



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

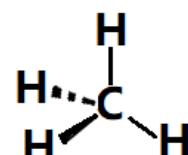
价键理论(VBT)：有化学键原子间的作用

如： CH_4 ，C用 sp^3 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_4 ，考虑C原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 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 H_2^+ 结构

4.1.1 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 H_2^+ 结构

J. J. 汤姆逊,
阴极射线中发现 H_2^+

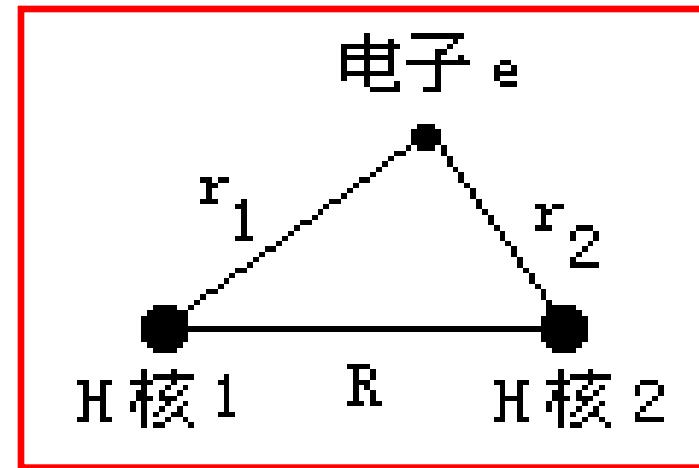
单电子体系

4.1.1 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 Å）

单位质量：电子的质量（ 9.1095×10^{-31} Kg）

单位电荷：电子的电荷（ 1.60219×10^{-19} C）

单位能量：哈特里（Hartree）

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

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = \frac{4\pi \cdot \epsilon_0 h^2}{4\pi \cdot \pi m e^2} = \frac{4\pi \epsilon_0}{m e^2} \frac{h^2}{4\pi^2} = \frac{4\pi \epsilon_0}{m e^2} \hbar^2$$

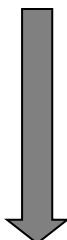
P6 (1-17)



H_2^+ 的Schrödinger方程

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

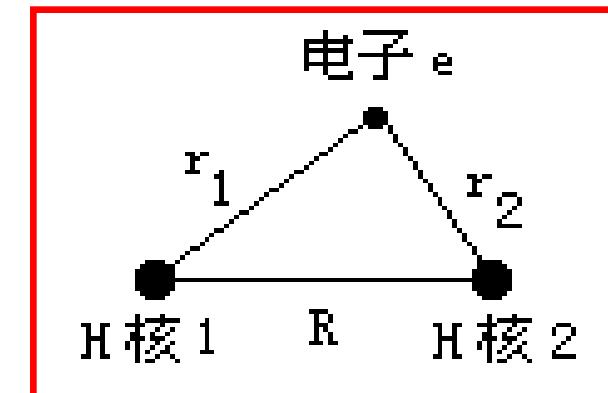
常量



原子单位制

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

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



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 Ψ $\rightarrow \Psi_0$ (真实波函数)

(Ψ 为一合格的波函数)

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

变分原理

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Psi = \Psi_0 & \bar{E} = E_0 \\ \Psi \neq \Psi_0 & \bar{E} > E_0 \end{array} \right.$$



当 Ψ 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：

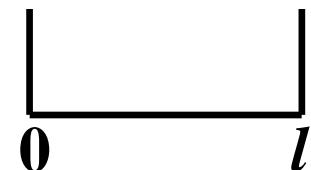
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

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



若取 $\Psi = x(l - x)$
作为波函数,

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



$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int_0^l x(l-x) \hat{H} x(l-x) dx$$

$$= \int_0^l x(l-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} [x(l-x)] dx$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l x(l-x)(-2) dx = \frac{\hbar^2 a^3}{6m}$$

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

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

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 不断试探的过程调整 Ψ 试探函数 Ψ

再计算

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

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



试探函数 Ψ

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

ϕ_i : 已知函数

(2) 线性变分法

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

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

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

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

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

② 最低 $\bar{E} \rightarrow E_0$

4.1.1.3 H_2^+ 的线性变分法的解

C_1 、 C_2
变分参数

ϕ_1 、 ϕ_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 \rightarrow 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 \rightarrow 两个H原子轨道交盖引起的能量下降值 (<0)

原子间距

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

无量纲

重迭积分 \rightarrow 两个H原子轨道交盖的程度 (0~1)

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



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

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

$$\begin{cases} \textcolor{red}{C_1}(H_{11}-E) + \textcolor{red}{C_2}(H_{12}-ES_{12}) = 0 \\ \textcolor{red}{C_1}(H_{12}-ES_{12}) + \textcolor{red}{C_2}(H_{22}-E) = 0 \end{cases}$$

久期方程

非零解（即C₁和C₂不能同时为零）

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

相对应

久期行列式



则：

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

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

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

久期
方程

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

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

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

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



H₂⁺体系

线性变分法

MO及其能级

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

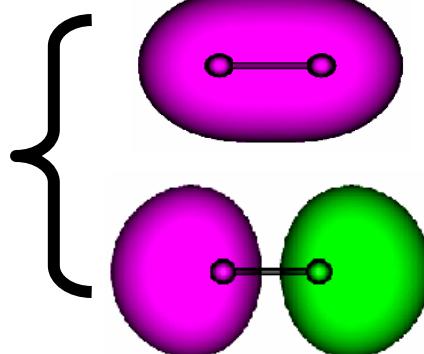
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} (\phi_1 + \phi_2)$$

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

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

4.1.1.4 解的讨论:

(1) MO波函数



Ψ_1 没有节面

Ψ_2 有1个节面



(2) MO能级

设 $S_{12} \approx 0$

H原子轨道能量

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

 Ψ_1 : 成键分子轨道

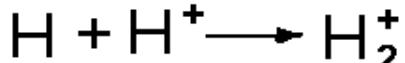
$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \cong H_{11} - H_{12} > H_{11}$$

 Ψ_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

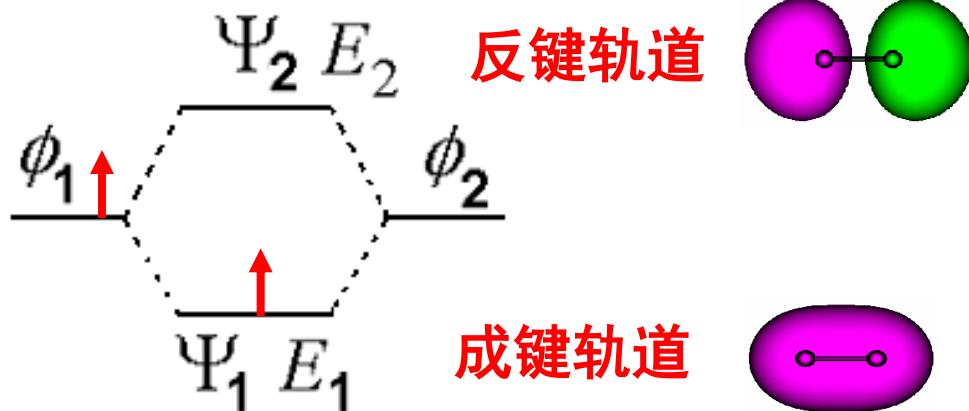


(3) 轨道作用图

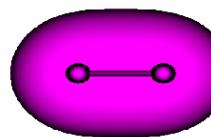
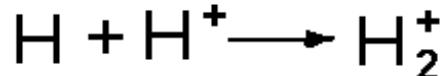


H_2^+ 电子组态: $(\Psi_1)^1$

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

电子绕1个核运动

电子在 H_2^+ 的 Ψ_1 轨道

绕2个核运动

共价键成因中
最基本的因素
离域效应

运动范围扩大

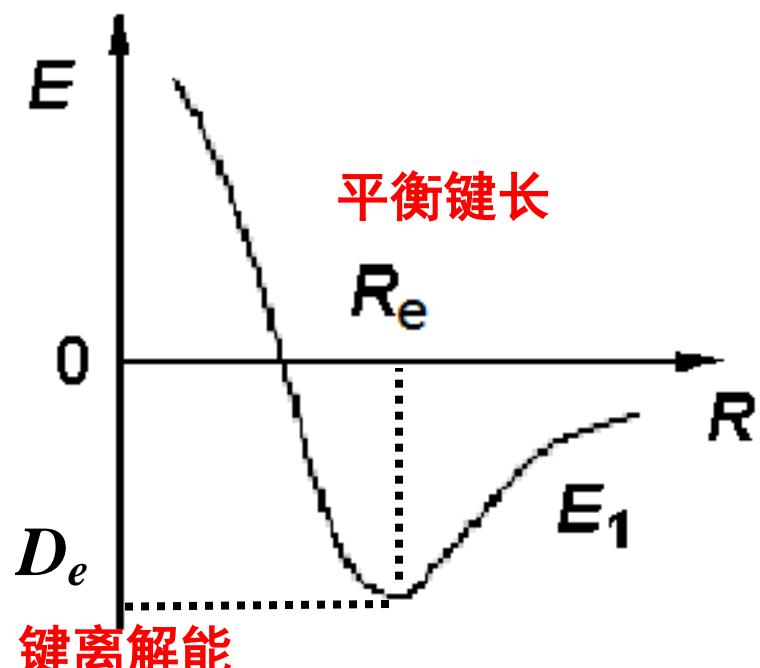


(5) MO能级与核间距

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

交换积分
重迭积分

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 分子轨道路理论

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

分子轨道路理论核心思想：

原子轨道线性组合为分子轨道

—LCAO-MO

例如：H₂⁺

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

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

$$S_{12} \approx 0$$

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

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



MO

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

 ϕ_i : AO

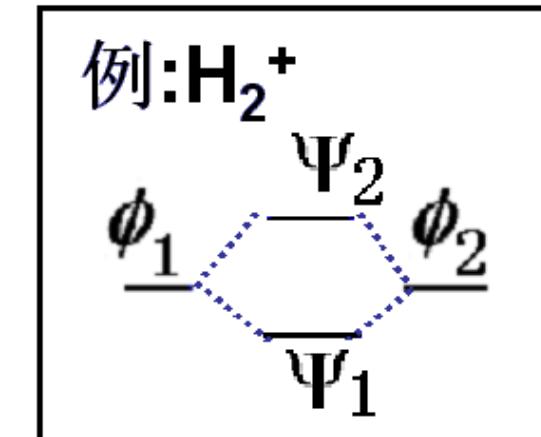
(1) 数目保守性 (轨道作用规律) :

m 个AO $\longrightarrow m$ 个 MO

(2) AO在MO中的贡献
—|系数|²

例: H_2^+ $\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$

ϕ_1 和 ϕ_2 在 Ψ_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

$$\text{H: } E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$$

$$\text{F: } E_{1s} = -696.3 \text{ eV}$$

$$E_{2s} = -401 \text{ eV}$$

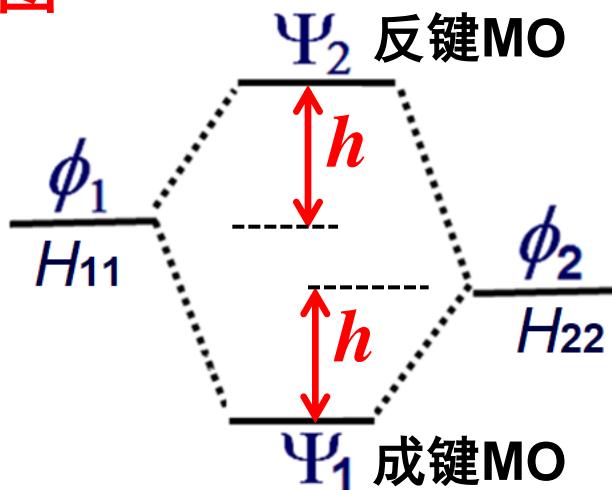
$$E_{2p} = -18.6 \text{ eV}$$

相近

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}

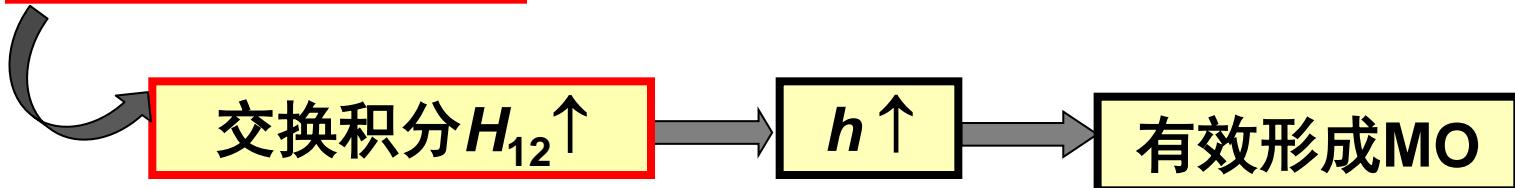
能量相近原则



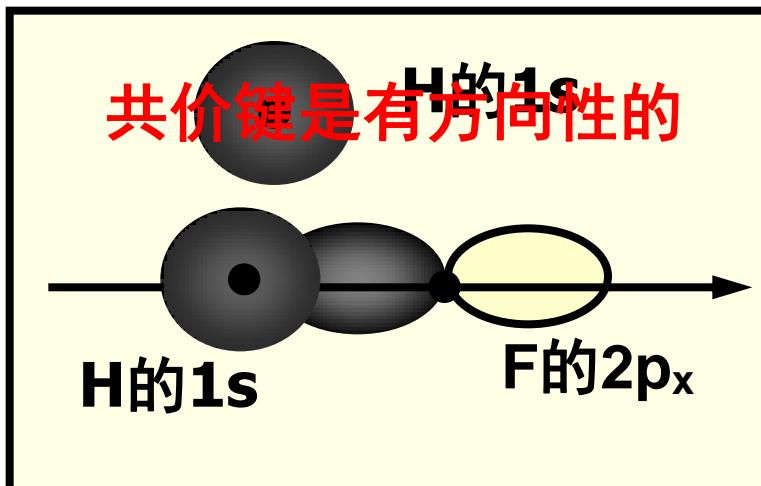
②最大重叠原则

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

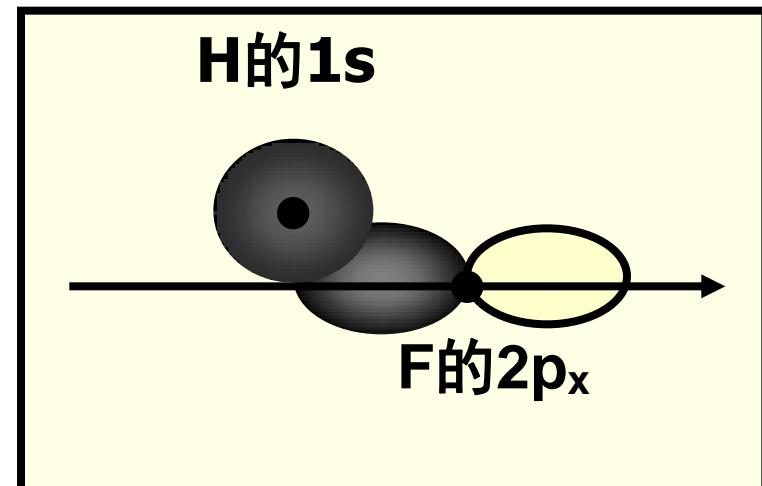
轨道重叠程度↑



例: HF分子



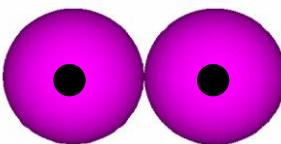
最大重叠



重叠不好

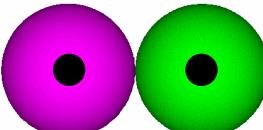


③对称性匹配（假设轨道沿Z轴靠近）

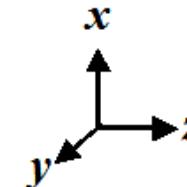
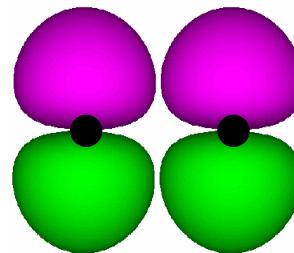
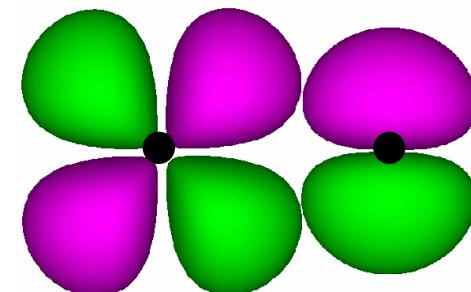
 s 

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b)$$

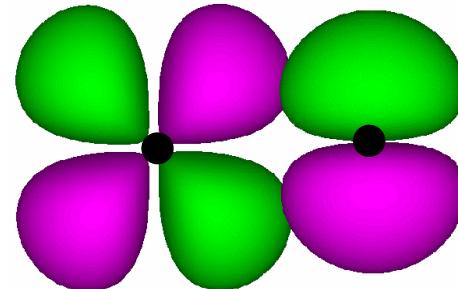
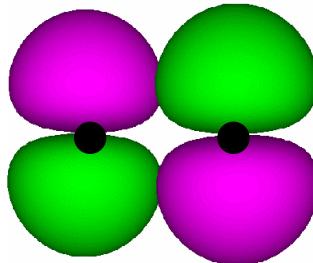
差别



$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}^a - \phi_{1s}^b)$$

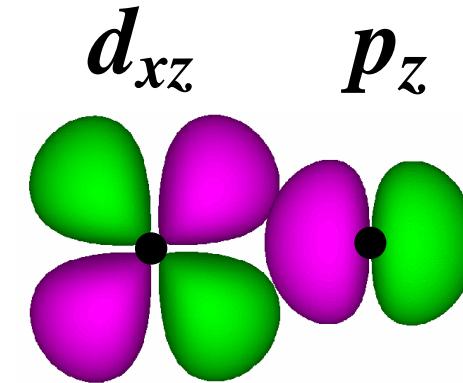
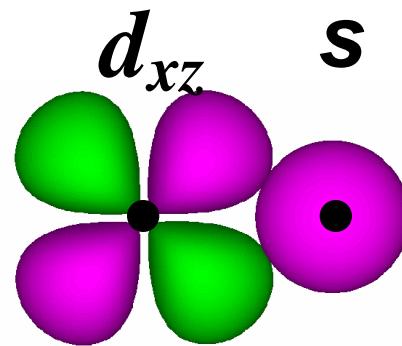
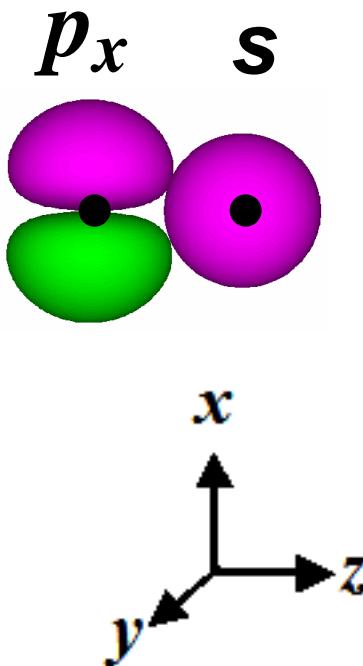
 p_x  d_{xz}  p_x

同号重叠，对称匹配，组成成键轨道



异号重叠，对称匹配，组成反键轨道





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：

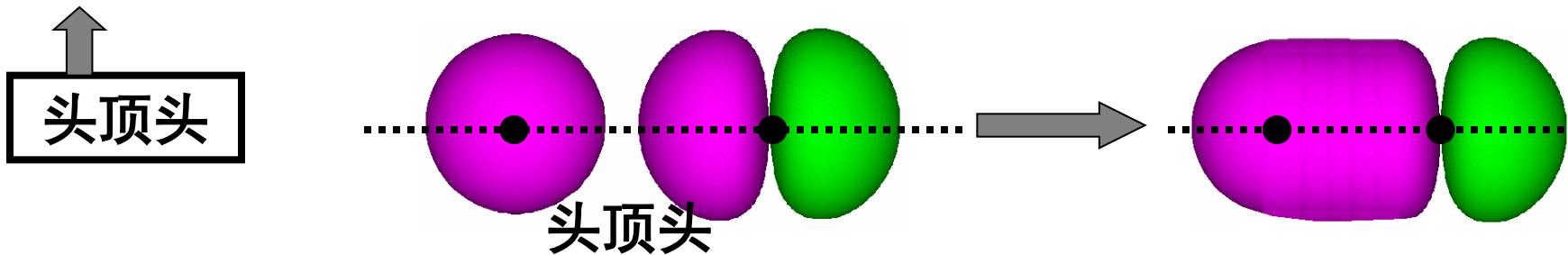
- ① 能量相近
- ② 最大重叠原则
- ③ 对称性匹配



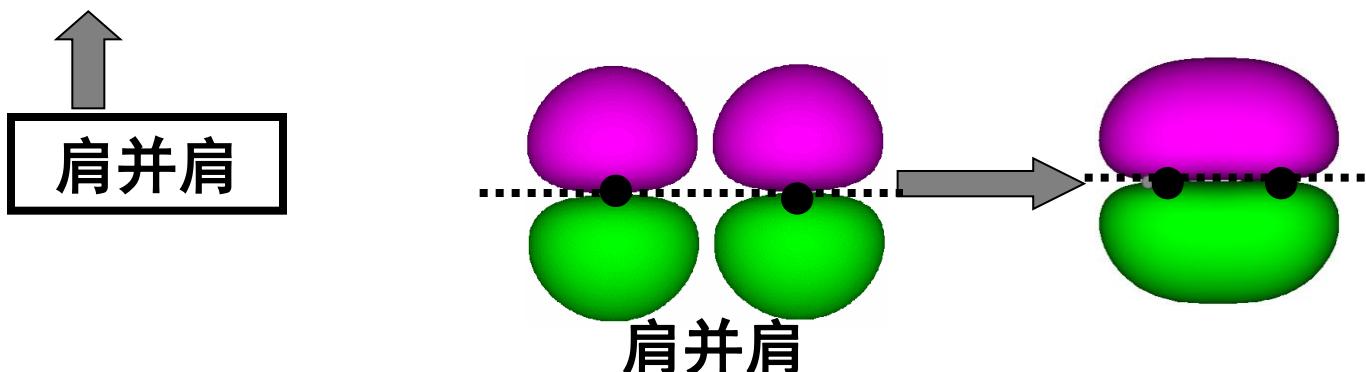
4.1.1.2 MO的类型、符号和能级顺序

(1) 分子轨道的类型

σ型MO—电子云沿键轴呈圆柱型对称

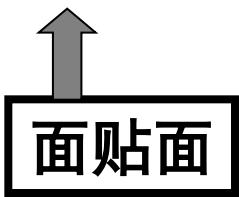


π型MO—电子云相对于键轴有一个节面

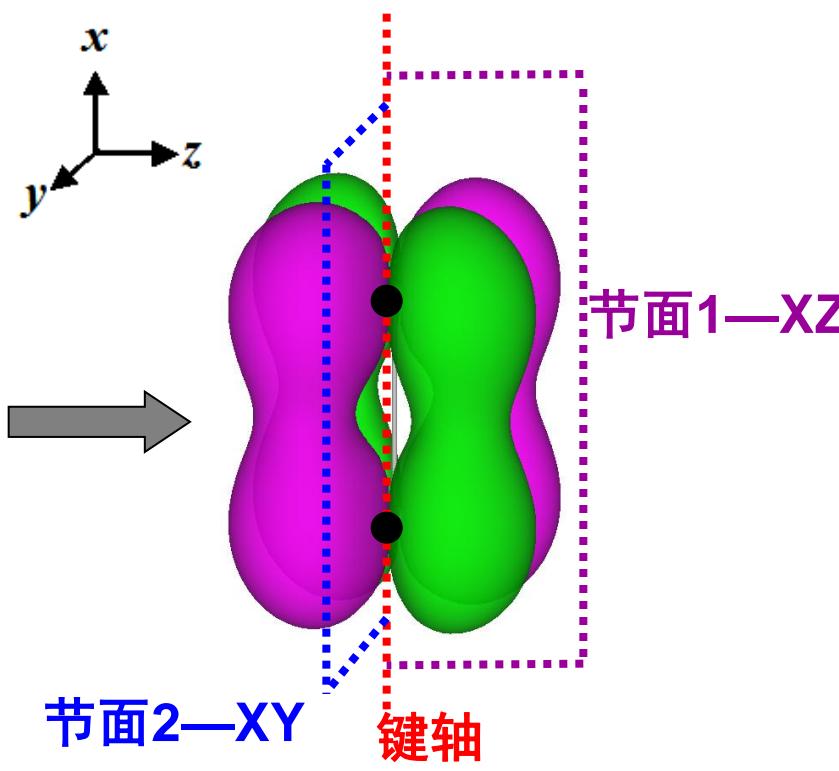
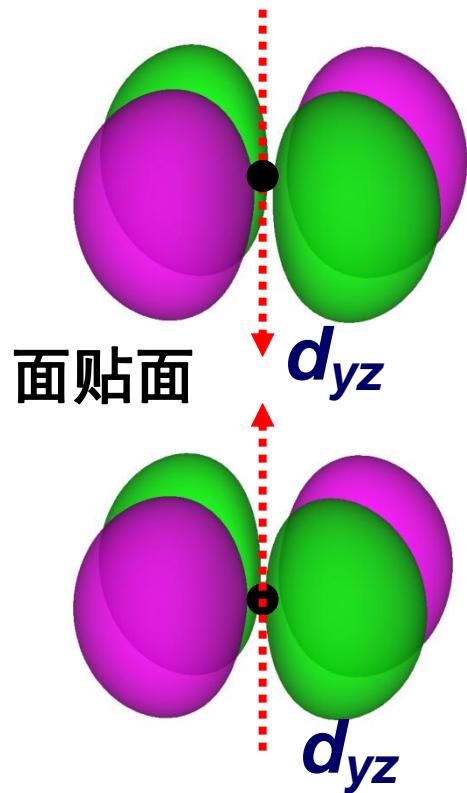
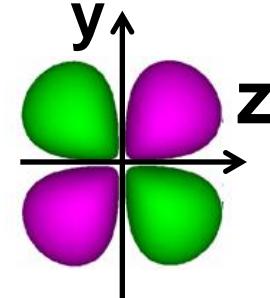




δ型MO—电子云相对于键轴有二个节面



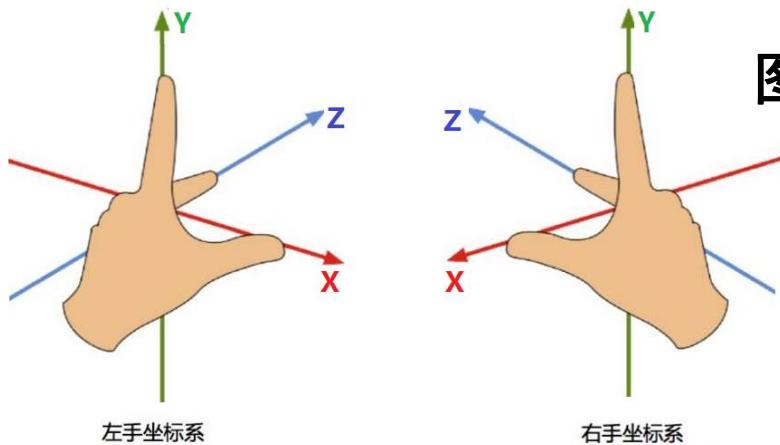
例： d_{yz} 和 d_{yz} 轨道沿 X轴





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。

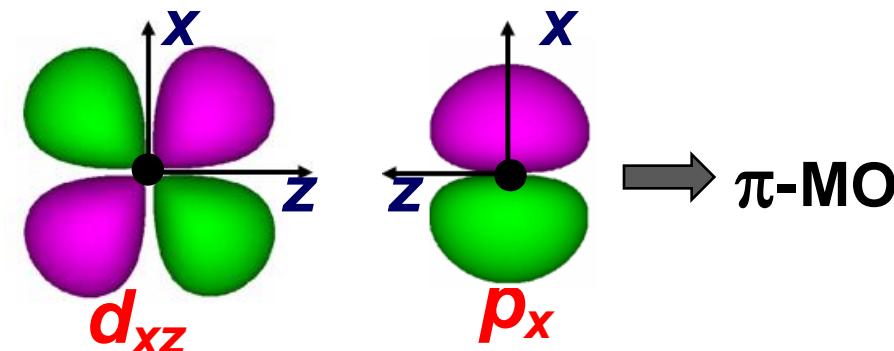
假如：左右两侧的z轴对着画时，
两侧的y轴彼此平行，
两侧的x轴也是彼此平行。

**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，

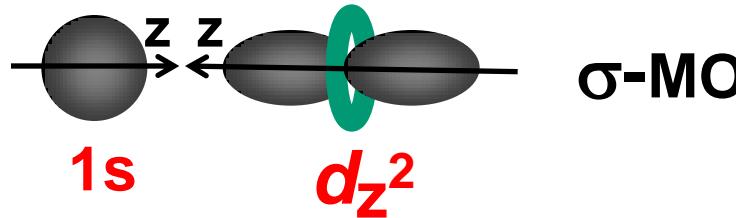
A原子： d_{xz} 轨道

B原子： p_x 轨道

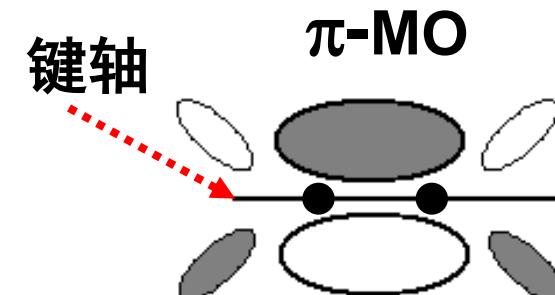
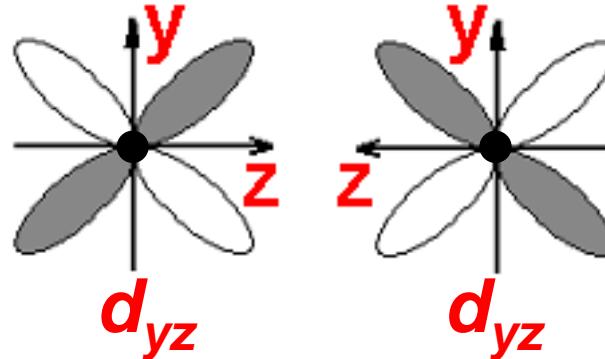


例：z为键轴

(1) s, d_{z^2}



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

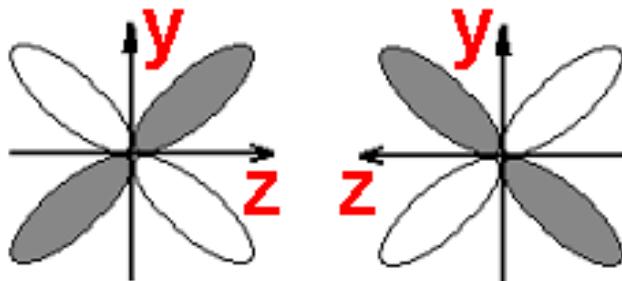




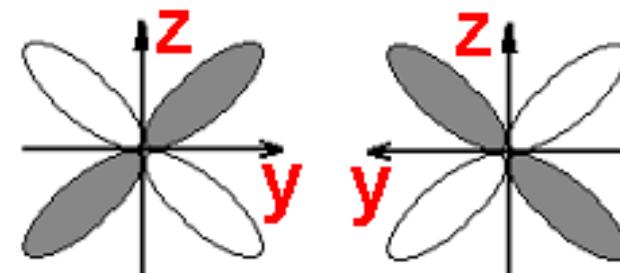
注意：轨道作用的方向

例： d_{yz} , d_{yz}

沿 z 轴靠近， π -MO

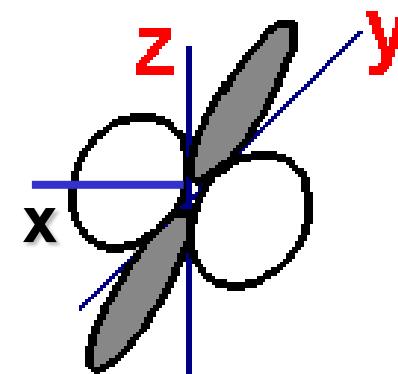
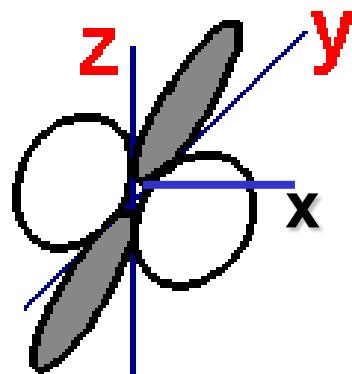


沿 y 轴靠近， π -MO



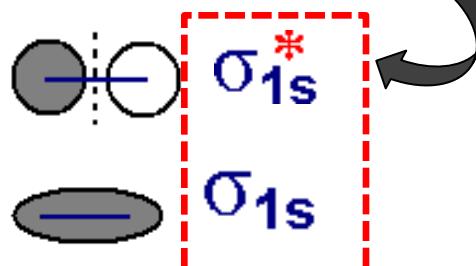
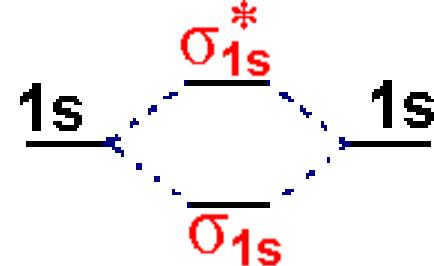
沿 x 轴靠近

δ -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

u 对于*i*, 反对称

g 对于*i*, 对称

g 对于*i*, 对称

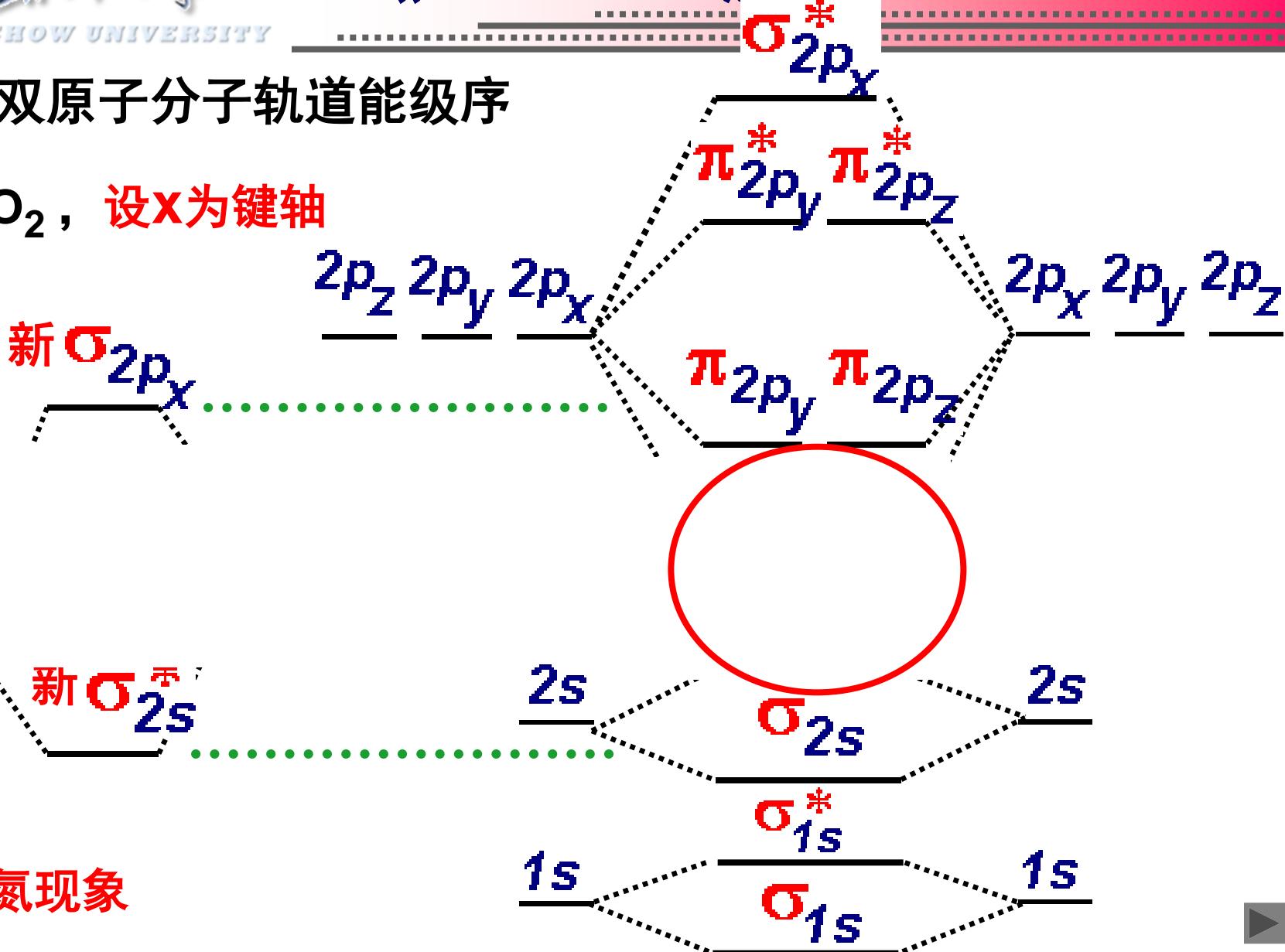
u 对于*i*, 反对称

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: O₂, 设X为键轴



插氮现象

**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 σ -MO

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

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

对于异核双原子分子，MO符号只能用上面这种形式

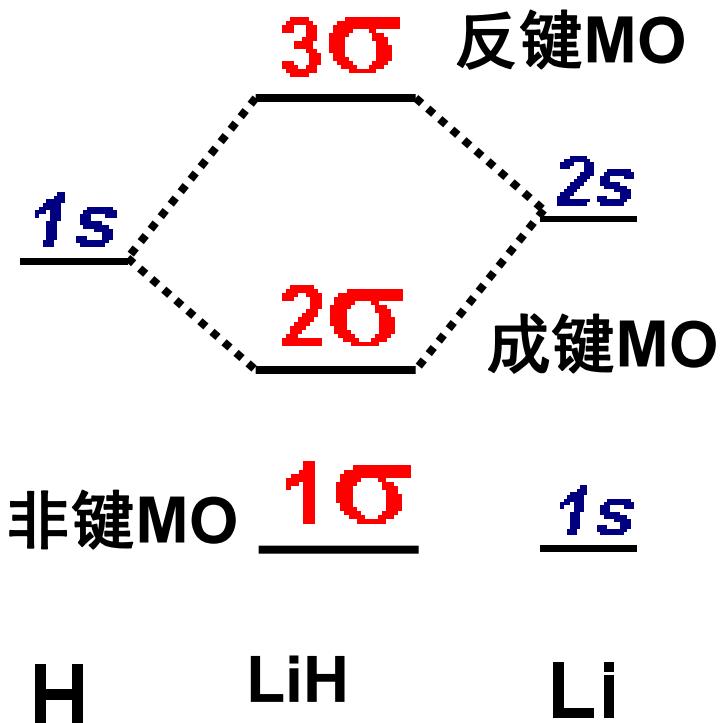
但，对于同核双原子分子，MO符号除了常规的如下形式外，

$\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^* \dots$

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

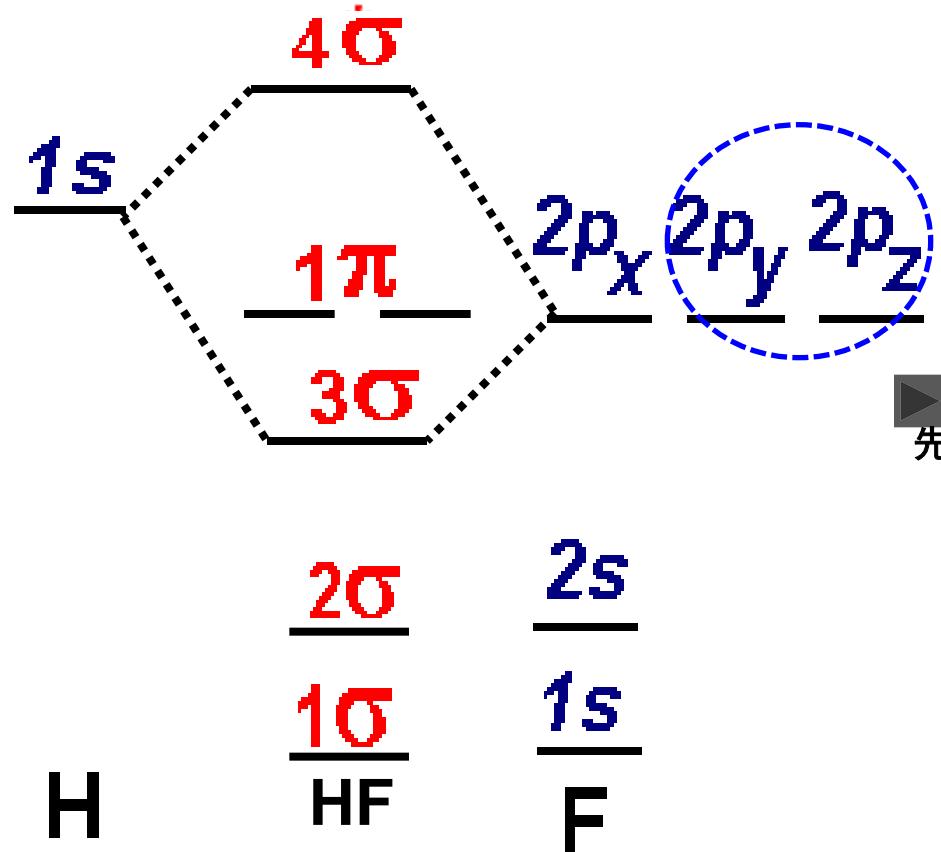


例1：LiH分子



$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2$$

例2：HF分子

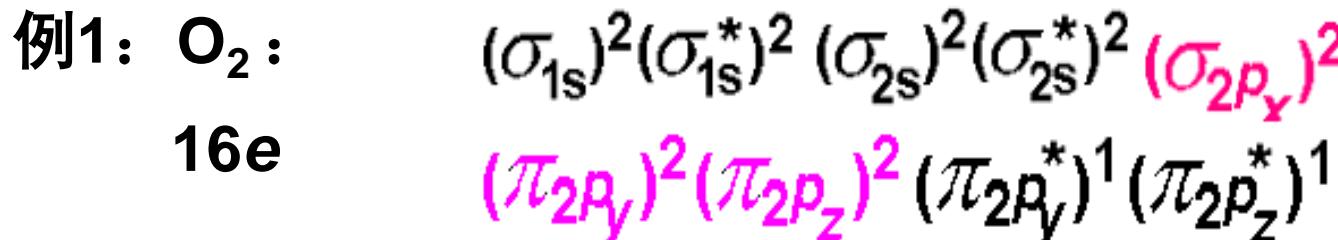


$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4$$

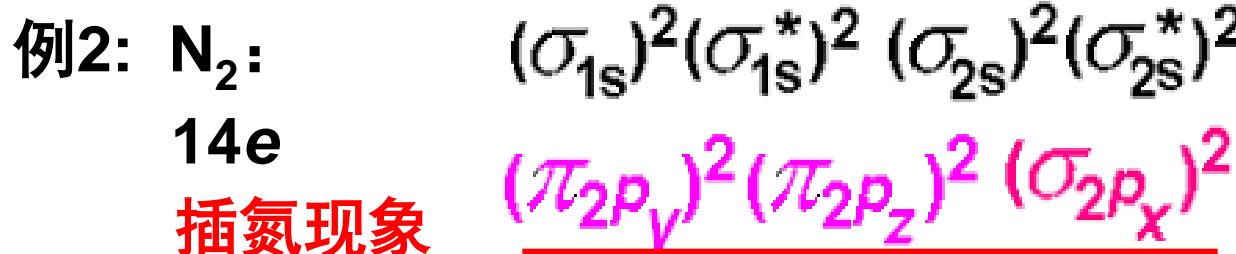


4.1.2.3 电子填充（构造）原则

—— 能量最低原则，保里原理，洪特规则



或 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$



例3: LiH分子

例4: HF分子 ◀

目录 ◀

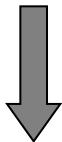


§ 4.2 双原子分子结构与性质

1. 组态、键级

组态：电子排布的方式，例如： H_2 , $(\sigma_{1s})^2$

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



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: H_2^+ , 1e 组态: $(\sigma_{1s})^1$

键级 = $\frac{1}{2}(1-0)=0.5$ 单电子 σ 键

例2: H_2 , 2e 组态: $(\sigma_{1s})^2$

键级 = $\frac{1}{2}(2-0)=1$ 双电子 σ 键

例3: He_2^+ , 3e 组态: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$

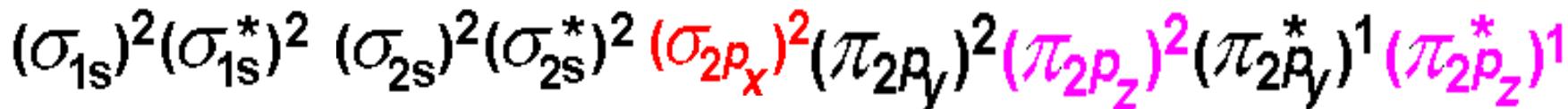
键级 = $\frac{1}{2}(2-1)=0.5$ 三电子 σ 键

× He_2 , 4e 组态: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$

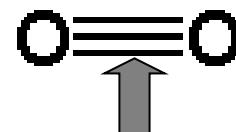
键级 = $\frac{1}{2}(2-2)=0$ 分子不存在



例4: O_2 16e



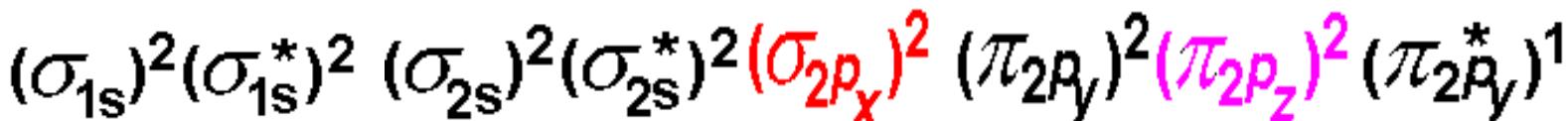
$$\text{键级} = \frac{1}{2}(10 - 6) = 2$$



顺磁性

一个双电子 σ 键, 两个三电子 π 键

例5: O_2^+ 15e

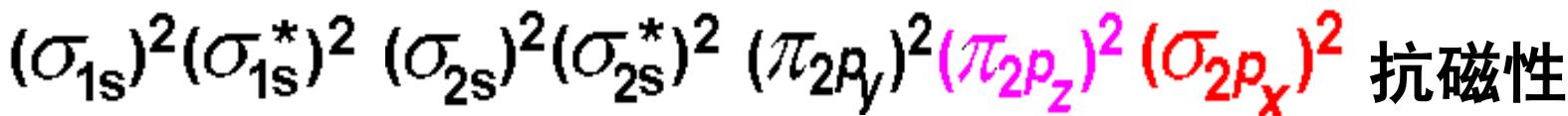


$$\text{键级} = \frac{1}{2}(10 - 5) = 2.5 \leftarrow O_2^+ \text{比} O_2 \text{稳定。} \quad \text{顺磁性}$$

$(O \equiv O)^+$ 一个双电子 σ 键, 一个双电子 π 键, 一个三电子 π 键



例6: N₂ 14e



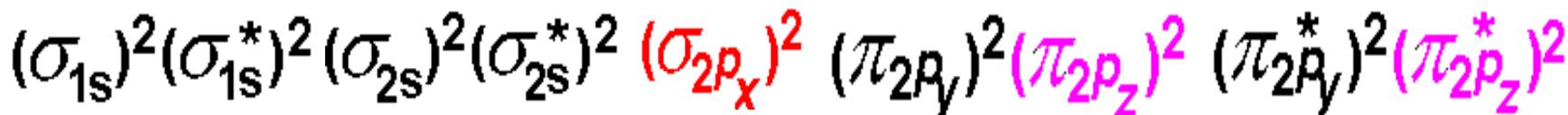
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 4) = 3$$



一个双电子 σ 键，两个双电子 π 键

例7: F₂ 18e

抗磁性



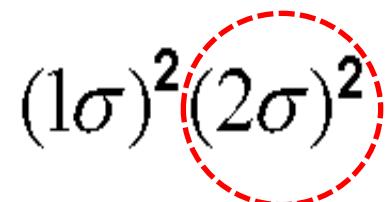
$$\text{键级} = \frac{1}{2} (10 - 8) = 1$$





4.2.2 异核双原子分子

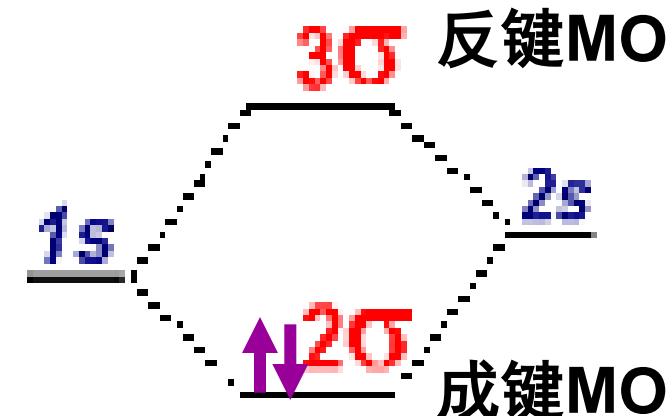
例1：LiH分子，4e⁻



抗磁性

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

Li—H 双电子 σ 键



非键MO $\uparrow\downarrow 1\sigma$ $1s$

H LiH Li



例2：HF分子, 10e

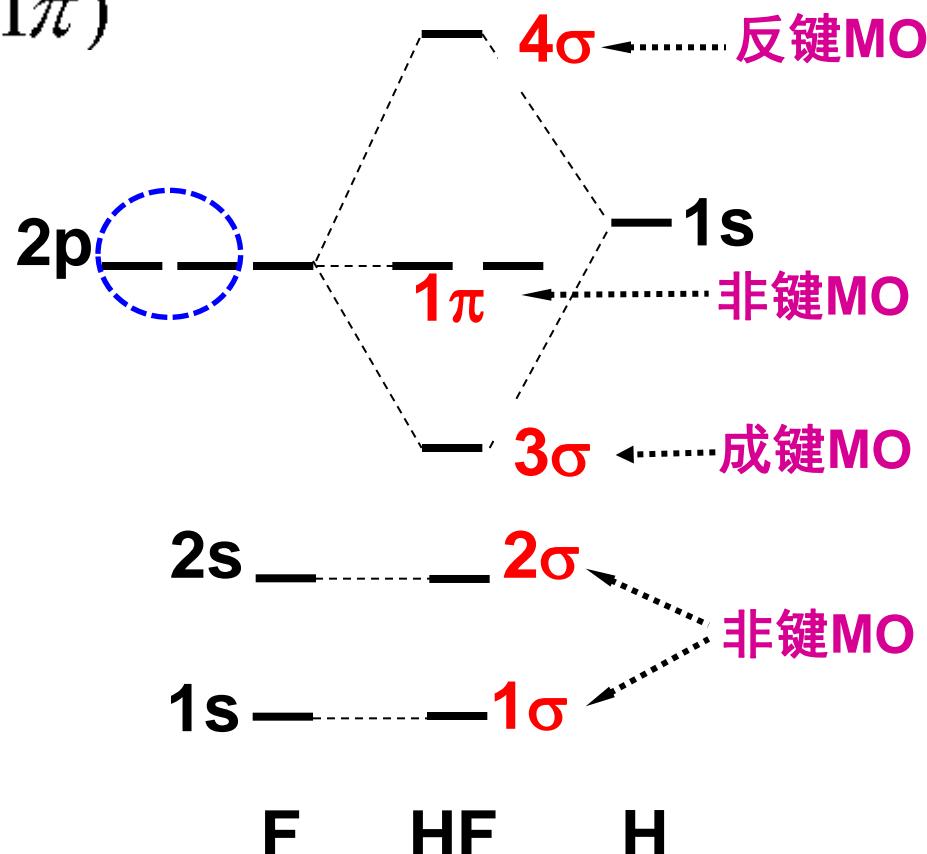
$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4$$

抗磁性

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

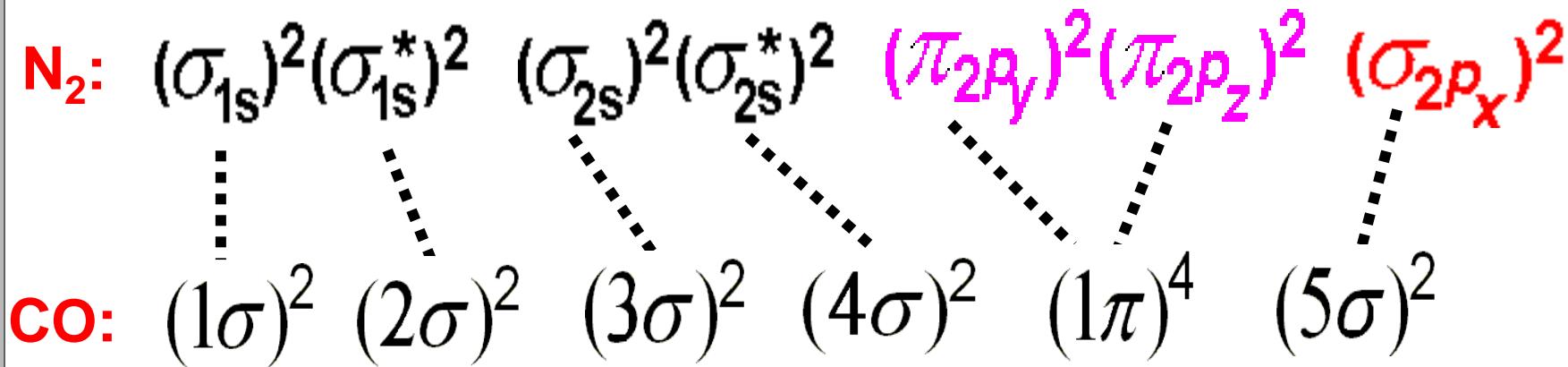


双电子 σ 键

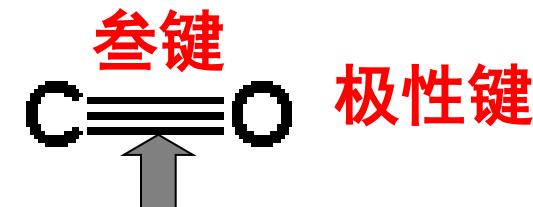




例3: CO分子, 14e $\xleftrightarrow{\text{等电子体}}$ N₂ 非极性键



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



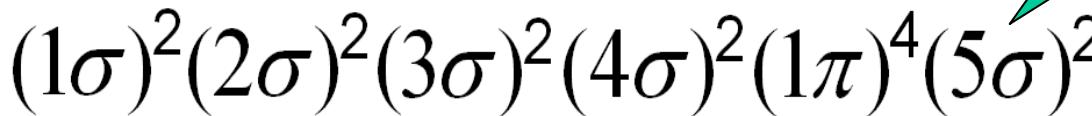
一个双电子σ键, 两个双电子π键



Notes: 等电子体的电子组态不一定相同。

① N₂、CO、CN⁻电子组态类似。

HOMO



键级=3 叁键

② O₂⁺ 和NO是等电子体，电子组态不同。

无插氮现象

有插氮现象





Thank you for your attention!

