



Title/标题 分子轨道 8 班 12 号

Name/姓名 王天一 Student ID/学号 2023511044 Date/日期 2024/11/20 页码 1


一、实验内容

(1) 氢分子离子 H_2^+

B^+

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 $H_2^+.gif$, 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 2、电子数 1 和电荷数 +1。

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) 1.06052 Å。两个氢原子核在此距离下的静电排斥势能是 0.49898 Hartree

计算步骤为: $1 \text{ Å} = 1.8897 \text{ a.u.}$

$$r = 1.06052 \times 1.8897 \text{ a.u.} = 2.0041 \text{ a.u.}$$

$$V = \frac{1}{2.0041} \text{ Hartree} = 0.49898 \text{ Hartree}$$

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, 点击 Submit 按钮提交计算任务。

5. 在计算过程中依次点击 Submit 按钮、OK 按钮、是按钮。

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 $H_2^+.chk$ 及 $H_2^+.log$ 两个输出文件的存储路径! 在上述对话框中选择 $H_2^+.log$ 打开计算结果文件 $H_2^+.log$, 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。

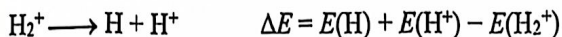
Alpha Molecular Orbital Coefficients

	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

8. 以上结果显示 H_2^+ 的 σ_{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 -0.58269 Hartree

计算过程: $E = -1.08168 \text{ Hartree} + 0.49898 \text{ Hartree}$
 $= -0.58269 \text{ Hartree}$

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 $E(\text{H})$ 定义为 $-0.5 \text{ Hartree} = -1 \text{ Ry}$, 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 0.08269 Hartree

计算过程: $\Delta E = -0.5 \text{ Hartree} + 0 - (-0.58269 \text{ Hartree})$
 $= 0.08269 \text{ Hartree}$

(2) N_2 分子

1. 在菜单 File|Open... 中打开输入文件 N2.gjf, 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 2、电子数 14、电荷数 0, 使用 工具查看并记录 $\text{N}=\text{N}$ 键长 1.08283 Å

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 (σ_g 、 σ_u 、 π_g 或 π_u)。

每个 N 原子提供了 1s, 2s, 2p (2p_x, 2p_y, 2p_z) 原子轨道参与成键
 一共组合成 10 个分子轨道
 其中 7 个分子轨道上已填充了电子

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?

答: 观察分子轨道在核间区域的电子密度分布, 如果在核间有电子密度峰 (无节面) 则为成键轨道, 如果在核间有节点 (节面), 则为反键轨道。

SIGNATURE/签字

DATE/日期

Title/标题 实验十一 分子轨道

8 班 12 号

Name/姓名 王天一 Student ID/学号 2023511044 Date/日期 2024/11/20 页码 3

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 σ 键; 有 1 个包含键轴的节平面, 称为 π 键; 有 2 个包含键轴的节平面, 称为 δ 键。结合 N2.log 文件, 完成表格:

能量范围	编号	总节平面个数	垂直于 $N \equiv N$ 键轴节平面个数	包含 $N \equiv N$ 键轴节平面个数	N2.log 文件中对称性符号	轨道名称 (*可不标)
(i)	10	1	1	0	SGU	σ_u^*
	9	1	0	1	PIG	π_g^*
	8	1	0	1	PIG	π_g^*
	7	0	0	0	SGG	σ_g
	6	1	0	1	PIU	π_u
	5	1	0	1	PIU	π_u
	4	1	1	0	SGU	σ_u^*
(ii)	3	0	0	0	SGG	σ_g
	2	1	1	0	SGU	σ_u^*
	1	0	0	0	SGG	σ_g

(3) O_2 分子

1. 在菜单 File|Open... 中打开输入文件 O2.gif, 重复 (2) N_2 分子中的 1 至 6 步, 并完成下表:

原子数 2、电子数 16 和电荷数 0 键长 1.19484 Å

每个 O 原子提供了 $1s, 2s, 2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 共 5 个原子轨道参与成键, 一共组合成了 10 个分子轨道。其中 1 个分子轨道上填充了电子。

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 (需标*, 若有)
(i)	10	1	1	0	SGU	σ_u^*
	9	1	0	1	PIG	π_g^*
	8	1	0	1	PIG	π_g^*
(ii)	7	1	0	1	PIU	π_u
	6	1	0	1	PIU	π_u
	5	0	0	0	SGG	σ_g
(iii)	4	1	1	0	SGU	σ_u^*
	3	0	0	0	SGG	σ_g
	2	1	1	0	SGU	σ_u^*
	1	0	0	0	SGG	σ_g

2. 回到 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)。(见上表)

(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 σ_{g1s} 和 σ_{u1s}^* , 分别按照以下的方程由两个 1s 原子轨道组合而成:

$$\sigma_{g1s} \approx 0.70371(1s^A) + 0.70371(1s^B); \quad \sigma_{u1s}^* \approx 0.70301(1s^A) - 0.70301(1s^B)$$

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

3. 根据线性组合方程式, 序号 9 的分子轨道由原子轨道组合的方式可如教材 6.15(b) (第八版见 6.16(b)) 表示。

注意两个原子轨道 $+2p_y^A$ 和 $-2p_y^B$ 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)。

序号	轨道符号及线性组合方程式	轨道组合示意图
3	$\sigma_{g2s} \approx 0.56680(2s_A) + 0.56680(2s_B)$	
5	$\sigma_{u2p}^* \approx 0.61246(2p_{zA}) - 0.61246(2p_{zB})$	
7	$\pi_{u2p} = 0.65729(2p_{yA}) + 0.65729(2p_{yB})$	
9	$\pi_{g2p}^* = 0.77030(2p_{xA}) - 0.77030(2p_{xB})$	

4. 在 O₂ 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: 2对, 这些轨道在空间上具有相同的能量和对称性, 来自于px和py等价性。

(4) N₂ 与 O₂ 的比较

1. 根据分子轨道中电子的排布方式, 解释为什么 O₂ 是顺磁性的, 而 N₂ 是反磁性的。 O₂ 分子的最高占据分子轨道中各自有一个未成对电子, N₂ 分子中没有未成对电子。

2. 在 N₂ 与 O₂ 中, 各有几个电子占据了成键轨道和反键轨道? 计算 N₂ 和 O₂ 的键级:

键级 = (占据成键轨道的电子数 - 占据反键轨道的电子数) / 2

N₂: 10个成键, 4个反键, 键级 (10-4)/2 = 3

O₂: 10个成键, 6个反键, 键级 (10-6)/2 = 2

3. 键长比较: N₂ < O₂。

4. 比较 N₂ 与 O₂ 的各个分子轨道能量由低向高的不同排列方式。

N₂: 由于s-p轨道混杂, σ_{g2p} 轨道高于 π_{u2p} 轨道

O₂: 由于氧原子核电荷较高, σ_{g2p} 轨道低于 π_{u2p} 轨道

结论: 原子序数的增加导致s-p杂化效应减弱, 改变了分子轨道的能量顺序