



## 分子轨道

### 一、实验目的

1. 了解原子轨道线性组合成分子轨道的原理，以及原子轨道之间相位的含义。
2. 掌握电子按照构造原理依次填充分子轨道的过程。
3. 了解分子轨道的能量和分子的键能。
4. 了解分子轨道的节面和对称性符号。
5. 掌握成键轨道和反键轨道的概念和判别方法。
6. 掌握键级的定义和计算方法。

### 二、实验原理

参见 OGC 教材第 6 章第 3、4、5 节。

### 三、实验软件


Gaussian 是一个常用的量子化学计算软件。它以分子轨道理论为基础，通过解量子力学的薛定谔 (Schrödinger) 方程，求解分子体系的能量，进而得到分子体系的结构、轨道组成、电荷分布、振动频率等性质。

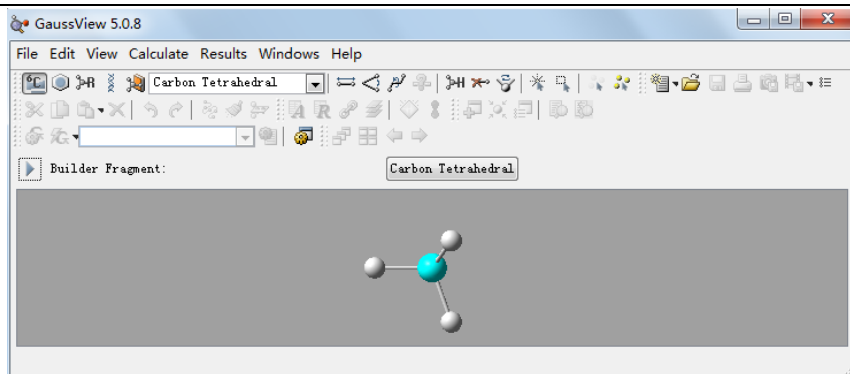
GaussView 是 Gaussian 程序的一个配套工具软件。它帮助实现 Gaussian 程序计算中输入和输出过程的图形化、可视化操作。通过 GaussView 可以直接调用本地电脑上的 Gaussian 程序进行计算。

Gaussian 和 GaussView 程序使用的长度单位为埃 (Å),  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ; 能量单位为 Hartree,  $1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Ry} = 27.21 \text{ eV} = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J} = 2625 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

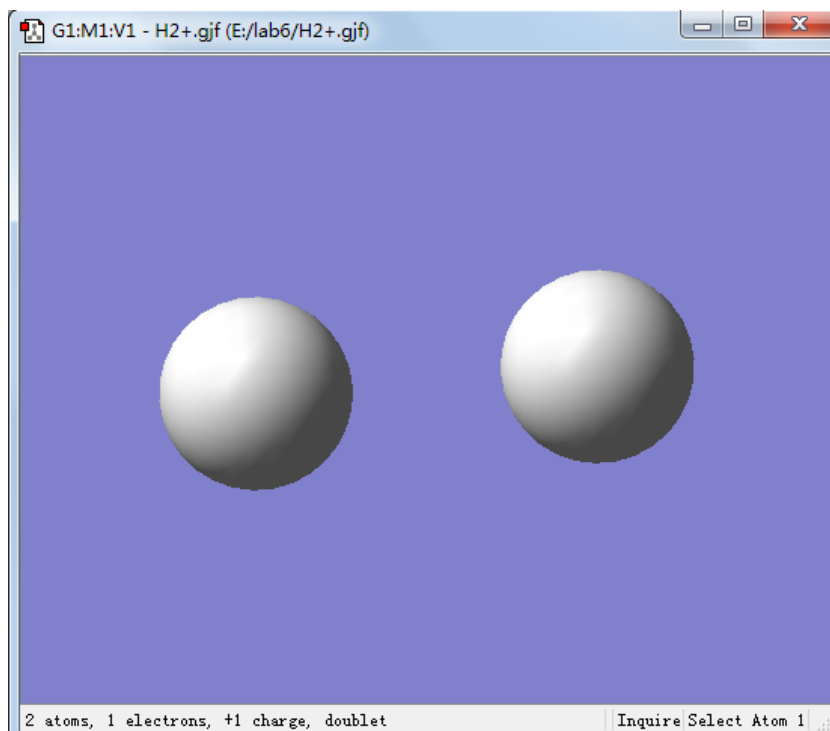
### 四、实验内容


#### (1) 氢分子离子 $\text{H}_2^+$

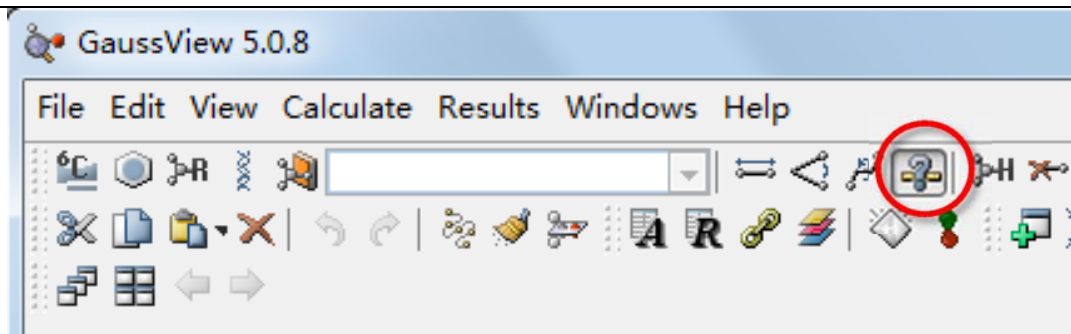
1. 在“开始”菜单中找到并打开 GaussView  程序:



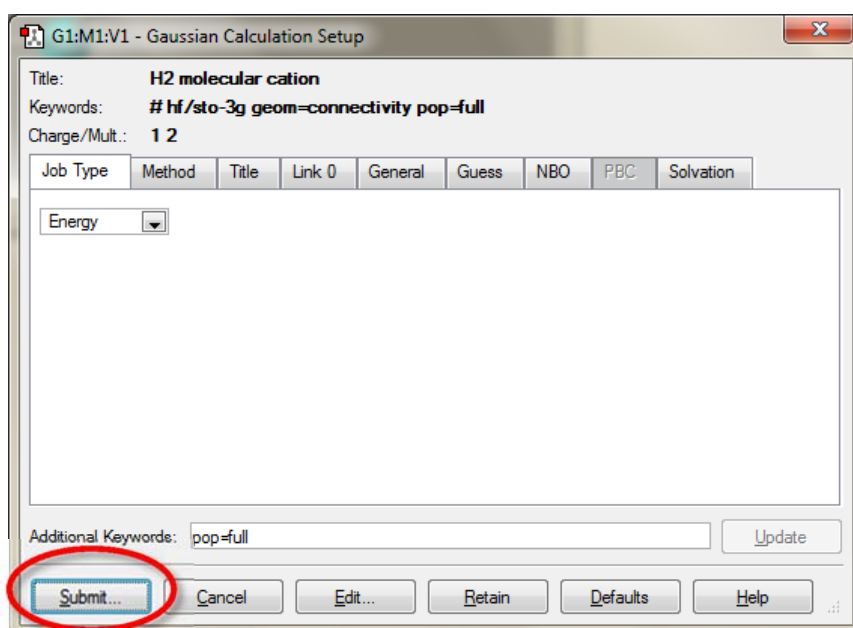
2. 在菜单 File|Open...中打开输入文件 H2+.gjf, 弹出分子结构窗口。在窗口中按住鼠标左键旋转鼠标, 可以旋转分子; 按住右键拖动, 放大缩小分子。记录下分子结构窗口左下角显示的原子数、电子数和电荷数 (第四个项目 singlet/doublet/triplet 暂时不管)。



3. 单击主窗口中表示“查询成键信息”的工具图标, 然后依次点击结构窗口中两个原子。鼠标移开后, 记录分子结构窗口左下角显示的键长 (单位为 Å)。两个氢原子核在此距离下的静电排斥势能是多少?

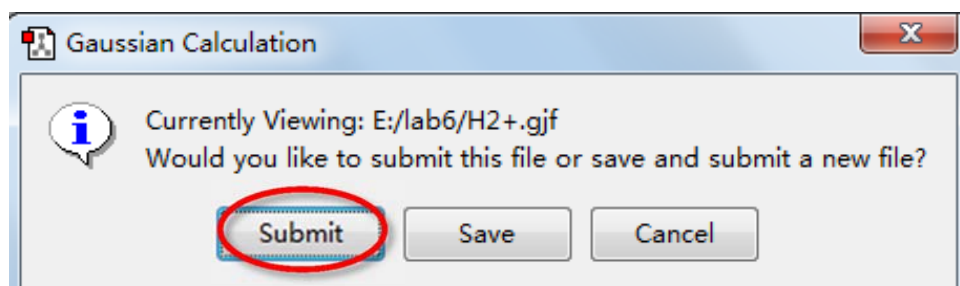


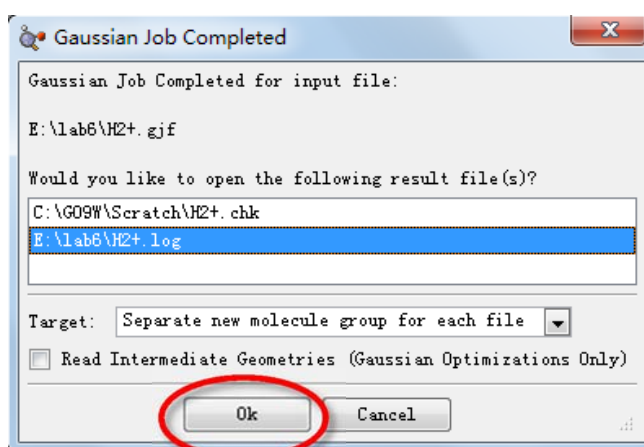
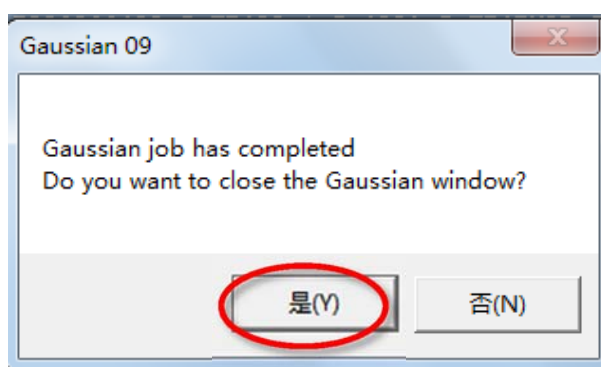
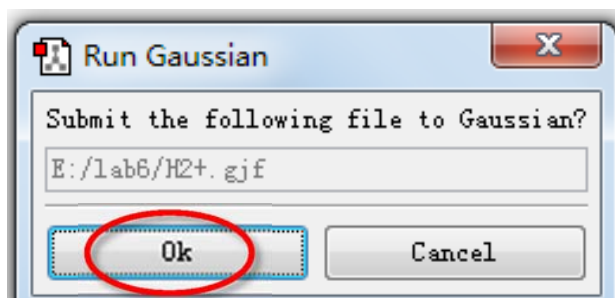
4. 将此分子结构提交 Gaussian 程序计算分子轨道和能量。单击 Calculate|Gaussian Calculation Setup..., 弹出 Gaussian 计算对话框:



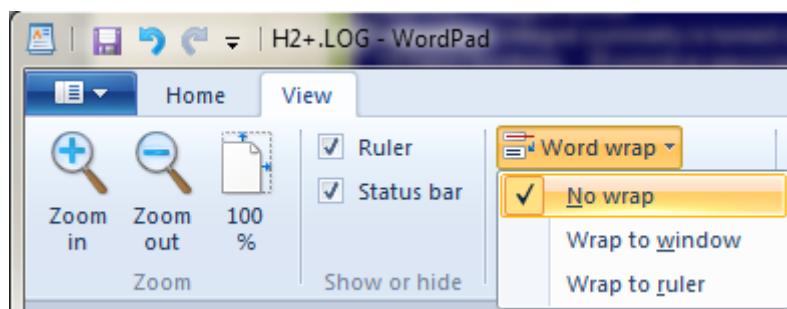
输入文件中的各种计算参数都已设置好, 直接点击 Submit 按钮提交计算任务。

5. 在计算过程中依次点击以下几个按钮:

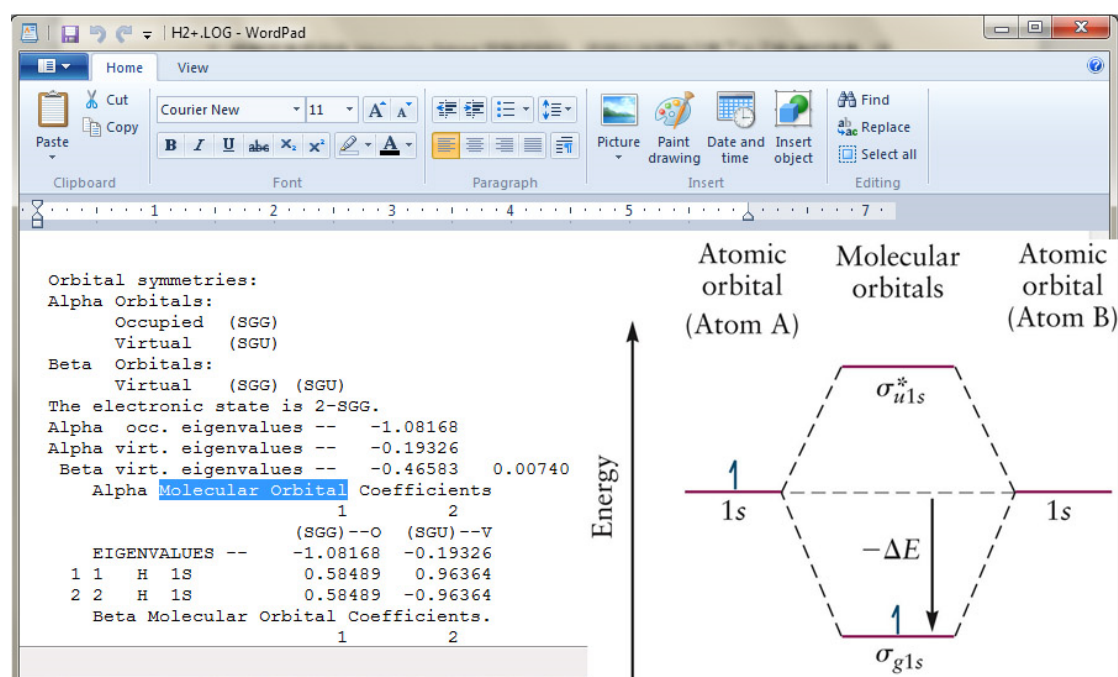




6. Gaussian 程序的计算结果包括一个文本文件（.log）和一个数据文件（.chk）。请注意 H2+.chk 及 H2+.log 两个输出文件的存储路径！在上述对话框中选择 H2+.log 打开计算结果文件 H2+.log，弹出一个新的分子结构窗口。在菜单 Results|View File...中查看文本形式的结果文件。在记事本的 View|Word Wrap 选项下选择 No wrap 选项，方便查看大段文本。



7. 找到文本中包含 Molecular Orbital 字样的部分，该部分详细地记录了分子轨道的信息。这部分的结果可以和 OGC 教材图 6.11（右下插图）结合起来看。



Orbital symmetries:  
Alpha Orbitals:  
Occupied (SGG)  
Virtual (SGU)

在这一段中，“Occupied”表示占有（占据、已填充）轨道，“Virtual”表示空（未填充）轨道。在  $H_2^+$  中，有 1 个对称性为  $\sigma_g$ （文本显示 SGG）的占有轨道和 1 个对称性为  $\sigma_u$ （文本显示 SGU）的空轨道。

Alpha Molecular Orbital Coefficients

	1	2
	(SGG)--O	(SGU)--V
EIGENVALUES --	-1.08168	-0.19326
1 1 H 1S	0.58489	0.96364
2 2 H 1S	0.58489	-0.96364

这一段记录了每个分子轨道的具体信息。第二行横向排列的数字 1 和 2 是分子轨道按能量



由低往高的编号，第三行的对称性符号 SGG、SGU 以及表示占有和空轨道的符号 O、V 与分子轨道的编号相对应。第四行的 *eigenvalues* 就是各个分子轨道的能量计算值，单位是 Hartree。接下来的小数就是由原子轨道线性组合成分子轨道的组合系数。第一列纵向排列的数字 1 和 2 以及第四列的 1s 代表各个原子轨道，第二列纵向排列的数字 1 和 2 以及第三列的 H 代表各个原子。在  $H_2^+$  中，每个氢原子只贡献一个 1s 轨道，所以上面的组合系数表很简单。按照以上计算结果，OGC 教材 6.6 式可以写成：

$$\sigma_{g1s} = 0.58489 (1s^A) + 0.58489 (1s^B)$$

$$\sigma_{u1s}^* = 0.96364 (1s^A) - 0.96364 (1s^B)$$



8. 以上结果显示  $H_2^+$  的  $\sigma_{g1s}$  成键轨道能量的计算值为 -1.08168 Hartree。此能量加上第 3 步中得到的原子核静电排斥势能， $H_2^+$  的总能量是多少？

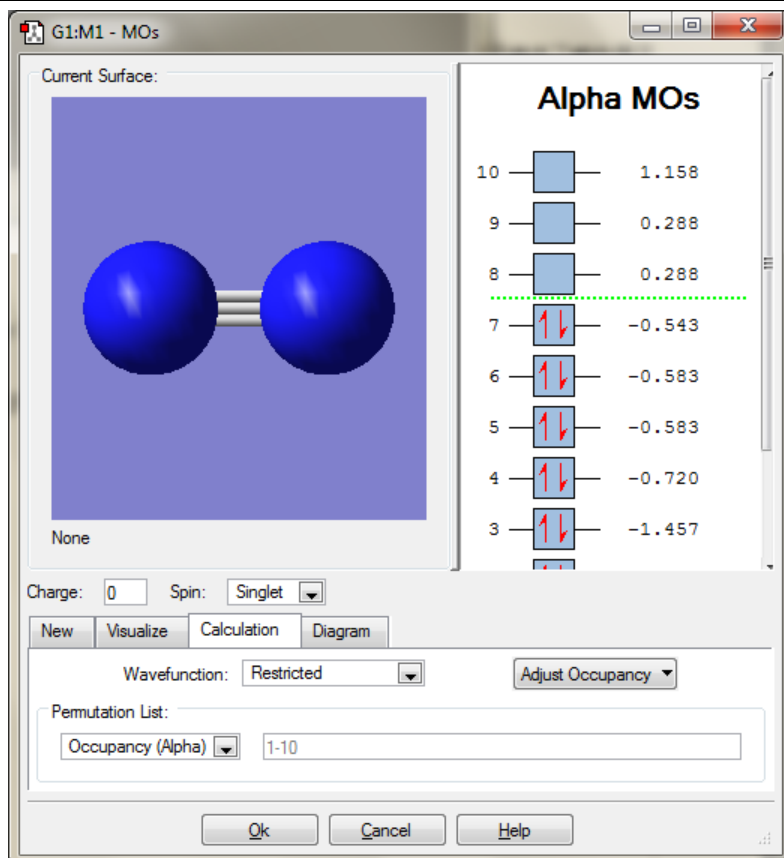
9.  $H_2^+$  的键能是指以下反应式右边的能量减去左边的能量



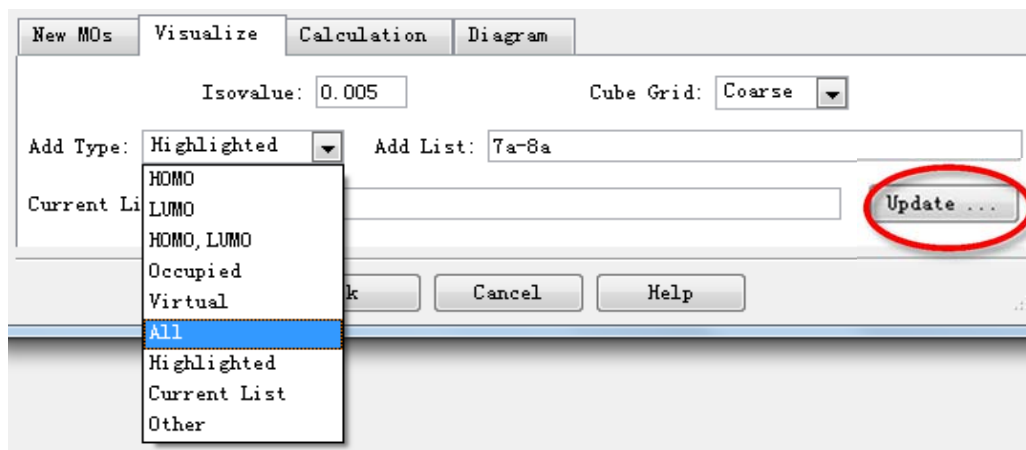
其中真空中的 H 原子基态能量  $E(H)$  定义为 -0.5 Hartree = -1 Ry，真空中孤立的  $H^+$  没有静电势能。根据第 8、9 步中得到的数值并忽略振动能量， $H_2^+$  的键能计算值是多少？

## (2) $N_2$ 分子

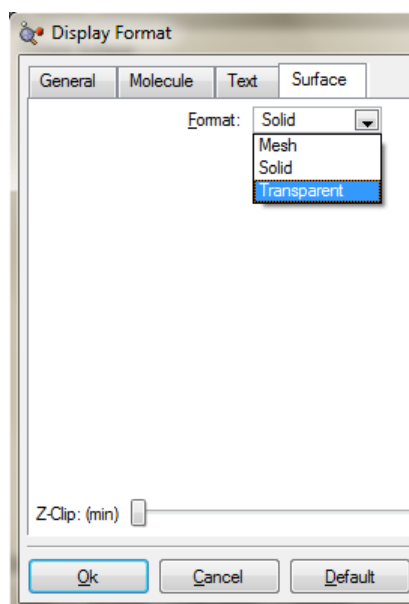
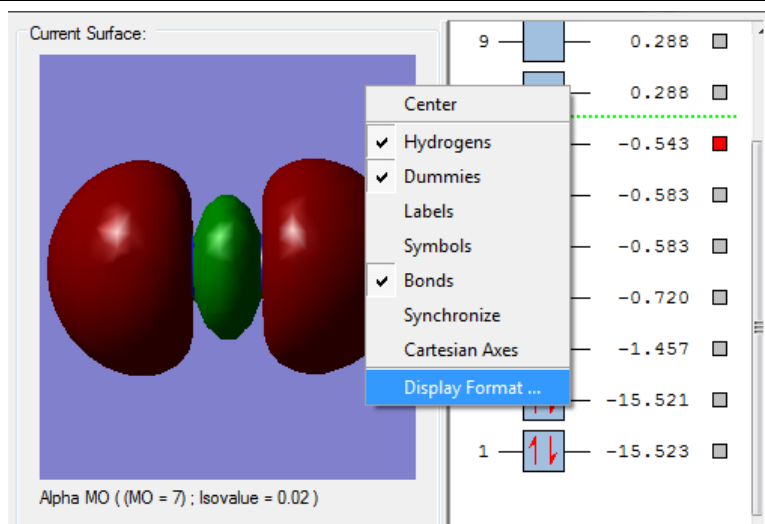
1. 在菜单 File|Open... 中打开输入文件 N2.gif，弹出分子结构窗口。记录下分子结构窗口左下角显示的原子数、电子数、电荷数，使用  工具查看并记录  $N \equiv N$  键长。
2. 单击 Calculate|Gaussian... 将此分子结构提交 Gaussian 程序计算分子轨道和能量。
3. 查看计算结果文件 N2.log，找到文本中包含 Molecular Orbital 字样的部分。每个 N 原子提供了哪些原子轨道参与成键，一共组合成多少个分子轨道？这其中有多少个分子轨道上已经填充了电子？文本形式的对称性符号（SGG、SGU、PIG 或 PIU）分别对应于字母形式的对称性符号（ $\sigma_g$ 、 $\sigma_u$ 、 $\pi_g$  或  $\pi_u$ ）。
4. 在菜单 File|Open... 中打开数据文件 N2.chk。单击 Edit|MOs... 或使用  工具查看分子轨道的图形化显示。



在 Visualize 选项卡的 Add Type 下拉列表框选择 All 选项，并将 Isovalue 的值从默认值 0.02 改成 0.005，然后点击 Update...按钮计算所有分子轨道的等值面。红色的等值面相位为“+”，绿色的等值面相位为“-”。



5. 在分子轨道图形窗口中右键单击，选择“Display Format...”，在弹出的对话框中选择 Surface|Transparent，并点击 OK 按钮返回，使分子轨道等值面变为半透明。



分子轨道图形窗口右侧显示了所有分子轨道的序号、电子填充状态和能量，依次点击灰色的小方框观察每一个分子轨道的形状。注意这些分子轨道与 OGC 教材图 6.17(a)是对应的。怎样判断每个分子轨道是成键轨道还是反键轨道？

6. 如果把这些分子轨道分成三类：(i)能量高于零；(ii)能量稍低于零；(iii)能量比(ii)中的能量至少低一个数量级，每类各包括哪些分子轨道？每个分子轨道有几个节平面，其中几个垂直于  $N \equiv N$  键轴，几个包含  $N \equiv N$  键轴？如果分子轨道中没有包含键轴的节平面，称为  $\sigma$  键；有 1 个包含键轴的节平面，称为  $\pi$  键；有 2 个包含键轴的节平面，称为  $\delta$  键。结合 N2.log 文件，完成下表：





能量范围	编号	总节平面个数	垂直于N≡N键轴节平面个数	包含N≡N键轴节平面个数	N2.log文件中对称性符号	轨道名称
	10				SGU	$\sigma_u^*$
	9					
	8					
	7					
	6					
	5					
	4					
	3					
	2					
	1					

### (3) O<sub>2</sub> 分子

1. 在菜单 File|Open...中打开输入文件 O2.gif, 重复(2) N<sub>2</sub> 分子中的 1 至 6 步, 并完成下表:

能量范围	编号	总节平面个数	垂直于O=O键轴节平面个数	包含O=O键轴节平面个数	O2.log文件中对称性符号	轨道名称
	10				SGU	$\sigma_u^*$
	9					
	8					
	7					
	6					
	5					
	4					
	3					
	2					
	1					

2. 回到记事本中的 O2.log 文件, 查看 Molecular Orbital Coefficients 部分的分子轨道组合系数。对于每个分子轨道:

(i) 在图形显示窗口找到对应的分子轨道图形, 查看是否有垂直于 O=O 键轴并且位于两个 O 原子之间的节平面, 据此判断分子轨道是成键轨道(无额外标记)还是反键轨道(右上角加\*号)。



(ii) 查看各个原子轨道的组合系数，忽略绝对值小于 0.1 的系数，找到最大系数对应的原子轨道符号作为分子轨道的下标。

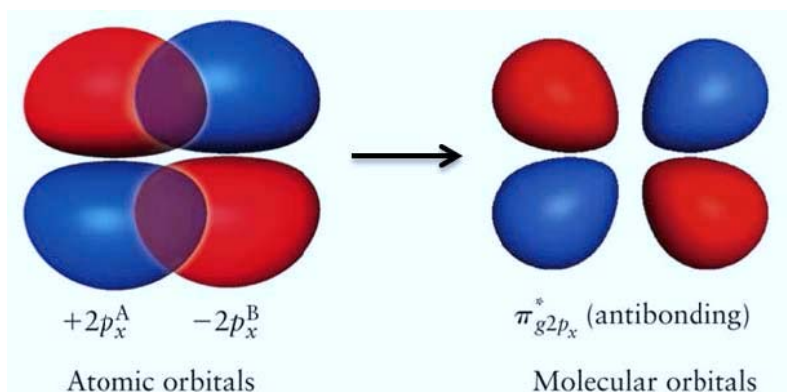
例如两个能量最低的分子轨道符号是  $\sigma_{g1s}$  和  $\sigma_{u1s}^*$ ，分别按照以下的方程由两个  $1s$  原子轨道组合而成：

$$\sigma_{g1s} \approx 0.70371 (1s^A) + 0.70371 (1s^B)$$

$$\sigma_{u1s}^* \approx 0.70301 (1s^A) - 0.70301 (1s^B)$$

以此类推并对照 OGC 教材图 6.17(b)，写出序号为 3、5、7、9 的四个分子轨道的符号和线性组合方程式。

3. 根据线性组合方程式，序号为 9 的分子轨道由原子轨道组合的方式可以由 OGC 教材图 6.15(b)（第八版教材见 6.16(b)）表示：



注意两个原子轨道  $+2p_x^A$  和  $-2p_x^B$  的正负符号与线性组合方程式中的系数符号、以及与图中原子轨道波函数的相位（红色为正，蓝色为负）是一致的。以此类推，分别画出序号为 3、5、7 的三个分子轨道是怎样由不同的原子轨道、按照不同的波函数相位组合而成的（组合系数之间的相对大小可以不必表示出来）。

4. 在  $O_2$  的分子轨道中，有几对是能量简并的（能量相差万分之一以内可认为是简并的）？直观地解释为什么会出现能量简并的分子轨道。

#### (4) $N_2$ 与 $O_2$ 的比较

1. 根据分子轨道中电子的排布方式，解释为什么  $O_2$  是顺磁性的，而  $N_2$  是反磁性的。
2. 在  $N_2$  与  $O_2$  中，各有几个电子占据了成键轨道和反键轨道？按照以下定义公式计算  $N_2$  和  $O_2$  的键级：

$$\text{键级} = (\text{占据成键轨道的电子数} - \text{占据反键轨道的电子数}) / 2$$



3. 比较  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  的键长。
4. 比较  $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  的各个分子轨道能量由低向高的不同排列方式。

#### 参考资料

- [1] *Principles of Modern Chemistry* by David W. Oxtoby, H. Pat Gillis, Alan Campion. Brooks/Cole, 7th Edition, 2012.
- [2] 《化学原理(上下)》 印永嘉, 姚天扬, 高等教育出版社, 第 1 版, 2007 年。