



Title/标题 _____ 分子轨道 _____ 班 _____ 号

Name/姓名 _____ Student ID/学号 _____ Date/日期 _____ 页码 _____

一、实验内容

(1) 氢分子离子 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 $H_2^+.gif$ ，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 _____、电子数 _____ 和电荷数 _____。
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 _____。

计算步骤为：

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 _____？

计算过程:


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_____。

计算过程:

(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 $\text{N}\equiv\text{N}$ 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 (σ_g 、 σ_u 、 π_g 或 π_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?

答:

SIGNATURE/签字

DATE/日期

Title/标题 实验十一 分子轨道 班 号

Name/姓名 Student ID/学号 Date/日期 页码

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)
	10				SGU	σ_u^*
	9					
	8					
	7					
	6					
	5					
	4					
	3					
	2					
	1					

(3) O_2 分子

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

原子数 、电子数 和电荷数 键长

每个 O 原子提供了 共 个原子轨道参与成键，一共组合成了 个分子轨道。其中 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)
	10				SGU	σ_u^*
	9					
	8					
	7					
	6					
	5					
	4					
	3					
	2					
	1					

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		
5		
7		
9		

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：_____

（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。

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

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。

SIGNATURE/签字

DATE/日期