独立的对称操作，此时阶次= n 。

对称操作的互易

对于两个算符 \hat{P}, \hat{Q} ，若

$$\hat{P} \cdot \hat{Q} = \hat{Q} \cdot \hat{P} \quad (4.1.4)$$

则两个算符可互易，或写作 $[\hat{P}, \hat{Q}] = 0$ 。

在对称操作中，有如下对称操作可互易：

- ① 两个绕同一轴的旋转；
- ② 通过相互垂直平面的反映；
- ③ 反演和任意对称操作；
- ④ 相互垂直的两个 C_2 轴的旋转；
- ⑤ 旋转和垂直于旋转轴的反映。

4.1.2 对称元素的组合

镜面与镜面的组合

两镜面相交，若相交角度为 $2\pi/2n$ ，则其交线为一个 C_n 轴。

旋转轴与旋转轴的组合

交角为 $2\pi/2n$ 的两个 C_2 轴相结合, 会出现一个垂直于这二个 C_2 轴的 C_n 轴。

偶次旋转轴与镜面的组合

偶次旋转轴与垂直于它的镜面组合, 则交点为对称中心。

4.2 分子点群

对称操作群: 对称元素系的全部对称操作的集合所形成的群 (需满足群的定义)。

群阶: 群元素的数目。

点群: 一个有限分子的对称操作群。

4.2.1 只有一个高次轴的点群

C_n 点群

① C_n 点群: 只有一个 C_n 旋转轴的分子所属点群。

C_1 点群: 除 \hat{E} 外不具有对称操作的分子所属点群。

② C_{nh} 点群: 有一个 C_n 旋转轴及垂直于它的对称面的分子所属点群。

③ C_{nv} 点群: 有一个 C_n 旋转轴及 n 个过它的对称面的分子所属点群。

S_n 点群

只包含一个映轴 (反轴) 的分子所属点群。群阶: n 。

$S_2 = C_i$, 分子中只包含一个对称中心。

D_n 点群

包含一个 C_n 轴及垂直于它的 n 个 C_2 轴的分子所属点群。

① D_n 点群。

② D_{nh} 点群: 有一个 C_n 轴, 垂直于它的 n 个 C_2 轴和一个对称面的分子所属点群。

③ D_{nd} 点群：有一个 C_n 轴，垂直于它的 n 个 C_2 轴和 n 个平分 C_2 轴夹角对称面的分子所属点群。

点群	C_n	C_{nh}	C_{nv}	S_n	D_n	D_{nh}	D_{nd}	T_d	O_h
群阶	n	$2n$	$2n$	n	$2n$	$4n$	$4n$	24	48

Table 4.1: 分子点群的群阶

4.2.2 有多个高次轴的点群

T_d 点群

正四面体分子所属点群。

O_h 点群

正八面体或正六面体分子所属点群。

4.3 分子的对称性和物理性质

4.3.1 偶极矩

只有 C_n 和 C_{nv} 的分子才具有偶极矩。

4.3.2 旋光性

具有 σ , i 或 I_{4n} 的分子一定没有旋光性，而不具有这三种对称元素的分子均有可能有旋光性。

4.4 分子点群的判别

分子点群的判别可分步进行，从特殊到一般，从复杂到简单。

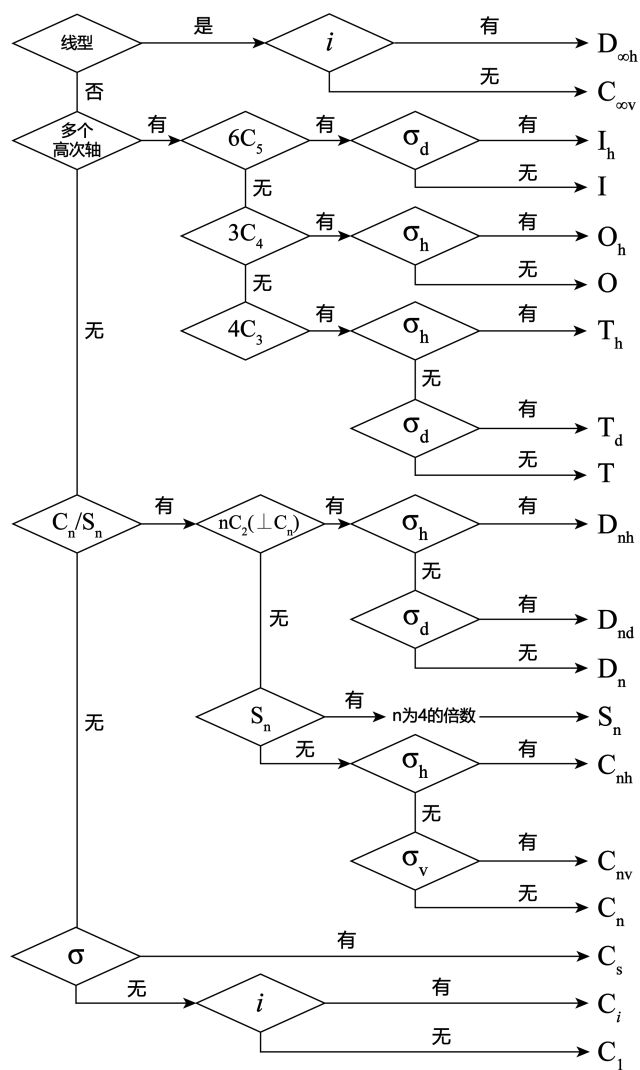


Figure 4.1: 分子点群的判别

Chapter 5

多原子分子的结构和性质

绝大多数分子都是多原子分子，在多原子分子中，一个原子可以和一个或多个原子成键，也可以由多个原子共同组成化学键。分子的结构包括分子的几何结构和电子结构，这二部分共同决定分子性质。

5.1 多原子分子的结构理论方法

5.1.1 价层电子对互斥理论 (VSEPR)

基于价键理论。将价电子对分为成键电子对(bp)和孤对电子对(lp)。价层电子对之间存在排斥力，排斥力大小关系：

$$lp - lp > lp - bp > bp - bp$$

设某原子有 m 个配体， n 对lp，则该原子的价电子空间排布如下表所示：

$m + n$	2	3	4	5	6
几何构型	直线型	平面三角形	正四面体	三角双锥	正八面体

Table 5.1: VSEPR法判断分子几何构型规则

VSEPR法不适用的情况：

- ① $\text{CaF}_2, \text{BaF}_2$ 等为弯曲型，并非直线型。
- ② 不能应用于过渡金属化合物，除非该金属原子具有全满、半满或全空的d轨道。

5.1.2 杂化轨道理论

‘杂化轨道理论用以描述同一原子中，能量相同或相近的不同原子轨道的线性组合，形成的新轨道称为杂化轨道。

$$\psi_i = \sum_p c_{pi} \psi_p \quad (5.1.1)$$

其中 ψ_p 为同一原子的第 p 个杂化轨道。杂化轨道有如下特点：

- ① 杂化前后轨道数目不变，轨道在空间的分布方向和情况改变，能级改变。
- ② 杂化轨道一般不会是空轨道，必须形成 σ 键或填充孤对电子。
- ③ 杂化轨道满足正交归一性。即同一原子中，相同原子轨道归一，不同原子轨道正交。
- ④ 杂化轨道的成键能力较未杂化轨道增强。

等性杂化轨道

在每一个杂化轨道中，每个轨道所含有的s, p, d等轨道的成分均相等。以 α 表示s轨道所占成分， β 表示p轨道所占成分， γ 表示d轨道所占成分。如对于 $sp^m d^n$ 等性杂化轨道，有

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1+m+n} \\ \beta = \frac{m}{1+m+n} \\ \gamma = \frac{n}{1+m+n} \end{cases} \quad (5.1.2)$$

并且

$$\begin{cases} \alpha = c_s^2 \\ \beta = c_{p_x}^2 + c_{p_y}^2 + c_{p_z}^2 \end{cases} \quad (5.1.3)$$

根据正交化条件，对于 sp^m 杂化轨道， $\alpha + \beta = 1$ ，二杂化轨道间的夹角 θ 满足

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (5.1.4)$$

不等性杂化轨道

若原子利用杂化轨道与不同原子成键（或存在孤对电子），则为不等性杂化轨道。每个不等性杂化轨道中所含有的s, p, d等轨道的成分不同，但其中包含的各等性杂化轨道仍然符合 $\cos \theta = -\frac{\alpha}{\beta}$ 的关系（如 H_2O 分子是利用O原子的 sp^3 不等性杂化轨道而成键的，但O的二孤对电子所占杂化轨道相同，其夹角可用上式计算，但O-H键与孤对电子间夹角则不适用上式）。对于不等性杂化轨道间的夹角，则符合

$$\cos \theta_{ij} = -\sqrt{\frac{\alpha_i \alpha_j}{\beta_i \beta_j}} \quad (5.1.5)$$

以及

$$\sum_i \alpha_i = 1, \sum_i \beta_i = 1 \quad (5.1.6)$$

即各个杂化轨道上s, p轨道所占成分之和为1。孤对电子所占s轨道成分较大。

离域分子轨道理论

运用LCAO-MO近似, 即原子轨道线性组合形成分子轨道的近似, 得到离域化的分子轨道。多原子分子中的电子并不局限于在两个原子间运动, 而是在多个原子间离域运动。原子轨道的线性组合需满足对称性匹配。

5.2 休克尔分子轨道 (HMO) 法

Hückel提出了一种基于分子轨道的处理有机共轭分子的方法, 即HMO法。HMO法有如下近似:

- ① $\sigma - \pi$ 分离近似;
- ② 单电子近似;
- ③ π 电子近似, 即 π 电子决定分子性质。

④ Hückel近似: 假设共轭骨架上各原子的重叠积分 (α 积分) 相同, 相邻原子间交换积分 (β 积分) 也相同, 不相邻原子间的交换积分和重叠积分均为0。即

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \dots = H_{nn} = \alpha \\ H_{ij} &= \begin{cases} \beta, i = j \pm 1 \\ 0, i \neq j \pm 1 \end{cases} \\ S_{ij} &= \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases} \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

运用分子轨道法, 可写出共轭分子对应的久期方程组。将Hückel近似代入久期方程组中, 得到Hückel行列式。对于Hückel行列式, 有如下结论:

- ① 对角线上元素均为 $\alpha - E$;
- ② 若二原子相邻 (二原子间成键), 则Hückel行列式上对应位置上元素为 β 。
- ③ Hückel行列式中其余位置上元素均为0。

如对于直链共轭烯烃, Hückel行列式有如下形式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.2.2)$$

对于单环共轭烯烃, Hückel行列式有如下形式:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5.2.3)$$

若共轭体系中有 n 个原子, 由Hückel行列式, 可解得 n 个分子轨道, 即

$$\phi_k = \sum_i c_i \psi_i, k = 1, 2, \dots, n \quad (5.2.4)$$

及每个分子轨道对应的能级 E_k , 画出能级图和电子排布。可通过电子排布求得分子的如下性质:

电荷密度 ρ_i

表示第 i 个原子上出现的 π 电子数。

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2 \quad (5.2.5)$$

n_k 表示在分子轨道 ϕ_k 上的电子数, c_{ki} 表示 ϕ_k 中第 i 个原子轨道的组合系数。

π 键键级 P_{ij}

键级 P_{ij} 描述原子 i, j 间 π 键的强度。

$$P_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \quad (5.2.6)$$

自由价 F_i

自由价 F_i 描述第 i 个原子剩余成键能力相对大小。自由价越大，越易发生反应。

$$F_i = \sqrt{3} - \sum_i P_{ij} \quad (5.2.7)$$

在求得各个原子的 ρ_i , P_{ij} 和 F_i 后，可画出分子图。

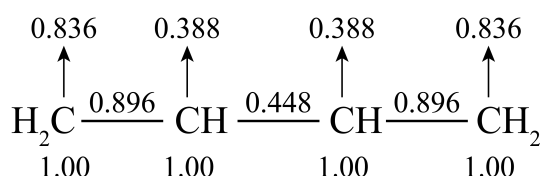


Figure 5.1: 丁二烯的分子图

对于 n 个C原子的单环共轭烯烃，其能级表达式如下：

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{(j-1)2\pi}{n}, j = 1, 2, \dots, n \quad (5.2.8)$$

还有如下结论：

- ① n 为奇数时，除能量最低的 E_1 能级外，剩余能级均为二重简并；
- ② n 为偶数时，除能量最低的 E_1 能级外，能量最高的 E_n 也是非简并能级；
- ③ n 为4的倍数时，还有一个非键能级。

能级间隔和分布正如将正 n 边形一角向下放置。

5.3 离域 π 键和共轭效应

5.3.1 离域 π 键

离域 π 键： π 电子并不局限于两个原子之间的区域，而是在参加成键的多个原子的分子骨架中运动。大多数离域 π 键可由经典结构式中由单双键交替连接而成。一般来说其形成的条件如下：

①原子共面，每一个原子提供一个方向相同的p轨道或d轨道。

② π 电子数小于等于成键轨道数的二倍。

离域 π 键可用符号 π_n^m 表示。其中 m 表示离域 π 电子数， n 表示原子数。常见分子形成离域 π 键的种类如下表所示：

分子	C ₆ H ₆	CO ₂	C ₂ H ₃ Cl	O ₃	NO ₂	BF ₃
π 键种类	π_6^6	$2 \times \pi_3^4$	π_3^4	π_3^4	π_3^4	π_4^6

Table 5.2: 常见分子离域 π 键种类

5.3.2 共轭效应

共轭效应：拥有离域 π 键的物理和化学性质并不能看做单双键的简单加和，而是会有特有的性能。这种现象称为共轭效应或离域效应。

共轭效应的影响：分子的构型和构象（单键缩短、双键增长、分子刚性共平面、单键不能自由旋转），导电性增强，发射波长红移，影响酸碱性、化学反应性。

肽键

肽键是多肽分子中C-N键与相邻的C=O键中 π 电子形成的离域 π 键 π_3^4 。使C-N键键长缩短，CO-NH原子共平面。

超共轭效应

超共轭效应： σ 键轨道与相邻原子的 π 键轨道或其他轨道互相叠加，扩大 σ 键电子的活动范围所产生的离域效应。

5.4 分子轨道的对称性和反应机理

5.4.1 前线轨道理论

前线轨道的类别：

① 最高占据轨道（HOMO）：已经填入的电子的最高占据轨道。

② 最低空轨道 (LUMO): 能量最低的空轨道。

③ 单占轨道 (SOMO): 只填入一个电子的轨道, 通常既是HOMO, 也是LUMO。

前线分子轨道理论认为, 反应的条件和方式主要取决于前线轨道的对称性。即在反应进行初期, 前线轨道互相作用, 一个分子的HOMO与另一分子的LUMO相互作用, 电子由一分子的HOMO流向另一分子的LUMO。能够发生这一过程的条件如下:

① 这二个分属于不同分子的HOMO与LUMO的对称性必须匹配。

② 互相起作用的HOMO与LUMO能级高低必须相近。

③ 电子的转移须符合电性, 即电子由电负性低的原子转移至电负性高的原子。

对于直链共轭多烯的电环化, 通过前线轨道理论导出的电环化反应条件规律如下:

π 电子数目	$4n$	$4n + 2$
顺旋	加热	光照
对旋	光照	加热

Table 5.3: 电环化反应条件

5.4.2 分子轨道对称守恒原理

分子轨道对称守恒原理: 在一步完成的化学反应中, 若反应物分子和产物分子的轨道对称性一致, 即整个反应体系从反应物、中间态至产物, 分子轨道始终保持某一点群对称性, 则反应容易进行。

要点:

① 反应物的分子轨道与产物分子轨道一一对应;

② 相关轨道的能量相近、对称性相同;

③ 对称性相同的相关线不相交。

在顺旋环合/开环中, 分子轨道保持 C_2 对称性, 对旋环合/开环中, 分子轨道保持 σ 对称性。若相关线中有成键轨道与反键轨道的相交, 则反应较难进行, 需光照条件。

通过分子轨道对称守恒原理导出的电环化条件与前线轨道理论相同。

乙烯的环加成反应

运用前线轨道理论，二分子乙烯的HOMO和LUMO不能对称性匹配，故此反应在加热条件下无法进行。只有在光照条件下激发一分子乙烯，使得HOMO变为能量较高的反键轨道，才能与LUMO对称性匹配。

运用分子轨道对称守恒理论，该反应有成键与反键轨道的能级相关线(Figure 5.2)，故在加热条件下无法进行，须光照条件。且反应后能量增高，热力学禁阻。

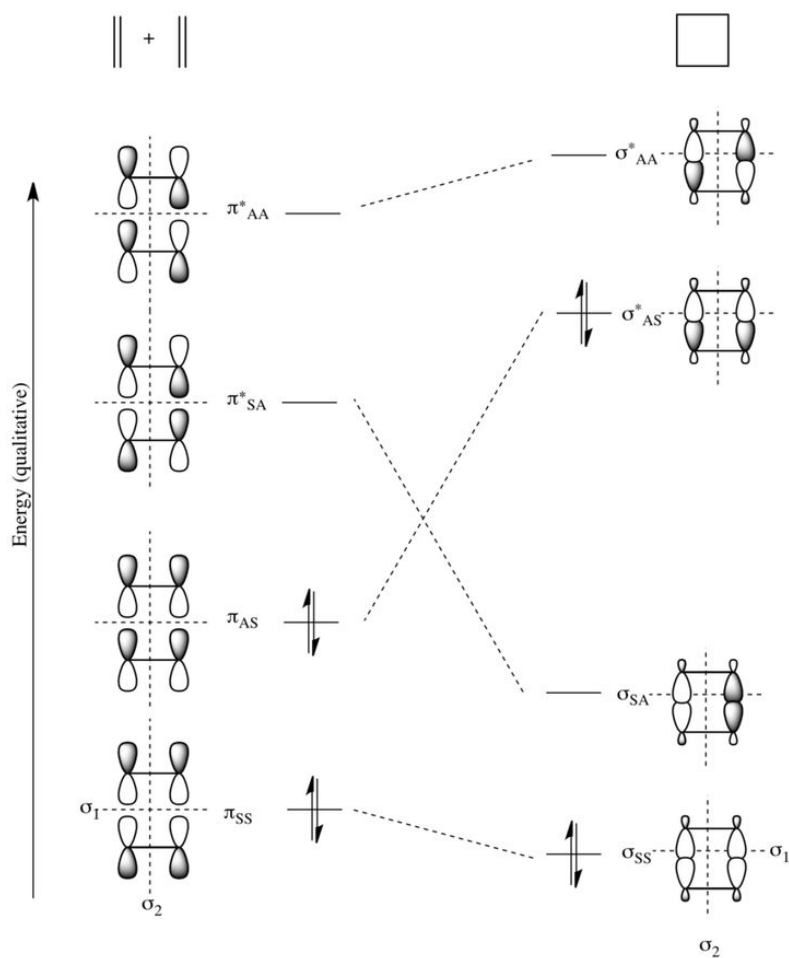


Figure 5.2: 乙烯的环加成反应

Chapter 6

配位化合物的结构和性质

配位化合物是一类含有中心金属原子或离子（M）和若干配位体（L）的化合物，M和L之间通过配位键结合。配位化合物是金属离子最普遍的存在形式。

6.1 配位化合物的结构

配位化合物（配合物、络合物）：由一定数目的配体（可以给出孤对电子或多个不定域电子的离子或分子，L）与中心原子（具有接受孤对电子或不定域电子的空位的原子或离子，M）按一定的组成和空间构型所形成的化合物。

单齿配体：只有一个配位原子的配体。

多齿配体：有多个配位原子的配体。又按照能否与同一中心原子配位而分为螯合/非螯合配体。

π 键配体：含有 π 键的烯烃、炔烃、芳香烃等不饱和分子。

配位数：与中心原子直接作用的配位原子数目。

电子结构

18电子规则：中心原子的价电子数与配体给予的电子数总和为18时，配位化合物较稳定。

在含有 n 个金属原子M的原子簇化合物中，原子间的总成键数 b 可用下式计算：

$$b = \frac{1}{2}(18n - g) \quad (6.1.1)$$

式中 g 由三部分组成： n 个M原子的价电子总和；配体提供给M原子的配位电子数之和；若簇合物带电荷，则还应包括所带电荷数。

几何结构

配位化合物的几何结构与中心原子的配位数有对应关系，也与中心原子自身性质有关。

配位键

① σ 配键：中心原子提供空价轨道，配体提供孤对电子形成的 $L \rightarrow M$ 配位共价键。成键的两个电子均来自配体。

② $\sigma - \pi$ 配键： σ 配键与反馈 π 键结合称为 $\sigma - \pi$ 配键。即当中心原子有d电子，而配体有合适的空轨道时，中心原子的d电子反馈到配体的空轨道上形成反馈 π 键，使稳定能显著增大。当CO、N₂、烯炔烃作配体时可能形成 $\sigma - \pi$ 配键。

6.2 配位化合物的化学键理论

6.2.1 价键理论

中心原子的空价轨道通常先进行杂化，再与配位原子的孤对电子结合成键。根据轨道来源不同，将配位化合物分为外轨型和内轨型化合物二种。

- ① 外轨型：由外层轨道，即ns, np, nd组成杂化轨道，为高自旋化合物。
- ② 内轨型：由ns, np, (n-1)d组成杂化轨道，为低自旋化合物。

6.2.2 分子轨道理论

以M是价层电子波函数 ψ_M 与L的分子轨道 ψ_L 线性组合成离域分子轨道。

$$\psi = c_M \psi_M + \sum c_L \psi_L \quad (6.2.1)$$

为了有效组成分子轨道，要满足对称性匹配、能级相近、轨道最大重叠的要求。

6.2.3 晶体场理论

晶体场理论的要点：

- ①中心原子M与配体L间的作用力当做静电作用力处理。
- ②能级简并的d轨道发生分裂，在八面体场中分裂为可填充4个电子，能量较高的 e_g 和能量较低，可填充6个电子的 t_{2g} 。其能量之差

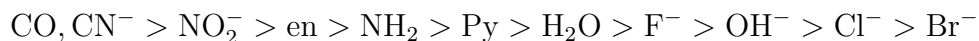
$$\Delta_0 = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq \quad (6.2.2)$$

- ③d的轨道的分裂使得d电子重新排布，电子根据分裂能和成对能填充至d轨道上。

6.2.4 配位场理论

配位场理论结合了分子轨道理论和晶体场理论，将M的价轨道进行分组，并与L的轨道对称性匹配形成分子轨道。3个 t_{2g} 非键轨道与两个 e_g^* 反键轨道用以填充d电子，其能级间隔与晶体场理论的 Δ_0 相当。

Δ_0 称为八面体场分裂能，配体L和中心原子M均可影响其大小。M相同时，L的影响为：



L相同时，M的周期数越大， Δ_0 越大。

令 P 为电子成对能，当 $P < \Delta_0$ 时，d电子会优先以成对的方式填充在能量较低的 t_{2g} 上，形成低自旋配合物。当 $P > \Delta_0$ 时，d电子在能量较低的 t_{2g} 上填充了3个后，会优先填充至 e_g^* 上，形成高自旋配合物。

配位场稳定化能LFSE：若不考虑成对能，d电子填充至 t_{2g} 和 e_g^* 上之后能量降低的总值。 $E_{e_g} = 0.6\Delta_0$ ， $E_{t_{2g}} = -0.4\Delta_0$ 。LFSE可影响金属离子水化热、离子半径。

Jahn-Teller效应

t_{2g} 和 e_g^* 中各个轨道上电子数不同时，便会出现不稳定的简并态，例如 $(e_g^*)^3$ 。当遇到简并态时，为消除简并，配位化合物会发生变形，使一个轨道能级改变。使得配位化合物偏离正八面体，产生拉长或压扁的八面体构象。

配位化合物的热力学稳定性

配位化合物的稳定常数 K 越大，配合物越稳定。

$$\lg K = \frac{\Delta S}{2.303R} - \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad (6.2.3)$$

焓效应和熵效应均对配位化合物的稳定性有影响，以螯合配体置换 H_2O 配体时，主要驱动力为熵效应。

6.3 簇合物的结构和性质

簇合物：以三个或三个以上的有限原子直接键合组成多面体或缺顶点多面体骨架为特征的分子或离子。

一般来说其内部成键数可用18电子规则计算。