



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

# 《结构化学》第四章

樊建芬

## 第四章 双原子分子结构与性质

### Chapter 4 Structures and Properties of diatomic molecules





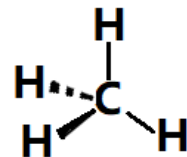
两个或多个原子之所以能结合在一起形成稳定的分子，是因为原子间存在强烈的相互作用，即**化学键**。

化学键：离子键、共价键和金属键等

三大理论

价键理论 (VBT)：有化学键原子间的作用

如：CH<sub>4</sub>，C用sp<sup>3</sup>杂化轨道与H原子1s轨道作用，它们之间共享一对电子，**定域**



分子轨道理论(MOT)：

**电子在整个分子中运动** **离域**

对于CH<sub>4</sub>，考虑C原子的2s、2p<sub>x</sub>、2p<sub>y</sub>、2p<sub>z</sub>和4个H原子的1s轨道（共计8个轨道）之间的作用。

配位场理论 (LFT)：配合物

## § 4.1 分子轨道理论与 $\text{H}_2^+$ 结构

4.1.1  $\text{H}_2^+$ 的基态

4.1.2 分子轨道理论 ▶

## § 4.2 双原子分子结构与性质 ▶

4.2.1 同核双原子分子

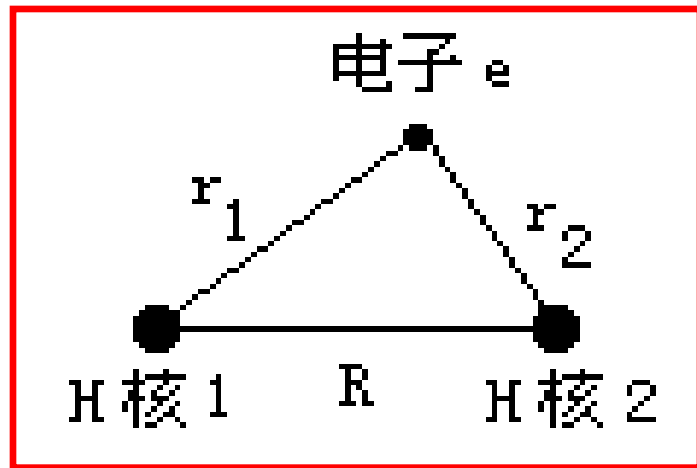
4.2.2 异核双原子分子 ▶



## § 4.1 分子轨道理论与 $\text{H}_2^+$ 结构

J. J. 汤姆逊,  
阴极射线中发现 $\text{H}_2^+$

单电子体系



### 4.1.1 $\text{H}_2^+$ 的基态

#### 4.1.1.1 定核近似下的薛定谔方程

**定核近似:** 假设核不动, 研究电子的运动。

**非相对论近似** 



## 原子单位制 a. u. (atomic unit)

单位长度：玻尔半径 ( $0.529 \text{ \AA}$ )

单位质量：电子的质量 ( $9.1095 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ )

单位电荷：电子的电荷 ( $1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$ )

单位能量：哈特里 (Hartree)

在 a.u 中  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $a_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$  ?

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 h^2}{4\pi \cdot \pi m e^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0}{m e^2} \frac{h^2}{4\pi^2} = \frac{4\pi \varepsilon_0}{m e^2} \hbar^2$$

P6 (1-17)



# H<sub>2</sub><sup>+</sup>的Schrödinger方程

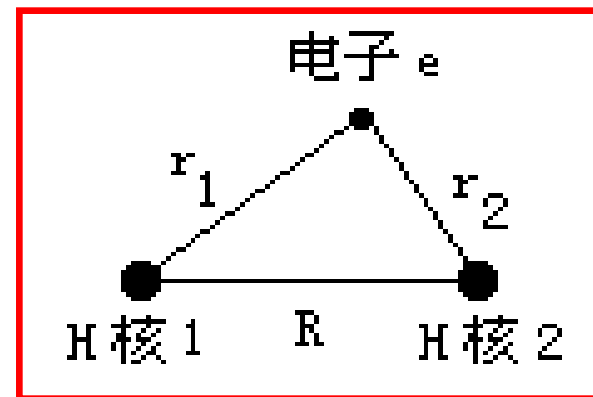
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right] \Psi = E \Psi$$

常量

原子单位制

$$m_e = 1, \quad e = 1, \quad \hbar = 1$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right] \Psi = E \Psi$$



单电子体系：Schrödinger方程可精解，椭圆坐标系

近似求解

变分法





## 4.1.1.2 线性变分法简介

### (1) 变分原理

体系： $\hat{H}$   $\hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$

试探波函数  $\Psi$  .....  $\Psi_0$  (真实波函数)

( $\Psi$  为一合格的波函数)

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

{

$$\begin{cases} \Psi = \Psi_0 & \bar{E} = E_0 \\ \Psi \neq \Psi_0 & \bar{E} > E_0 \end{cases}$$

变分原理



当 $\Psi$ 为体系真实的基态波函数时，上式出现等式“=”，  
否则为“>”。

例：一维势箱中自由粒子基态波函数为  $\Psi_1 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$

将其代入上式，则有：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

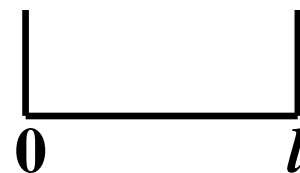
$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \\ &= \dots = \frac{h^2}{8ml^2} \text{ (即为基态能量)} \end{aligned}$$





若取  $\Psi = x(l-x)$   
作为波函数,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$



$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau &= \int_0^l x(l-x) \hat{H} x(l-x) dx \\ &= \int_0^l x(l-x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} [x(l-x)] dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l x(l-x) (-2) dx = \frac{\hbar^2 a^3}{6m} \end{aligned}$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int_0^l x^2 (l-x)^2 dx = \frac{l^5}{30}$$

$$\bar{E} = \frac{\int_0^l \Psi^* \hat{H} \Psi dx}{\int_0^l \Psi^* \Psi dx} = \frac{\hbar^2 l^3}{6m} \div \frac{l^5}{30} = \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2} = 0.12665 \frac{h^2}{ml^2} > 0.125 \frac{h^2}{ml^2}$$

体系基态能量



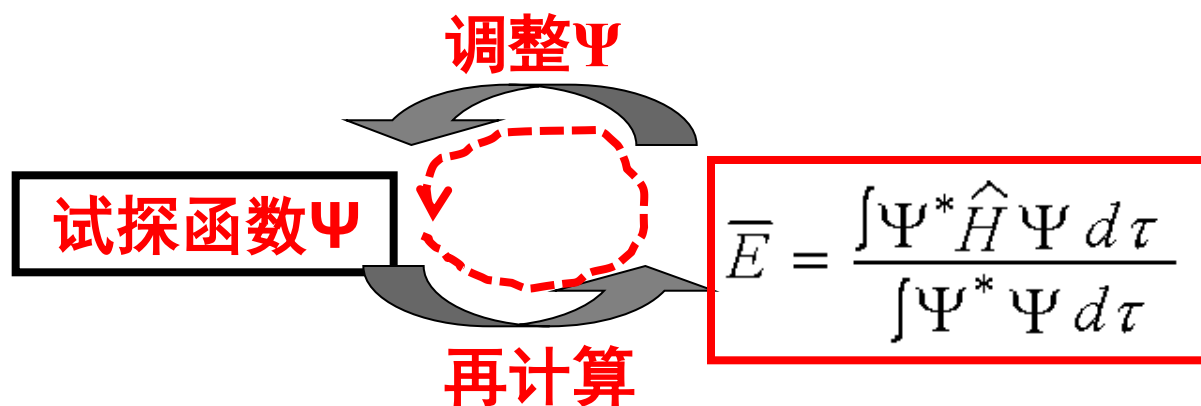
变分原理

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0$$

$$\hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

如何解方程？

变分过程  $\longleftrightarrow$  不断试探的过程



反复这一过程， $\bar{E}$  越低越好  $\longrightarrow |\bar{E}_{(n+1)} - \bar{E}_n| < \varepsilon \sim 10^{-5} \text{ eV}$



试探函数  $\Psi$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

$\phi_i$  : 已知函数

## (2) 线性变分法

试探函数  $\Psi = \underline{c_1}\phi_1 + \underline{c_2}\phi_2 + \cdots + \underline{c_m}\phi_m$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_m) \geq E_0 \quad \text{求极小值}$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = 0; \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = 0; \quad \dots \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_m} = 0$$

①  $c_1, c_2, \dots, c_m$  的值  $\rightarrow \Psi$

$$c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_m^2 = 1 \quad \Psi \text{ 归一化}$$

② 最低  $\bar{E} \rightarrow E_0$



### 4.1.1.3 $\text{H}_2^+$ 的线性变分法的解

$c_1$ 、 $c_2$   
变分参数

$\phi_1$ 、 $\phi_2$  (已知函数)  
H原子轨道

试探函数  $\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^* \hat{H} (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)^* (c_1\phi_1 + c_2\phi_2) d\tau}$$

$$= \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2}$$



$$H_{11} = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_1 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_2 d\tau = H_{22}$$

库仑积分  $\longrightarrow$  H原子轨道能量 ( $<0$ )

$$H_{12} = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \hat{H} \phi_1 d\tau = H_{21}$$

“能量”概念

交换积分  $\longrightarrow$  两个H原子轨道交盖引起的能量下降值 ( $<0$ )

$$S_{12} = \int \phi_1^* \phi_2 d\tau = \int \phi_2^* \phi_1 d\tau = S_{21}$$

无量纲

重迭积分  $\longrightarrow$  两个H原子轨道交盖的程度 (0~1)

当核间距从 $\infty$ 趋于0时, S从0趋于1  
在讨论 $H_2^+$ , 常 $S_{12} \approx 0$

原子间距



$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = 0 ; \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = 0$$

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

久期方程

非零解 (即  $c_1$  和  $c_2$  不能同时为零)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

久期行列式

相对应



则:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\begin{cases} c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases} \quad \text{久期方程}$$
$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad \text{归一化}$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$$

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$





$H_2^+$ 体系  $\xrightarrow{\text{线性变分法}}$  MO及其能级

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

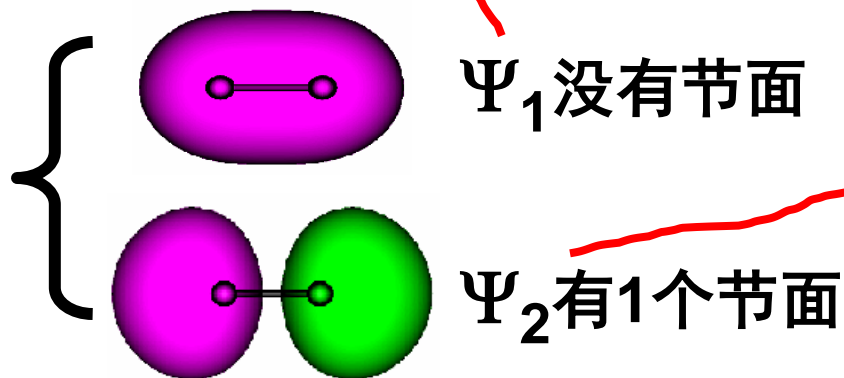
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\phi_1 - \phi_2)$$

#### 4.1.1.4 解的讨论:

(1) MO波函数





## (2)MO能级

设  $S_{12} \approx 0$

H原子轨道能量

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \cong H_{11} + H_{12} < H_{11}$$

$\Psi_1$ : 成键分子轨道

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \cong H_{11} - H_{12} > H_{11}$$

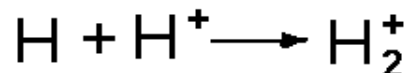
$\Psi_2$ : 反键分子轨道

交换积分  $H_{12} < 0$

两个H原子轨道交盖引起的能量下降值

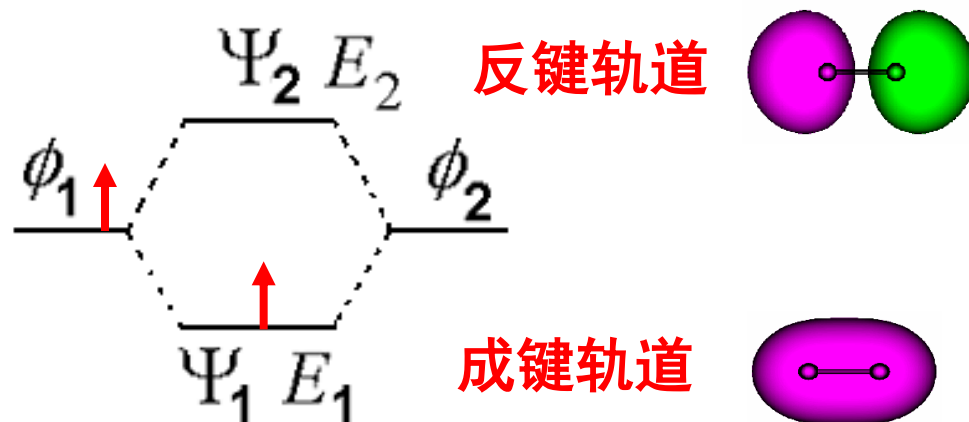


### (3) 轨道作用图

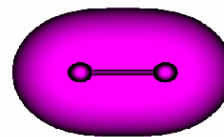
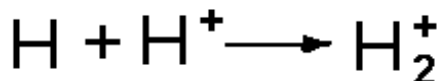


$\text{H}_2^+$  电子组态:  $(\Psi_1)^1$

$\text{H}_2^+$  可以存在



### (4) 共价键的本质—离域效应



电子在H原子的1s轨道

电子在 $\text{H}_2^+$ 的 $\Psi_1$ 轨道

电子绕1个核运动

绕2个核运动

运动范围扩大

共价键成因中  
最基本的因素  
离域效应



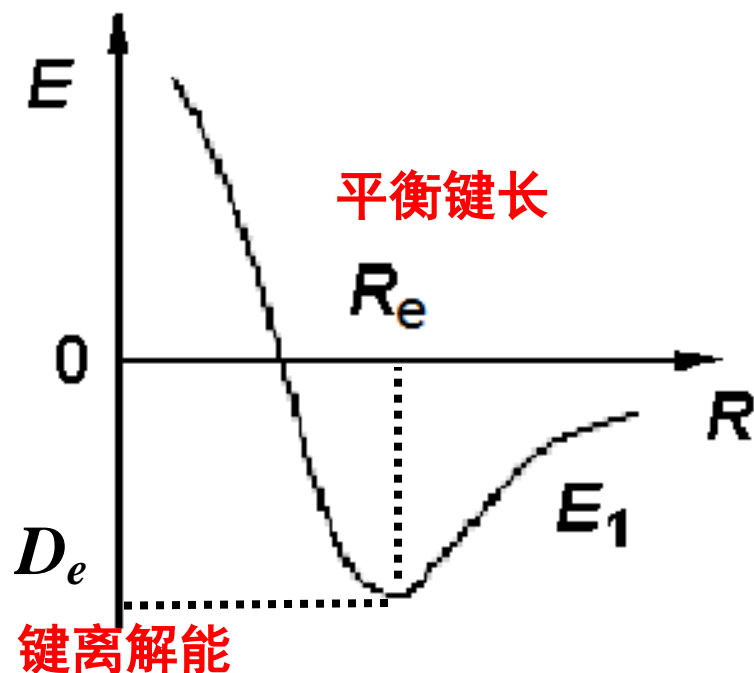
## (5) MO能级与核间距

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

交换积分

重叠积分

原子间距



简单采用LCAO-MO (离域效应), 得到  $R_e = 132 \text{ pm}$ ,  $D_e = 170.8 \text{ kJ/mol}$

进一步考虑收缩及极化效应, 则  $R_e = 105.8 \text{ pm}$ ,  $D_e = 268.8 \text{ kJ/mol}$

实验值:

$R_e = 106 \text{ pm}$ ,  $D_e = 269 \text{ kJ/mol}$



## 4.1.2 分子轨道理论

### 4.1.2.1 分子中的单电子波函数—MO

分子中电子的运动状态 —分子轨道MO

分子轨道理论核心思想：

原子轨道线性组合为分子轨道

—LCAO-MO

例如： $\text{H}_2^+$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}}(\phi_1 + \phi_2)$$
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$S_{12} \approx 0$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$
$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$



MO

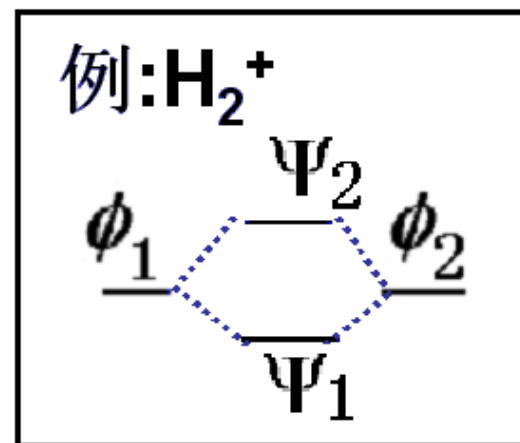
$\phi_i$ : AO

$$\Psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \cdots + c_{im}\phi_m$$

(1) 数目保守性 (轨道作用规律) :

$$m \text{ 个 AO} \longrightarrow m \text{ 个 MO}$$

(2) AO在MO中的贡献  
— |系数|<sup>2</sup>



例:  $\text{H}_2^+$       $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$

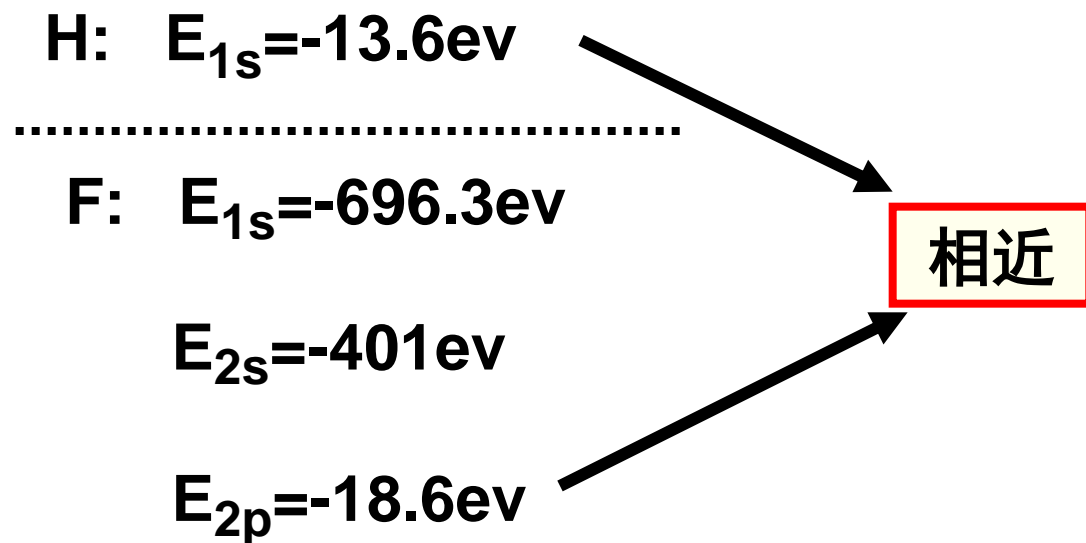
$\phi_1$ 和 $\phi_2$ 在 $\Psi_1$ 的贡献各为 1/2



### (3) LCAO-MO的基本原则

#### ①能量相近

例:HF分子

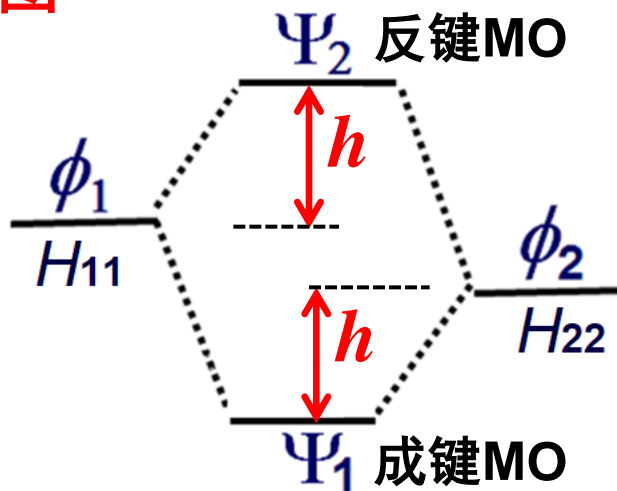


一般来说, 价轨道间能量相近.





## 轨道作用图



$h=0$  没有形成MO  
 $h^{\uparrow}$  形成MO越有效

$$h = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} - (H_{11} - H_{22}) \right]$$

$H_{11}=H_{22}$  时,  $h$ 取最大值 $=H_{12}$

能量相近原则



## ②最大重叠原则

$$h = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} - (H_{11} - H_{22}) \right]$$

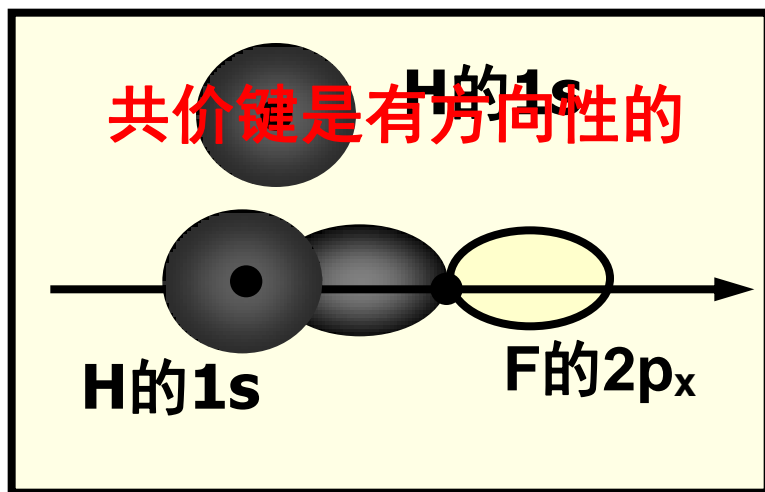
轨道重叠程度↑

交换积分  $H_{12} \uparrow$

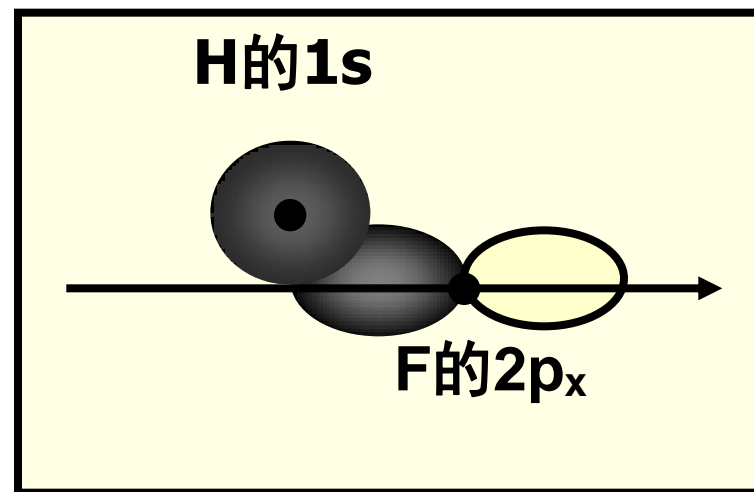
$h \uparrow$

有效形成MO

例: HF分子



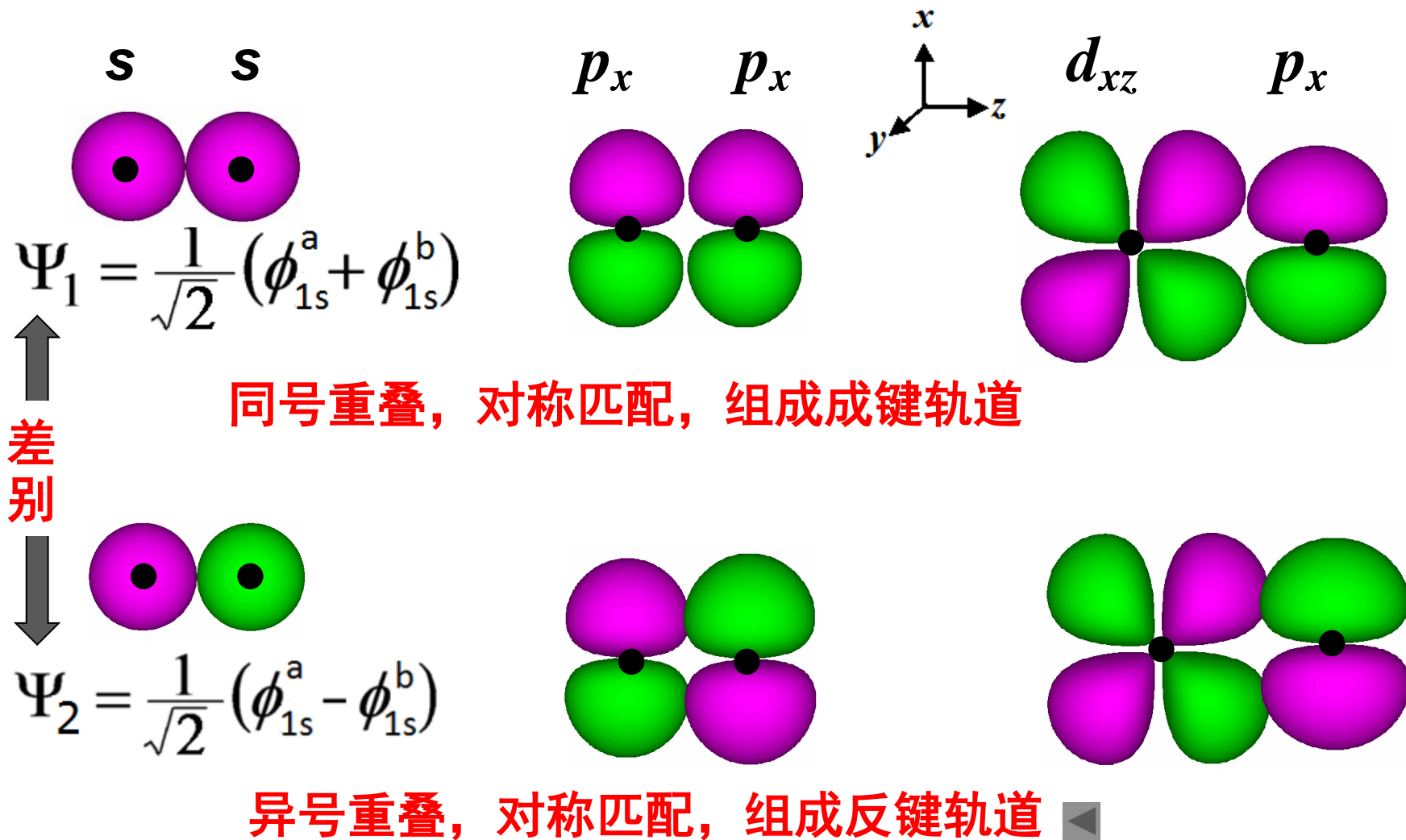
最大重叠

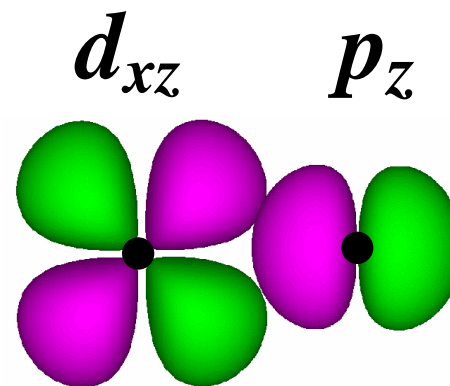
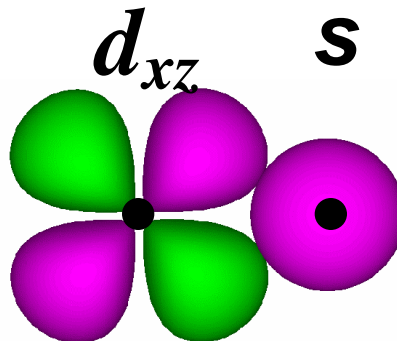
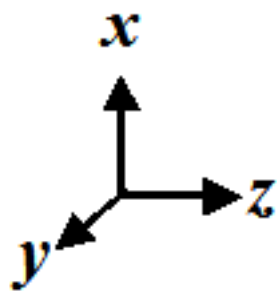
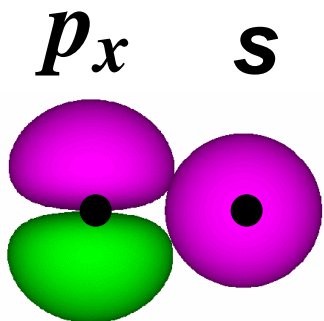


重叠不好



### ③对称性匹配（假设轨道沿z轴靠近）





同、异号重叠完全抵消，对称不匹配，不能组成任何分子轨道。

LCAO-MO的三个基本原则：

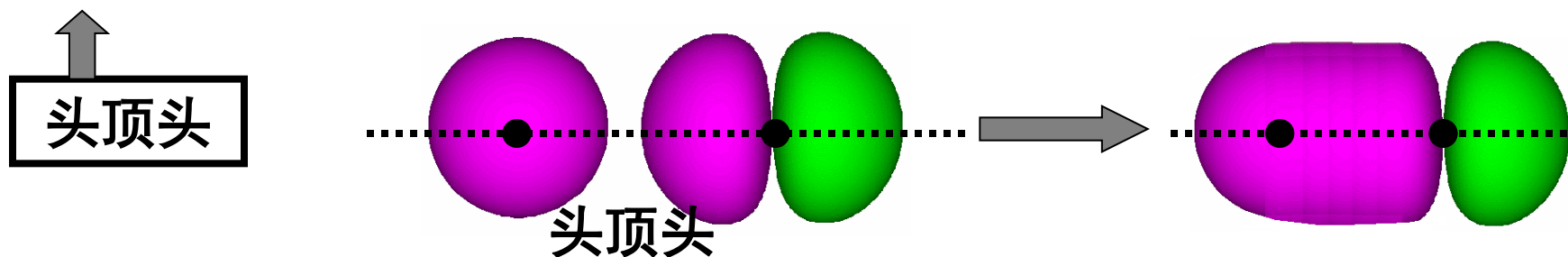
- ①能量相近
- ②最大重叠原则
- ③对称性匹配



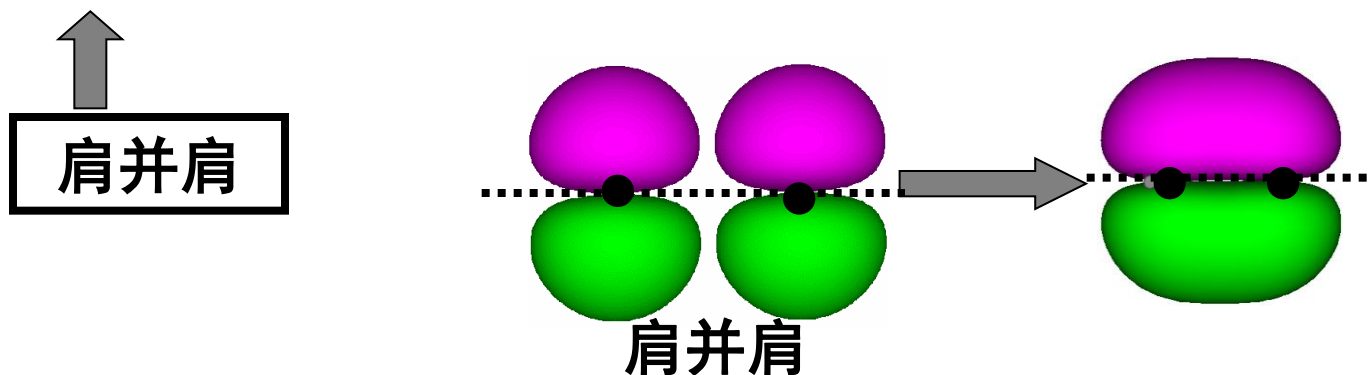
## 4.1.1.2 MO的类型、符号和能级顺序

### (1) 分子轨道的类型

$\sigma$ 型MO—电子云沿键轴呈圆柱型对称

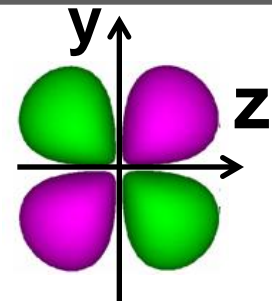
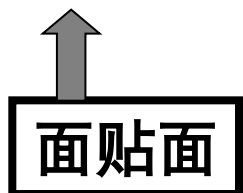


$\pi$ 型MO—电子云相对于键轴有一个节面

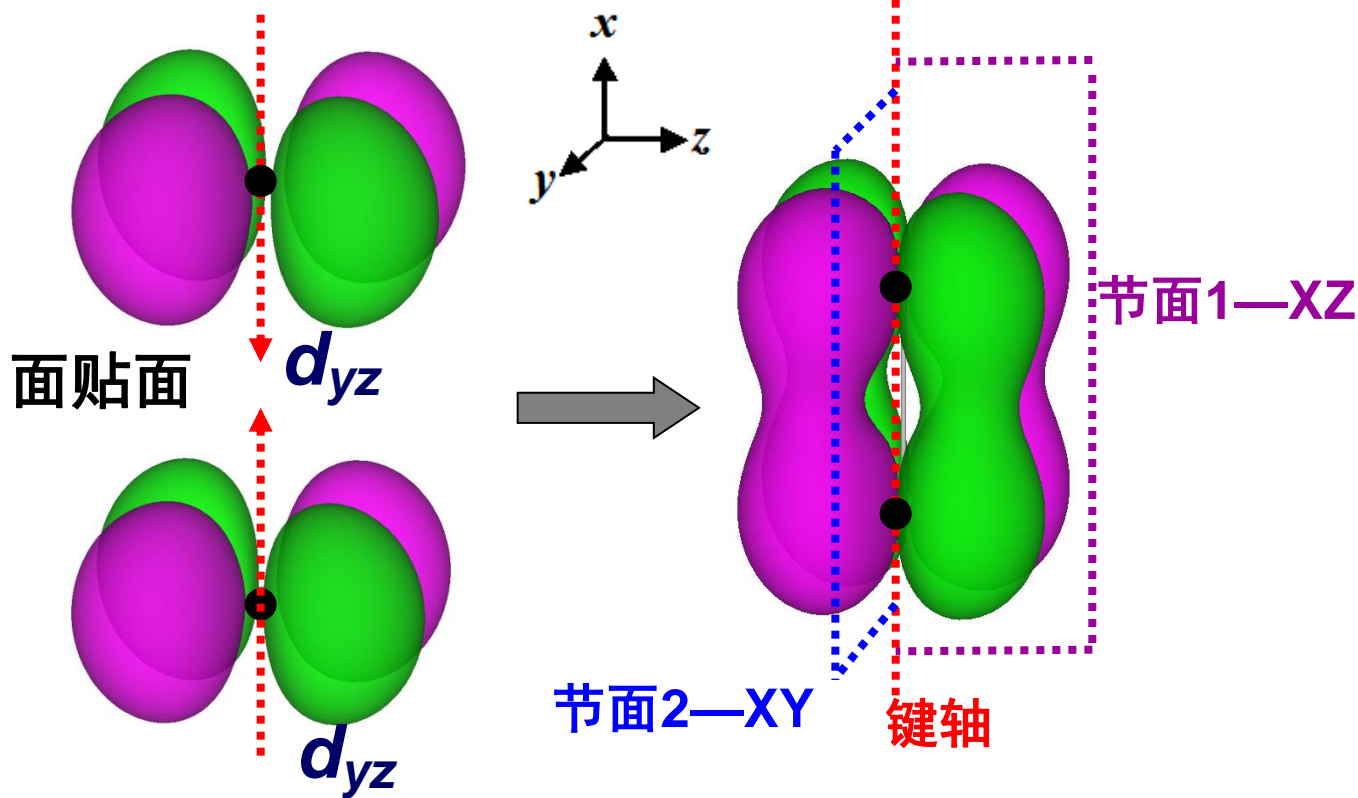




**δ型MO**—电子云**相对于键轴有二个节面**

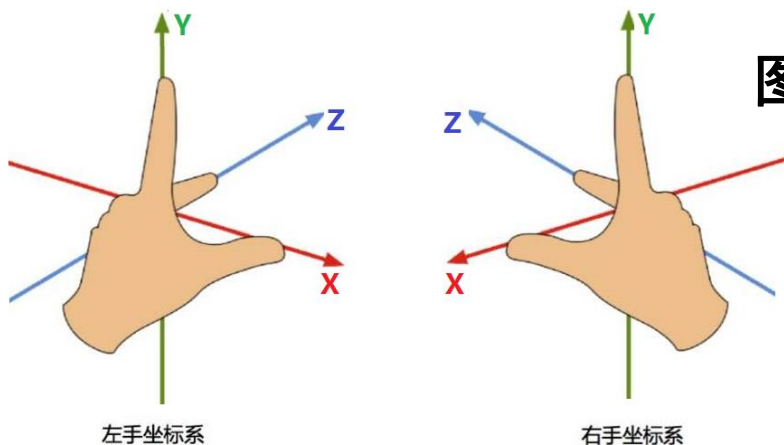


例： $d_{yz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道沿 **X轴**





判断双原子分子的分子轨道类型时，要采用 **左/右手坐标系**  
**并将键轴对着画**



图示：左右两侧的x轴相对时，  
两侧的y轴（食指）彼此平行，  
两侧的z轴（中指）也是彼此平行。

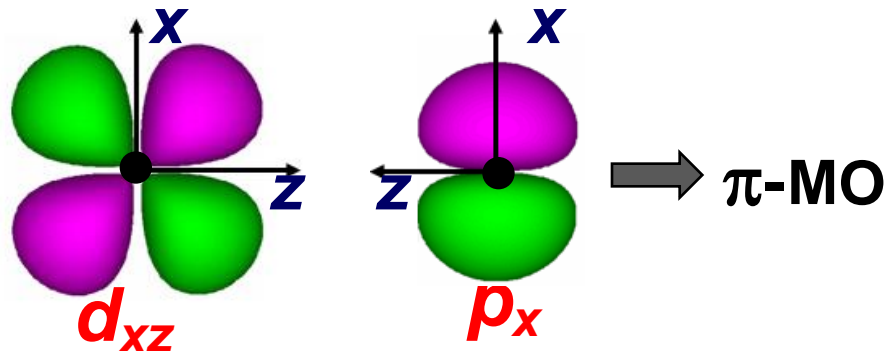
假如：左右两侧的z轴对着画时，  
两侧的y轴彼此平行，  
两侧的x轴也是彼此平行。

**总之，任一键轴相对时，  
另外两个键轴彼此平行。**



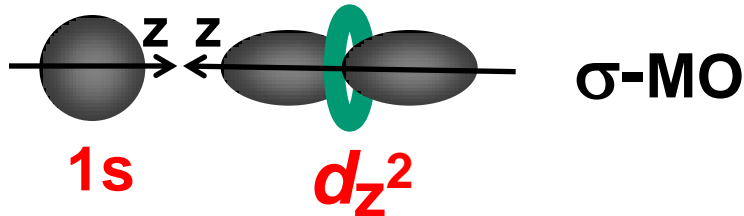


例：以 $z$ 轴作为键轴，  
A原子： $d_{xz}$ 轨道  
B原子： $p_x$ 轨道

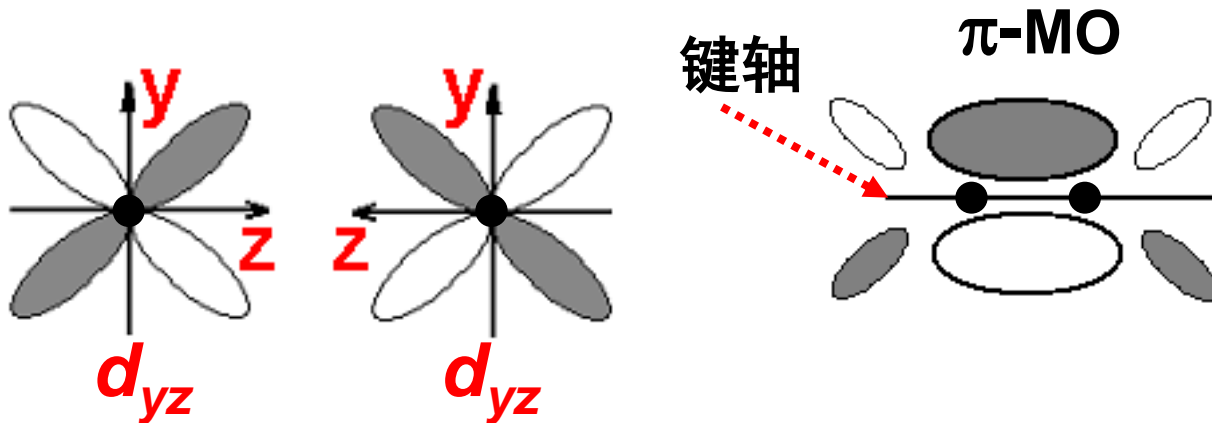


例： $z$ 为键轴

(1)  $s, d_{z^2}$



(2)  $d_{yz}, d_{yz}$

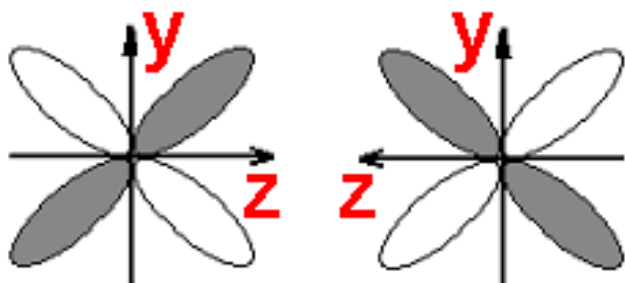




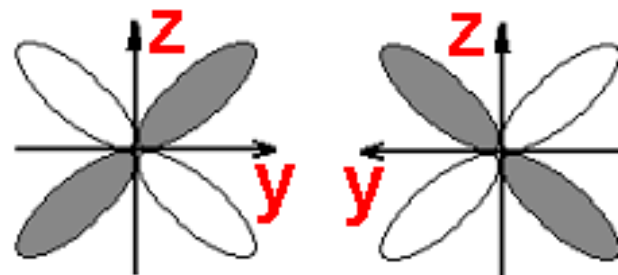
注意：轨道作用的方向

例： $d_{yz}$ ,  $d_{yz}$

沿 z 轴靠近,  $\pi$ -MO

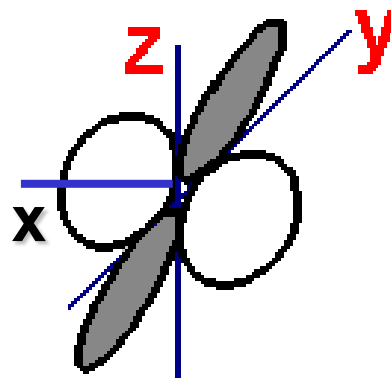
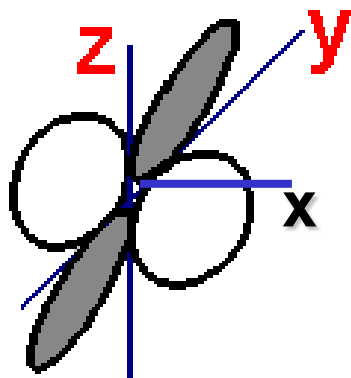


沿 y 轴靠近,  $\pi$ -MO



沿 x 轴靠近

$\delta$ -MO

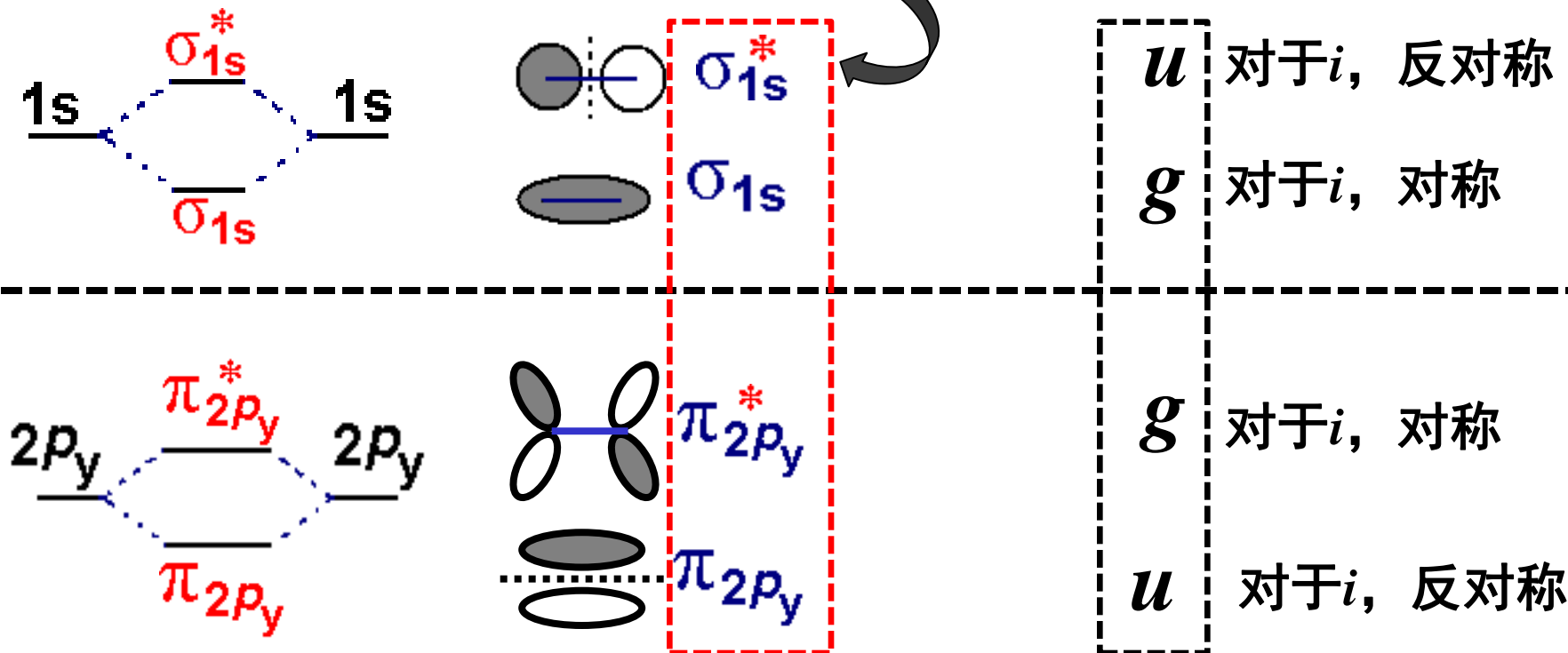




## (2)分子轨道的符号

(只适用于同核双原子分子) 分离原子符号

对称性

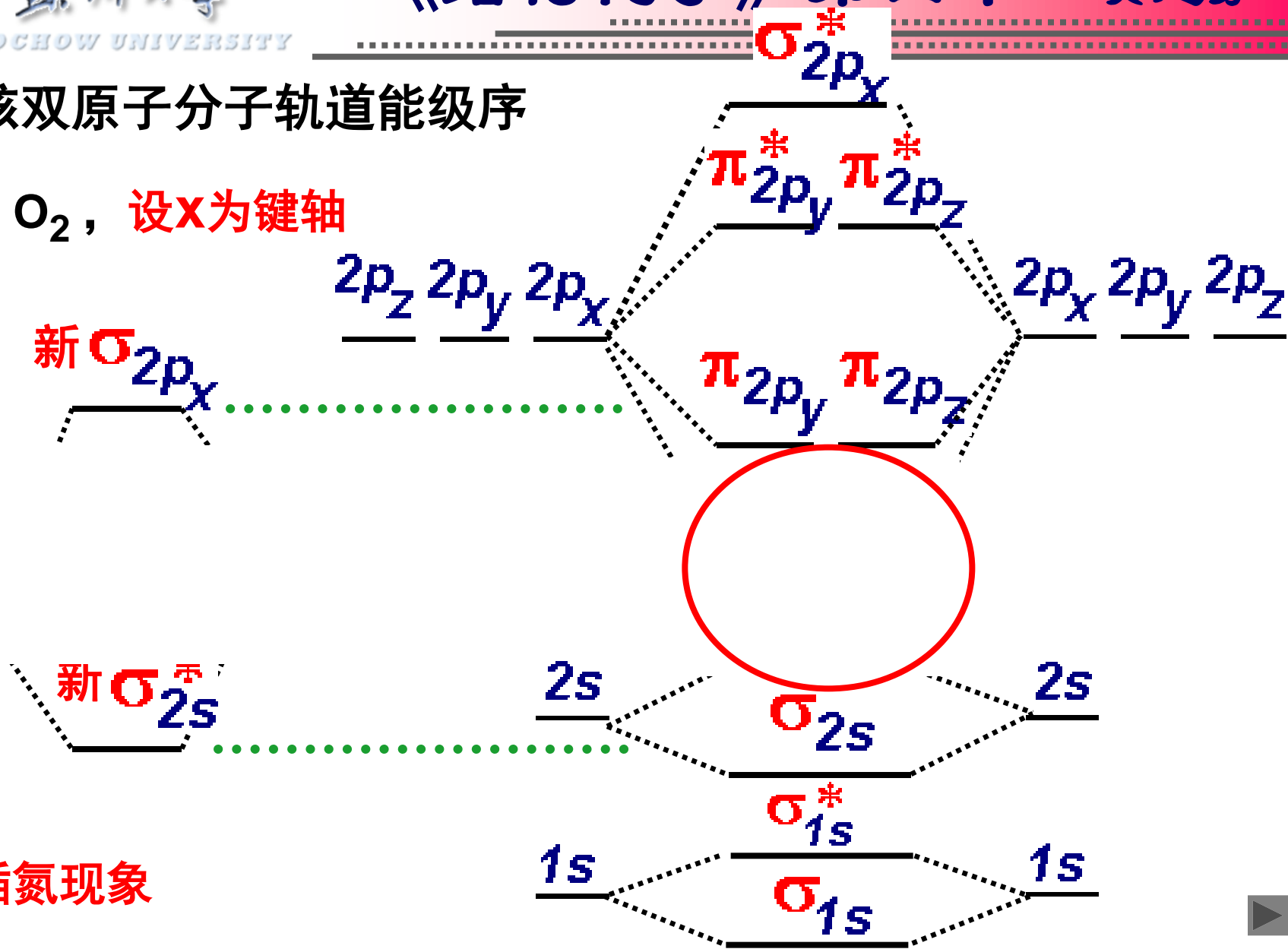


对于具有对称中心的同核双原子分子，分子轨道也可以用对称性符号加以数值前缀表示，如 $1u$ 、 $1g$ 、 $2u$ 、 $2g$ 等。根据能级由低到高编号



# 同核双原子分子轨道能级序

例:  $O_2$ , 设x为键轴





## Notes:

(a) 对于 O, F 等形成的同核双原子分子或离子,

MO能级序为:  $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$

$< \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$

(b) 对于 Li, Be, C, N 形成的同核双原子分子或离子,

有“插氮现象”, MO能级序为:  $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$

$< \pi_{2p_y} \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$



#### (4) 异核双原子分子轨道能级序

$1\sigma, 2\sigma, 3\sigma \dots$  依次表示能量递增的 $\sigma$ -MO

$1\pi, 2\pi, 3\pi \dots$  依次表示能量递增的 $\pi$ -MO

$1\delta, 2\delta, 3\delta \dots$  依次表示能量递增的 $\delta$ -MO

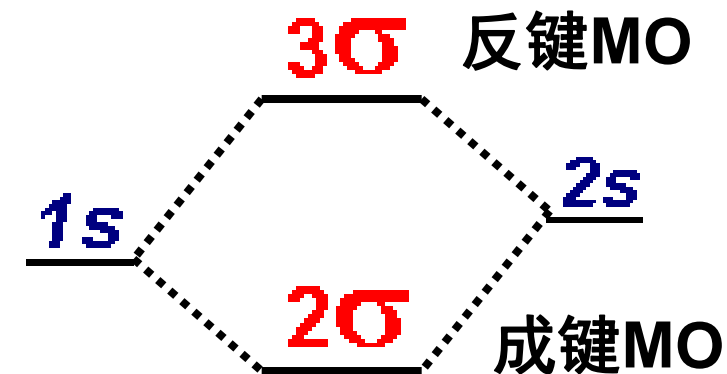
对于异核双原子分子，MO符号只能用上面这种形式  
但，对于同核双原子分子，MO符号除了常规的如下形式外，



也可以用上面的形式，即： $1\sigma, 2\sigma, 3\sigma, 4\sigma \dots$



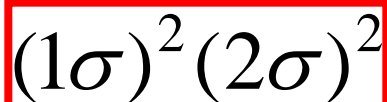
### 例1: LiH分子



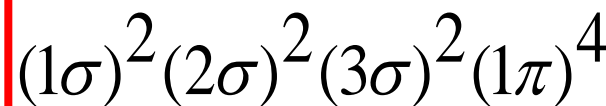
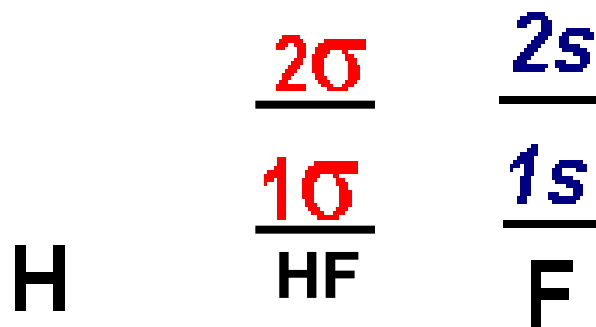
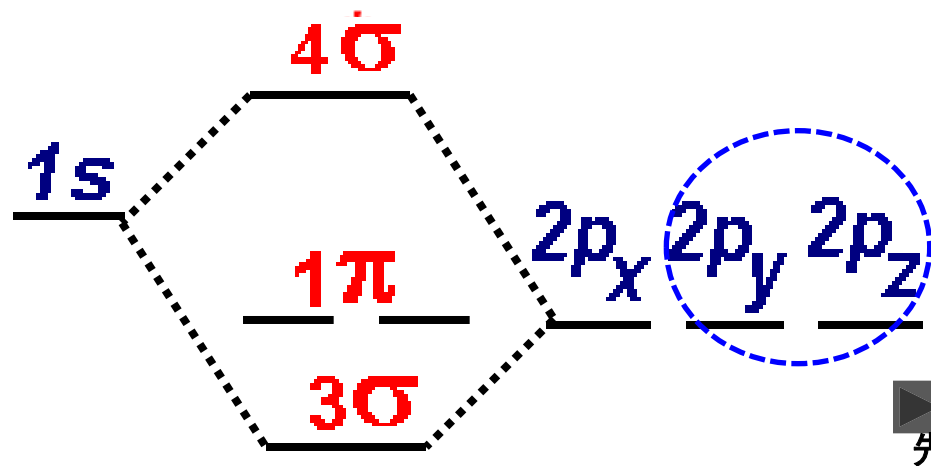
H

LiH

Li



### 例2: HF分子



先

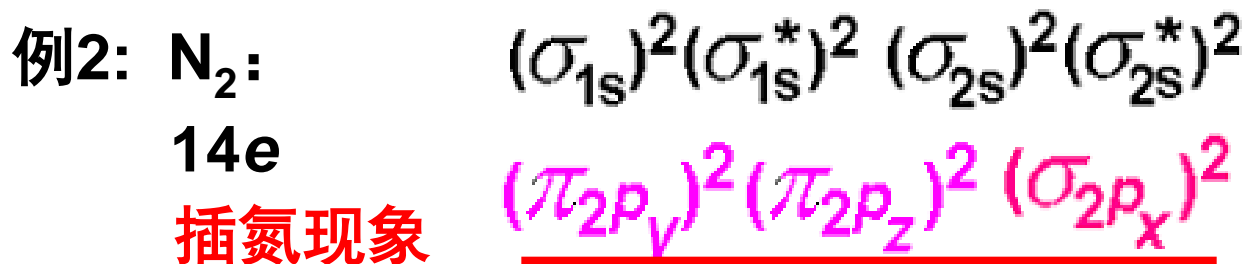
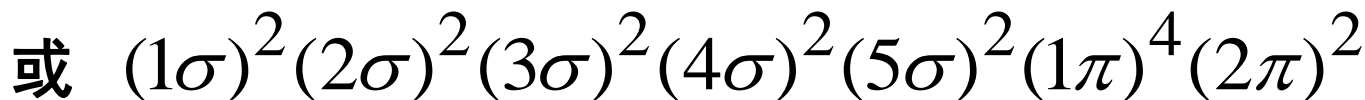
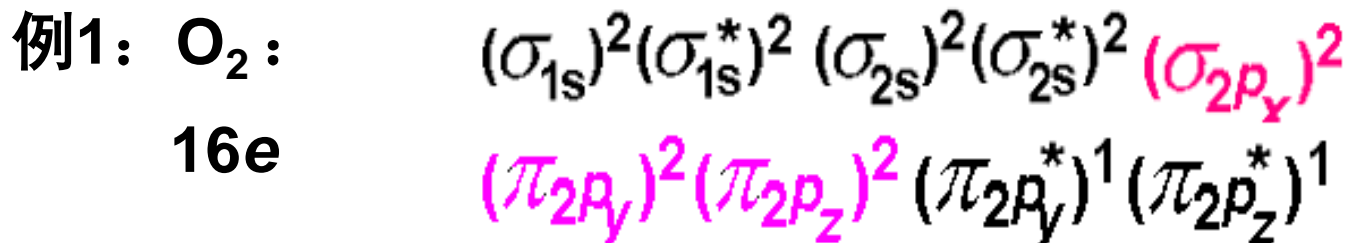
后





### 4.1.2.3 电子填充（构造）原则

—— 能量最低原则，保里原理，洪特规则



例3: LiH分子

例4: HF分子 ◀

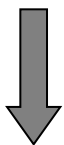


## § 4.2 双原子分子结构与性质

### 1. 组态、键级

**组态：** 电子排布的方式， 例如：  $\text{H}_2$ ,  $(\sigma_{1s})^2$

$$\text{键级} = \frac{1}{2} (\sum \text{成键电子数} - \sum \text{反键电子数})$$



化学键的强度  $\longleftrightarrow$  分子的稳定性



## 4.2.1 同核双原子分子

例1:  $\text{H}_2^+$ , 1e      组态:  $(\sigma_{1s})^1$   
键级 =  $\frac{1}{2}(1-0) = 0.5$       单电子 $\sigma$ 键

---

例2:  $\text{H}_2$ , 2e      组态:  $(\sigma_{1s})^2$   
键级 =  $\frac{1}{2}(2-0) = 1$       双电子 $\sigma$ 键

---

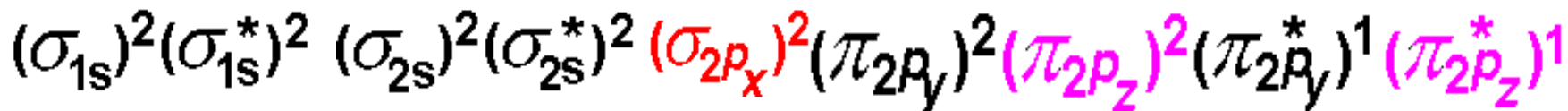
例3:  $\text{He}_2^+$ , 3e      组态:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$   
键级 =  $\frac{1}{2}(2-1) = 0.5$       三电子 $\sigma$ 键

---

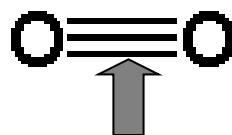
✗  $\text{He}_2$ , 4e      组态:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$   
键级 =  $\frac{1}{2}(2-2) = 0$       分子不存在



例4:  $\text{O}_2$  16e



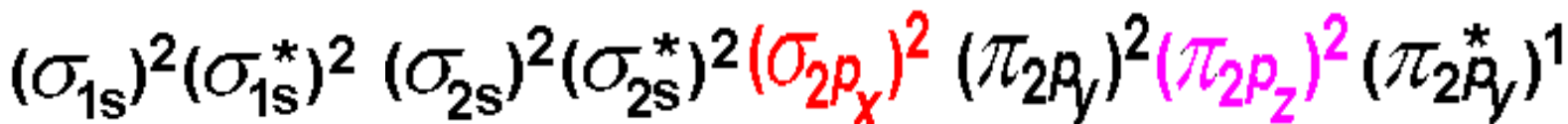
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 6) = 2$$



顺磁性

一个双电子  $\sigma$  键, 两个三电子  $\pi$  键

例5:  $\text{O}_2^+$  15e



$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 5) = 2.5 \leftarrow \text{O}_2^+ \text{比} \text{O}_2 \text{稳定。}$$

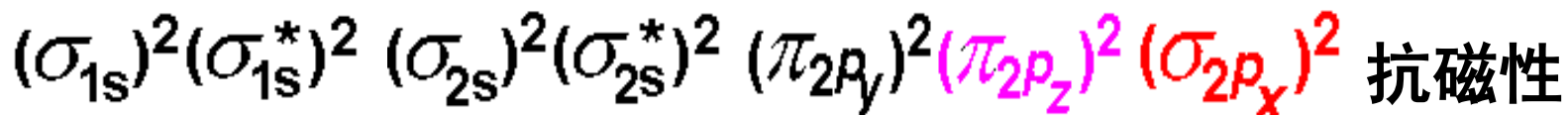
顺磁性



一个双电子  $\sigma$  键, 一个双电子  $\pi$  键, 一个三电子  $\pi$  键



例6:  $N_2$  14e



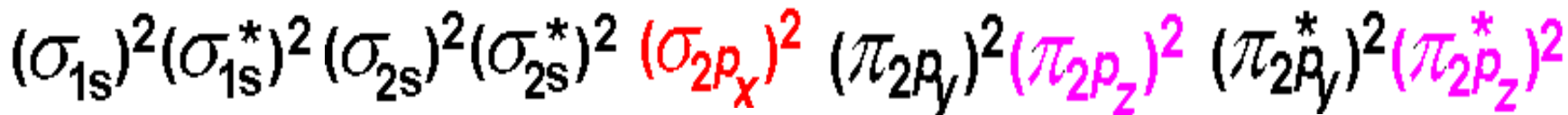
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 4) = 3$$



一个双电子  $\sigma$  键，两个双电子  $\pi$  键

例7:  $F_2$  18e

抗磁性



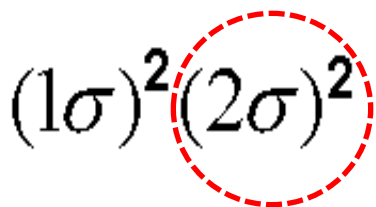
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 8) = 1$$





## 4.2.2 异核双原子分子

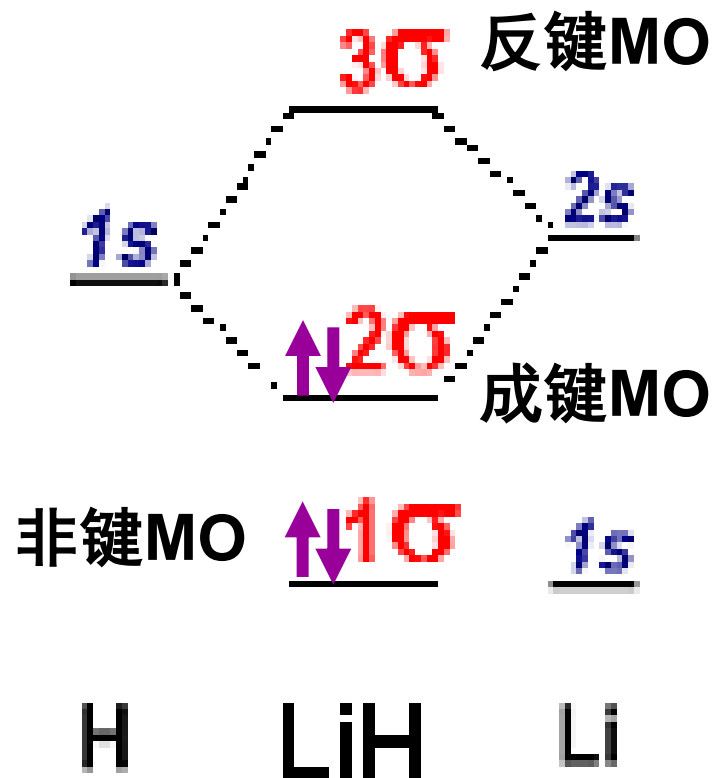
例1: **LiH**分子, 4e



抗磁性

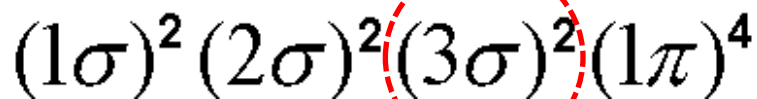
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

Li—H 双电子  $\sigma$  键





例2: **HF**分子, 10e

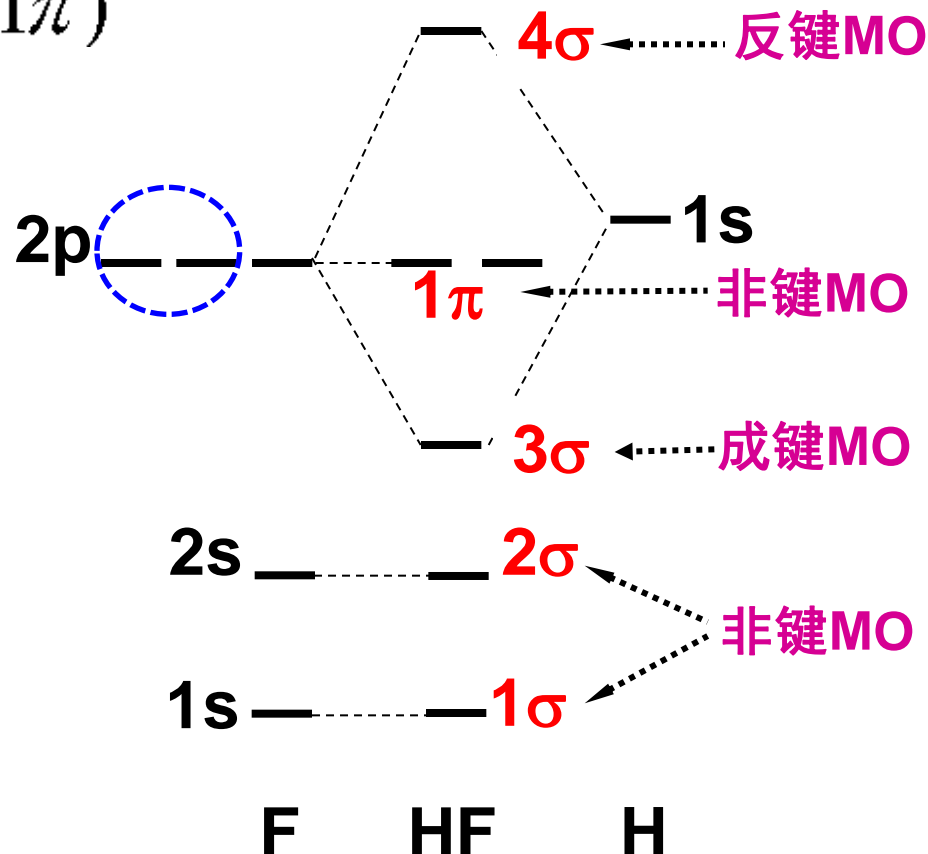


抗磁性

$$\text{键级} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$



双电子  $\sigma$  键

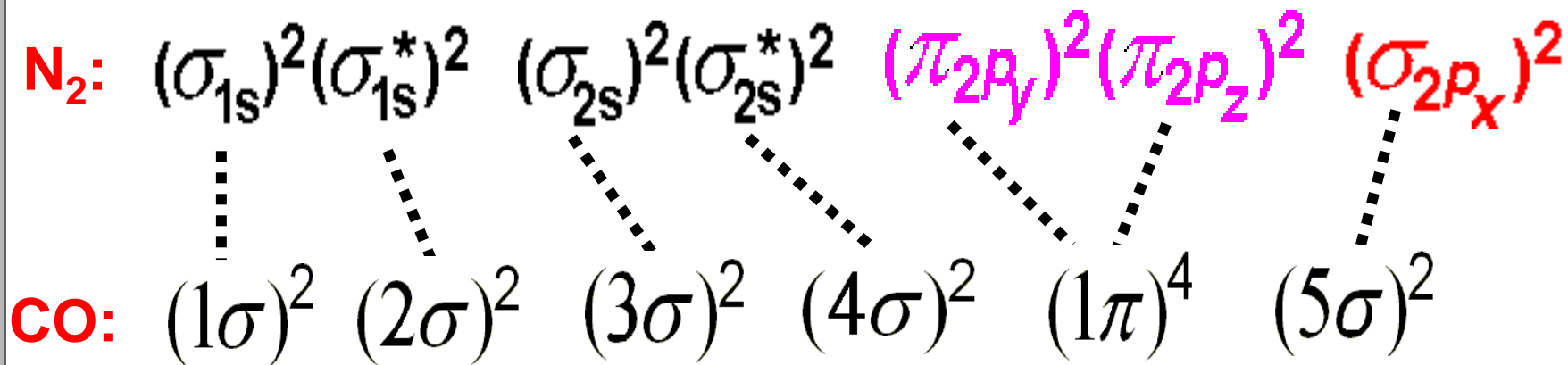




等电子体

例3: CO分子, 14e

N<sub>2</sub> 非极性键



$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 4) = 3$$



一个双电子σ键, 两个双电子π键

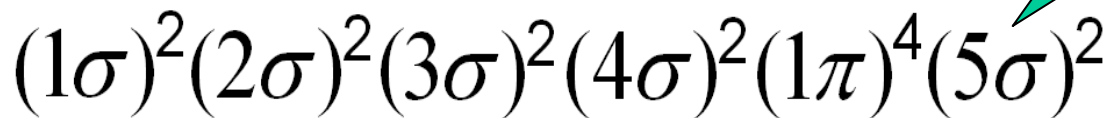




Notes: 等电子体的电子组态不一定相同。

①  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CN}^-$  电子组态类似。

HOMO



键级=3      叁键

②  $\text{O}_2^+$  和  $\text{NO}$  是等电子体，电子组态不同。

无插氮现象

有插氮现象



蘇州大學

SOOCHOW UNIVERSITY

# 《结构化学》第四章

樊建芬

Thank you for your attention!

養天北正氣  
法古今完人

楊永清題

目录