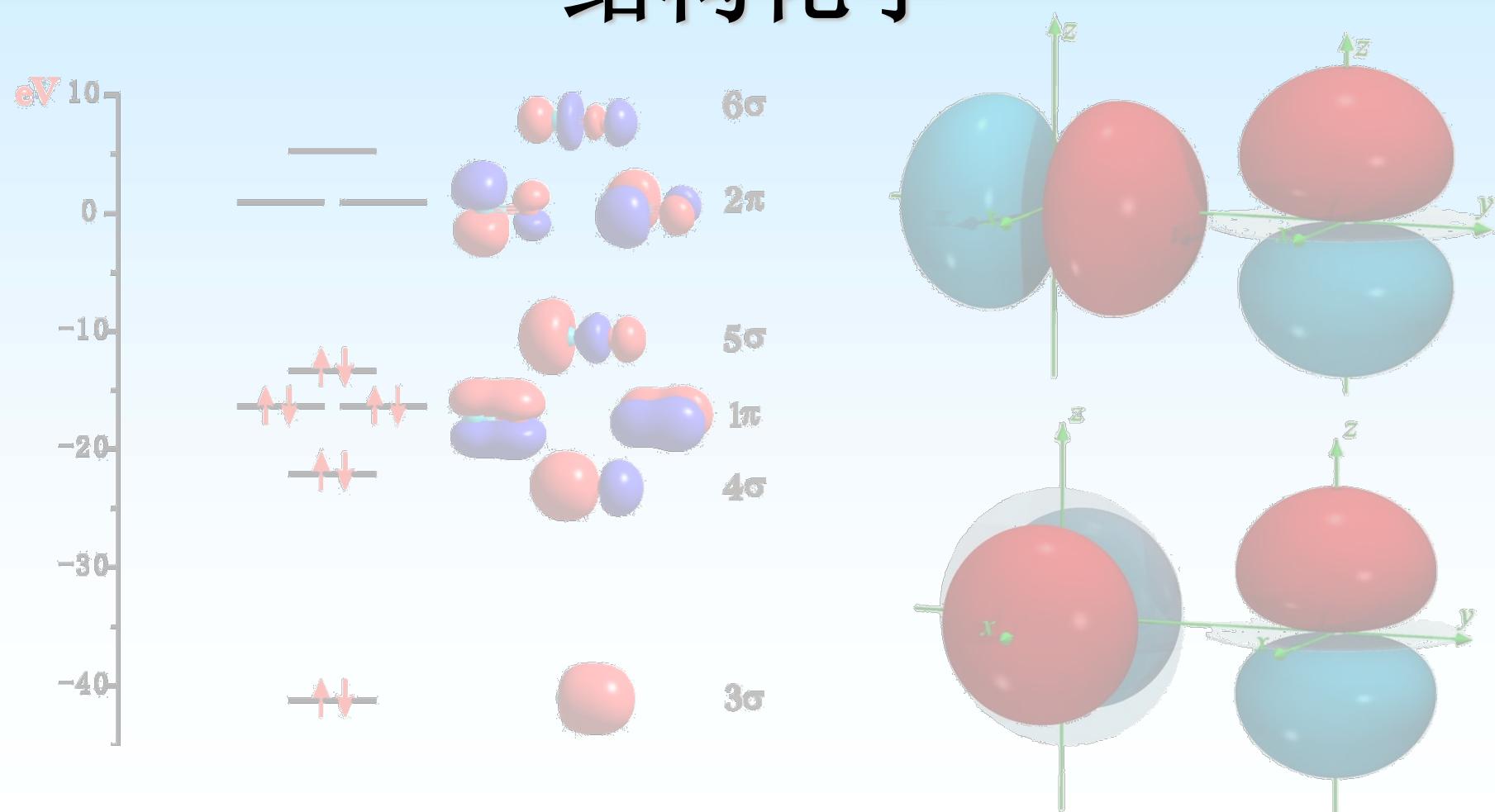
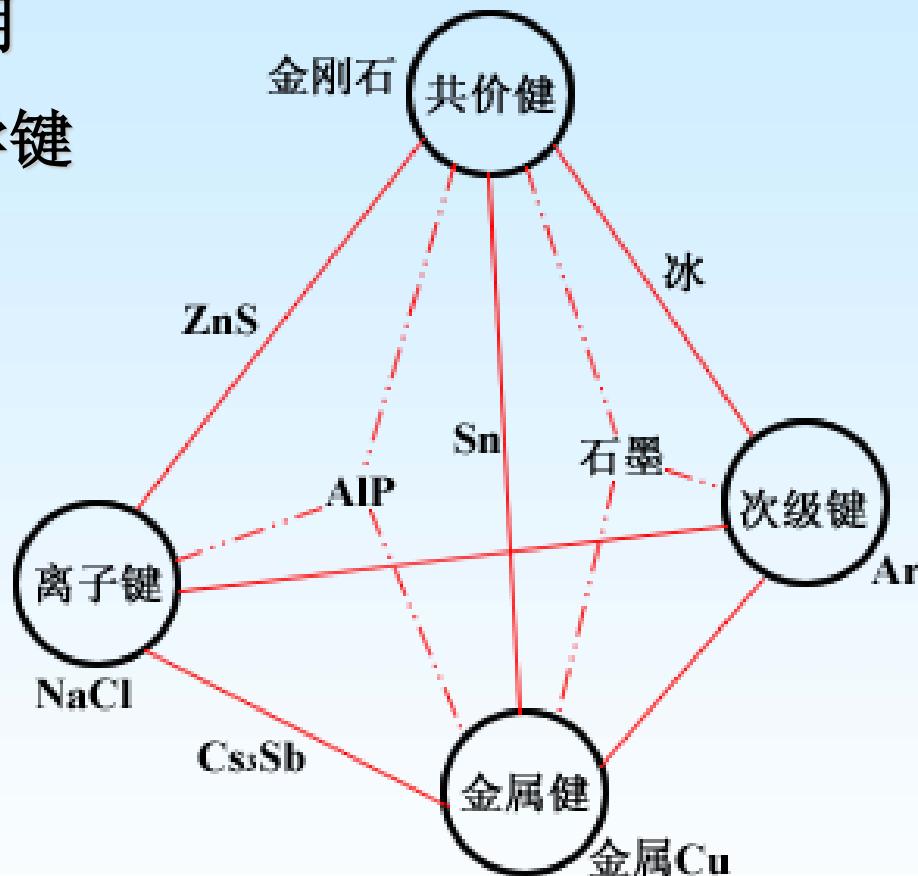


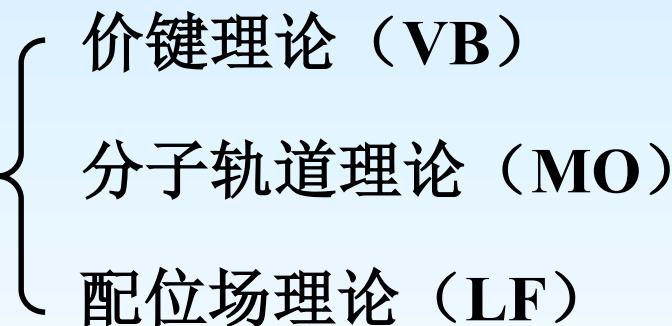
第三章 共价键和双原子分子的 结构化学



原子间的相互作用 ——化学键



分子中原子间的强烈相互作用——即化学键的本质是结构化学要研究的中心问题之一。以量子力学和原子结构理论为基础发展起来的化学键（共价键）理论有三个分支

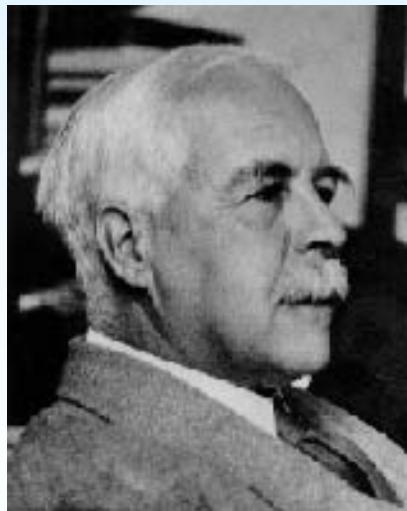
共价键理论  价键理论 (VB)
分子轨道理论 (MO)
配位场理论 (LF)

H_2^+
配位场理论是针对配合物的结构特征发展起来的；分子轨道理论可以看成是量子力学处理 H_2^+ 结果的推广；价键理论可以看成量子力学处理 H_2 结果的延伸和推广。本章主要介绍分子轨道理论。

对共价键认识的历史

- 1916年路易斯提出“八偶律(octet)”

1919年郎缪尔提出原子结构的同心壳层模型，解释了共价键的饱和性。“Lewis—Langmuir价键理论”是量子力学理论出现之前用来定性解释化学键的最好的工具。



Gilbert Newton Lewis
UC Berkeley, 5名学生获Nobel化学奖



Irving Langmuir
Nobel化学奖(1932)

- 1927年由海特勒和伦敦运用量子力学计算了H₂分子的键能，解决了化学键的本质问题，量子化学的开端。



Walter Heitler



Fritz London



Linus Carl Pauling
1954年获Nobel化学奖

- 1931年2月，鲍林发表了化学键理论—**价键理论(VB)**，“海特勒-伦敦-斯莱特-鲍林化学键理论”)

1939年出版《化学键的本质》

- 1930年洪特和马里肯创建分子轨道理论(MO)。



Robert Sanderson Mulliken
1966年Nobel化学奖



Friedrich Hund



福井谦一

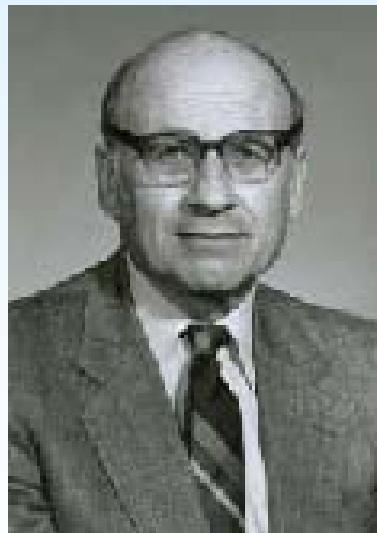


Roald Hoffmann

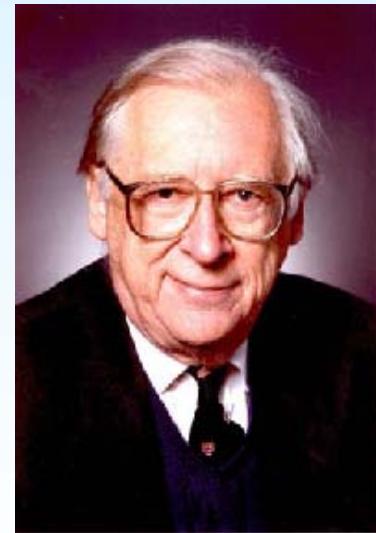
- 1951年福井谦一提出“前线分子轨道理论”，

- 1965年伍德沃德和霍夫曼提出“分子轨道对称守恒理”，
1981年福井谦一和霍夫曼获Nobel化学奖。

- 1952年Pople实现量子化学的自洽场计算方法，后来又实现了半经验和从头算，
- 1964年Kohn提出电子密度泛函理论，
1998年Pople和Kohn获Nobel化学奖。



Walter Kohn



John Anthony Pople

3.1 化学键概述

3.1.1 化学键的定义和类型

化学键的定义:广义地说，化学键是将原子结合成物质世界的作用力。与泛分子相对应的是泛化学键。

化学键定义为:在分子或晶体中两个或多个原子间的强烈相互作用，导致形成相对稳定的分子和晶体。

泛化学键: 共价键、离子键、金属键和次级键。

基本理论: 价键理论、分子轨道理论和密度泛函理论。

3.1.2 键型的多样性

结构最简单的氢原子能和其它原子形成多种类型的化学键：

1. 共价单键；
2. 离子键；
3. 金属键；
4. 氢键；
5. 缺电子多中心氢桥键；
6. H⁻配键；
7. 分子氢配位键；
8. 抓氢键。

与从最简单的氢原子开始原子的结构一样，从最简单 H_2^+ 分子离子开始来讨论双原子分子的结构。用量子力学处理 H_2^+ 结构，不仅在研究方法上对复杂分子的处理方法具有启发性，而且还可提供一些可推广到复杂分子中去的基本概念。

Born-Oppenheimer近似

分子体系 $\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$

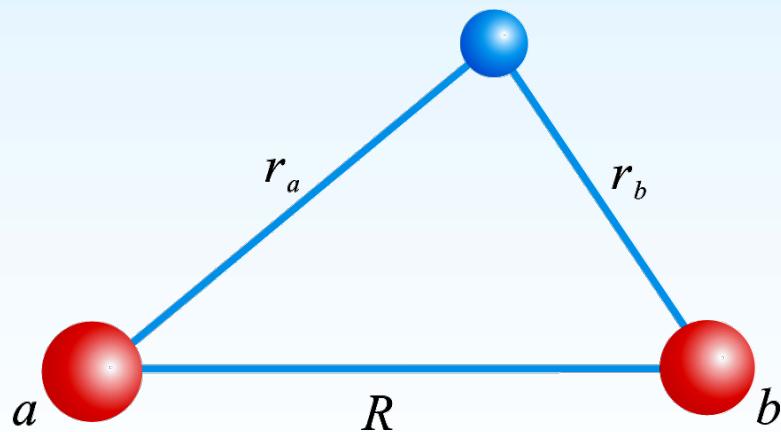
1927年玻恩和奥本海默指出，核的运动的速度远小于电子，因此在考虑电子的运动时，可以把重的、运动缓慢的核看成是近似不动的点电荷，因此一旦核的位置确定，在求解Schrödinger方程时就无须考虑核的运动。

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

3.2 H_2^+ 的结构和共价键的本质

3.2.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程

H_2^+ 是一个三质点体系，其坐标关系如下图所示。



H_2^+ 的坐标图示

在B-O近似并采用原子单位（atomic unit — a.u.）后， H_2^+ 的Schrödinger 方程为：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \psi = E\psi$$

式中 Ψ 和 E 分别为 H_2^+ 的波函数与能量。因为体系中只有一个电子，利用椭球坐标可以精确求解，但其结果不能推广到更一般的多电子双原子体系。本章介绍采用一种便于推广到其他双原子分子体系的求解方法——线性变分法。分子轨道理论就是在此基础上发展起来的。

为计算和书写方便，量子力学在处理分子问题时常采用原子单位制

1 a.u. 长度: $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.9177 \text{ pm}$

1 a.u. 质量: $m_e = 9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 a.u. 电荷: $e = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$

1 a.u. 能量: $1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2116 \text{ eV}$

$$= 627.5095 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2625.505 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$4\pi\epsilon_0 = 1 \text{ a.u.}$$

$$\hbar = \sqrt{a_0 m_e e^2} = 1 \text{ a.u.}$$

3.2.2 变分法求解 Schrödinger 方程

(1) 变分法大意：

对于任意一个品优函数 ϕ ，由此求解体系的平均能量时，将有

$$\langle E \rangle = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

E_0 为体系基态的真实能量，上式称为**基态变分公式**，它表明计算得到 $\langle E \rangle$ 不小于真实能量 E_0 。

与 E_0 的接近程度取决于 ϕ 函数选择的优劣。 ϕ 称为**变分函数**（或**试探性函数**）。可以假设一系列的 ϕ ，计算出相应的一系列的 $\langle E \rangle$ ，其中最低的那个 $\langle E \rangle$ 就最接近体系真实的 E_0 了。

变分法

将变分函数选择为一些已知函数的线性组合，即

$$\phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \cdots + c_n \varphi_n$$

显然， $\varphi = \varphi(x, y, z, c_1, c_2, \dots, c_n)$ ，即变分函数是坐标与一些可调节量 c_i 的函数。将上式代入变分积分公式计算将得到：

$$W = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

$$W = W(c_1, c_2 \cdots c_n)$$

调节参数 c_i , 使得 W 取极小,

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0 ;$$

$$\frac{\partial W}{\partial c_2} = 0;$$

...

$$\frac{\partial W}{\partial c_n} = 0$$

由此可以得到一个关于 c_j 的n元一次线性方程组:

$$\sum_{j=1}^n [(H_{ij} - ES_{ij})c_j] = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (*)$$

已用能量 E 代替了取极小值后的 W 。

(*) 式是一个线性代数方程组:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n = 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n = 0 \end{cases}$$

而其中

$$a_{ij} = H_{ij} - ES_{ij}$$

$$x_j = c_j$$

上式是一个关于未知数 c_i 的 n 元齐次线性方程组，称为**久期方程(Secular equation)**，要得到 c_i 的非零解，方程的系数行列式必须为零

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (**)$$

(**) 称为**久期行列式(Secular determinant)**，解此行列式可以得到能量 E ，将 E 再代回到久期方程 (*) 中便可解得组合系数 c_i ，从而得到波函数 ψ 。

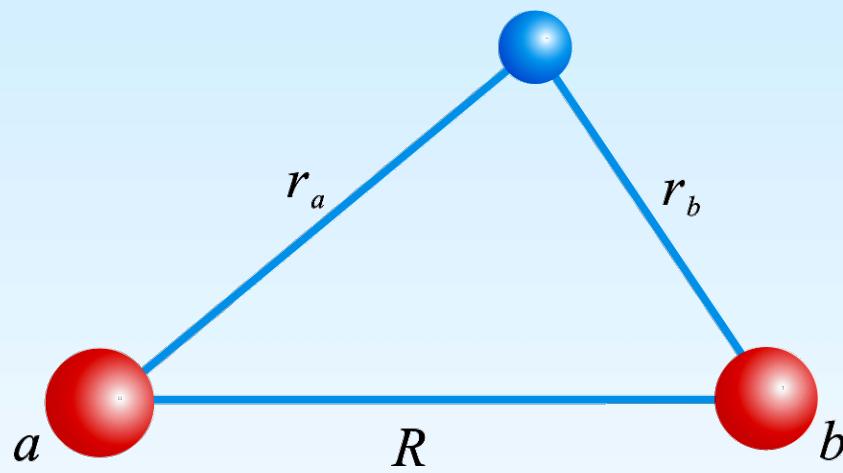
使用变分法可以在不解Schrödinger方程的情况下，解得体系的基态能量及波函数。变分法是量子力学中最常用的两种近似方法之一(另一种为微扰法)。

氢分子体系求解	解离能(eV)	键长(Å)	方法
1927年海特勒-伦敦	3.14	0.896	价键函数
当时实验值：	4.74	0.74	
1968年Kolos与Wolniewicz	4.7467	0.74127	多达100项的变分函数
1970年， G. Herzberg实验	4.7467	0.7412	
MP2/6-31G	4.018	0.7375	
MP2/6-311++G (3df,2pd)	4.4906	0.7370	
MP4(SDQ)/aug-cc-pvtz	4.6810	0.7416	
CID/aug-cc-pvqz	4.7277	0.7415	

可见选取合适的函数是可以得到非常精确的结果的

(2) 求解 H_2^+ 的Schrödinger 方程

尝试变分函数



$$R \rightarrow \infty, \quad r_a \rightarrow \infty$$

$$\psi \approx \varphi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

$$R \rightarrow \infty, \quad r_b \rightarrow \infty$$

$$\psi \approx \varphi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

采用原子轨道的线性组合 (LCAO — Linear Combination of Atomic Orbitals)作为尝试变分函数

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$$

φ_a 和 φ_b 分别是两个H原子的 ψ_{1s}

将 $\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$ 代入 $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$

$$E(c_a, c_b) = \frac{\int (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) \hat{H} (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b) d\tau}{\int (c_a \varphi_a + c_b \varphi_b)^2 d\tau}$$

定义三个积分

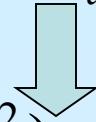
库仑积分: $H_{aa} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau \quad H_{bb} = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_b d\tau$

交换积分: $H_{ab} = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b d\tau = \int \psi_b^* \hat{H} \psi_a d\tau = H_{ba}$

重叠积分: $S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau = \int \psi_b^* \psi_a d\tau = S_{ba}$

$$S_{aa} = \int \psi_a^* \psi_a d\tau = \int \psi_b^* \psi_b d\tau = S_{bb} = 1$$

$$E(c_a, c_b) = \frac{c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}}{c_a^2 + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2}$$



$$E \times (c_a^2 + 2c_a c_b S_{ab} + c_b^2) = c_a^2 H_{aa} + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2 H_{bb}$$

首先对 c_a 微分，有

$$E(2c_a + 2c_b S_{ab}) + \frac{\partial E}{\partial c_a} (c_a^2 + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2) = 2c_a H_{aa} + 2c_b H_{ab}$$

对 c_b 微分，有

$$E(2c_a S_{ab} + 2c_b) + \frac{\partial E}{\partial c_b} (c_a^2 + 2c_a c_b H_{ab} + c_b^2) = 2c_a H_{ab} + 2c_b H_{bb}$$

整理得：

$$\left. \begin{array}{l} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - E S_{ab}) = 0 \\ c_a(H_{ba} - E S_{ba}) + c_b(H_{bb} - E) = 0 \end{array} \right\} \text{久期方程}$$

$$\text{简记为: } \sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

是一个关于 c_a, c_b 的二元一次方程组，要使 c_a, c_b 有非零解，必须使其系数行列式为零。

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

因为 \hat{H} 是厄米的， φ_a 和 φ_b 是实函数，则必有 $H_{ab} = H_{ba}, S_{ab} = S_{ba}$

$$S_{aa} = \int \varphi_a^* \varphi_a d\tau = 1$$

$$S_{ab} = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau \quad S_{ba} = S_{ab}^* = S_{ab}$$

$$H_{aa} = \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_a d\tau$$

$$H_{ab} = \int \varphi_a^* \hat{H} \varphi_b d\tau = \int \varphi_b \hat{H} \varphi_a^* d\tau \quad (\text{Hermit})$$

$$= H_{ba}^* = H_{ba} \quad (\text{real function})$$

展开行列式，得 $(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0$

$$\text{由 } H_{aa} - E = -(H_{ab} - ES_{ab}) \longrightarrow E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$H_{aa} - E = H_{ab} - ES_{ab} \longrightarrow E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

再将 E_1 和 E_2 分别代回到久期方程，可求组合系数 c

将 $H_{aa} - E = -(H_{ab} - ES_{ab})$ (即 E_1) 代回到久期方程

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - ES_{ab})c_b = 0 \\ (H_{ba} - ES_{ba})c_a + (H_{ab} - E)c_b = 0 \end{cases}$$

得到 $c_a = c_b$

这时 $\psi_1 = c_a\varphi_a + c_b\varphi_b = c_a(\varphi_a + \varphi_b)$

归一化:

$$\int \psi_1^2 d\tau = c_a^2 (\int \varphi_a^2 d\tau + 2 \int \varphi_a \varphi_b d\tau + \int \varphi_b^2 d\tau) = c_a^2 (2 + 2S_{ab}) \equiv 1$$

$$c_a = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S_{ab}}}$$

于是有

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S_{ab}}} (\varphi_a + \varphi_b)$$

同理对 E_2 :

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2 - 2S_{ab}}} (\varphi_a - \varphi_b)$$

(3) 积分 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的计算及意义

A. 重叠积分 S_{ab} (overlap integral)

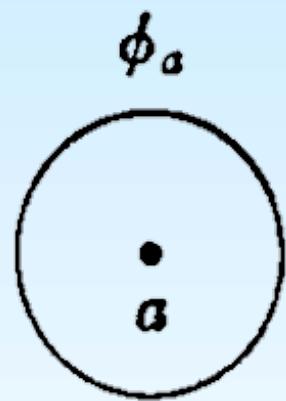
利用共焦椭球坐标可以得到:

$$S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau = (1 + R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}$$

显然,当 $R=0$ 时, $S_{ab}=S_{aa}=S_{bb}=1$ 。 $R=\infty$ 时 $S_{ab}=0$

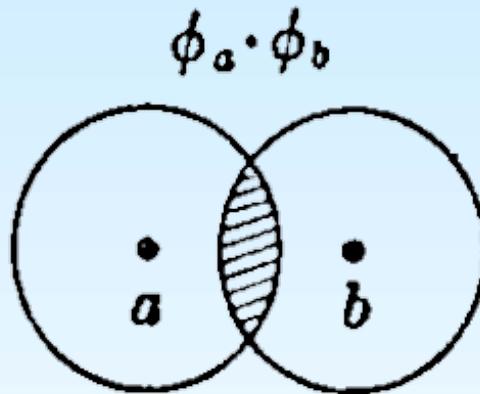
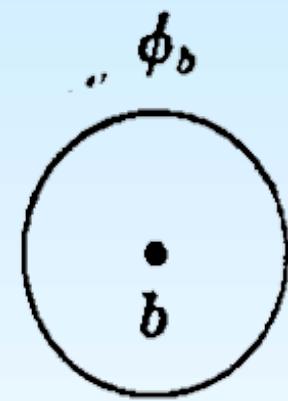
$$\frac{dS_{ab}}{dR} = -\frac{R}{3}(R+1)e^{-R} < 0 \quad \text{说明} S_{ab} \text{是单调递减函数}$$

所以, $0 \leq S_{ab} \leq 1$ 。 S_{ab} 的大小与两核的距离或 φ_a 与 φ_b 的重叠有关, 顾名思义称为**重叠积分**。



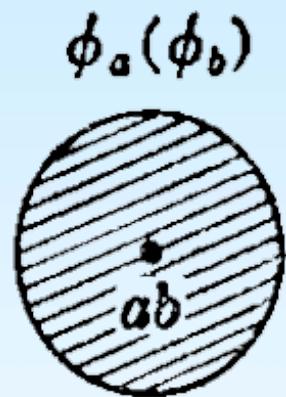
$R=\infty$

$S_{ab}=0$



$R=2$

$S_{ab}=0.586$



$R=0$

$S_{ab}=1$

B. 库仑积分 H_{aa} (coulomb integral)

$$\begin{aligned}
 H_{aa} &= \int \varphi_a \hat{H} \varphi_a d\tau = \int \varphi_a \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \varphi_a d\tau \\
 &= \int \varphi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) \varphi_a d\tau - \int \varphi_a \frac{1}{r_b} \varphi_a d\tau + \int \varphi_a \frac{1}{R} \varphi_a d\tau \\
 &= E_H + \frac{1}{R} - \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau = E_H + \left(\frac{1}{R} + 1 \right) e^{-2R} \\
 &= E_H + J \\
 &\simeq \alpha
 \end{aligned}$$

E_H 代表基态氢原子的能量

$$J \equiv \frac{1}{R} \boxed{- \int \frac{\varphi_a^2}{r_b} d\tau}$$

电子处在 ψ_a 轨道时与**b**核的库仑吸引能

即 H_{aa} 或 H_{bb} 相当于孤立原子轨道的能量 α (即未成键时原子轨道的能量)。因此 H_{aa} 或 H_{bb} 又称为 α 积分。

C. 交换积分 H_{ab} (exchange,integrat)

$$\begin{aligned}
 H_{ab} &= H_{ba} = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b d\tau \\
 &= \int \varphi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right] \varphi_b d\tau - \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b d\tau + \int \frac{1}{R} \varphi_a \varphi_b d\tau \\
 &= E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b d\tau \\
 &= E_H S_{ab} + \frac{1}{R} \left(1 + R + \frac{1}{3} R^2 \right) e^{-R} - (R+1) e^{-R} \\
 &= E_H S_{ab} + \left(\frac{1}{R} - \frac{2}{3} R \right) e^{-R} \\
 &= E_H S_{ab} + K \quad \simeq E_H S_{ab} \quad = \beta
 \end{aligned}$$

H_{ab} 又称共振积分或键积分或 β 积分。在核间距条件下， K 为负值， S_{ab} 为正值，这就使 H_{ab} 为负值。所以当两个原子接近时，体系的能量降低， H_{ab} 起重要作用。

(4) 结果讨论

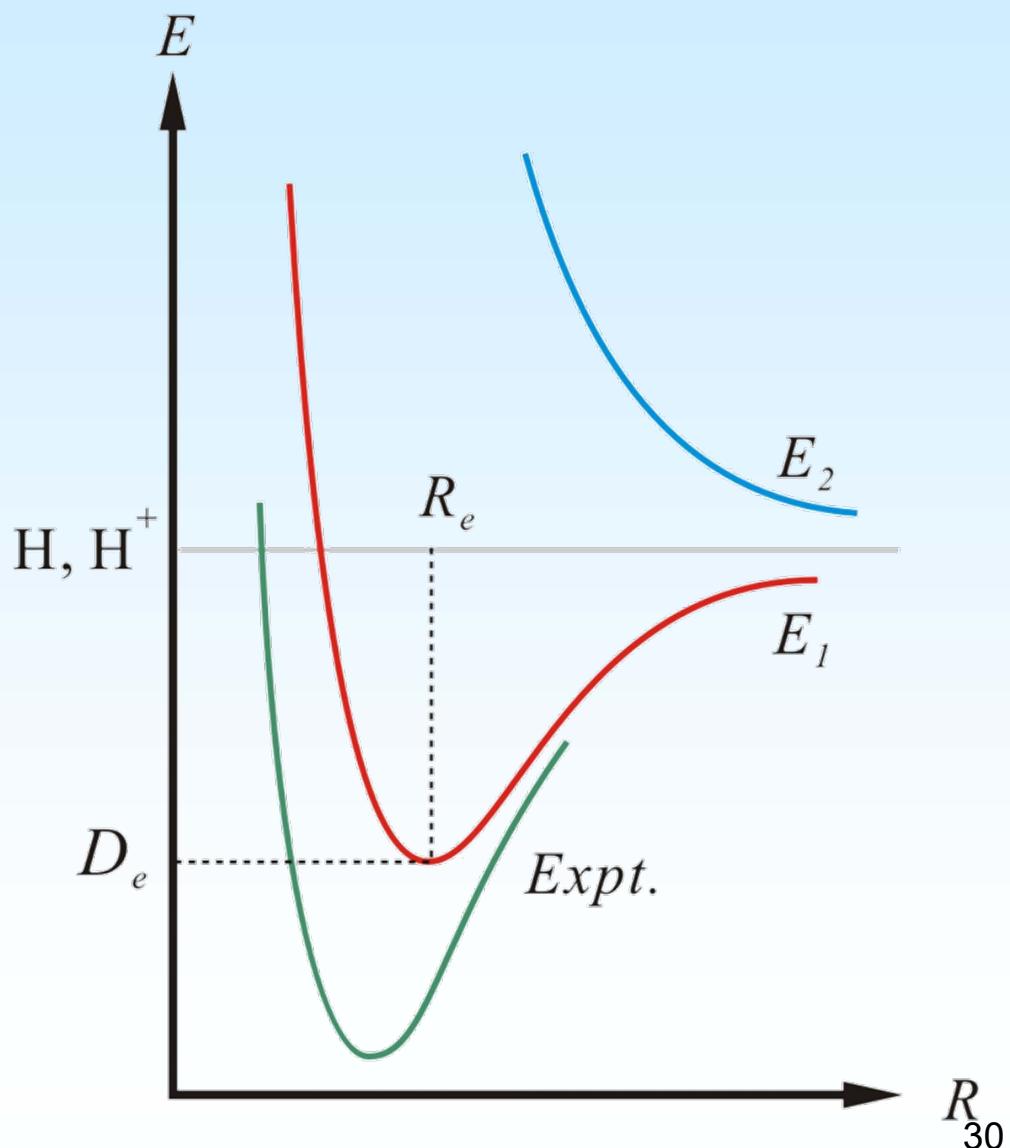
①能量曲线

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = f(R)$$

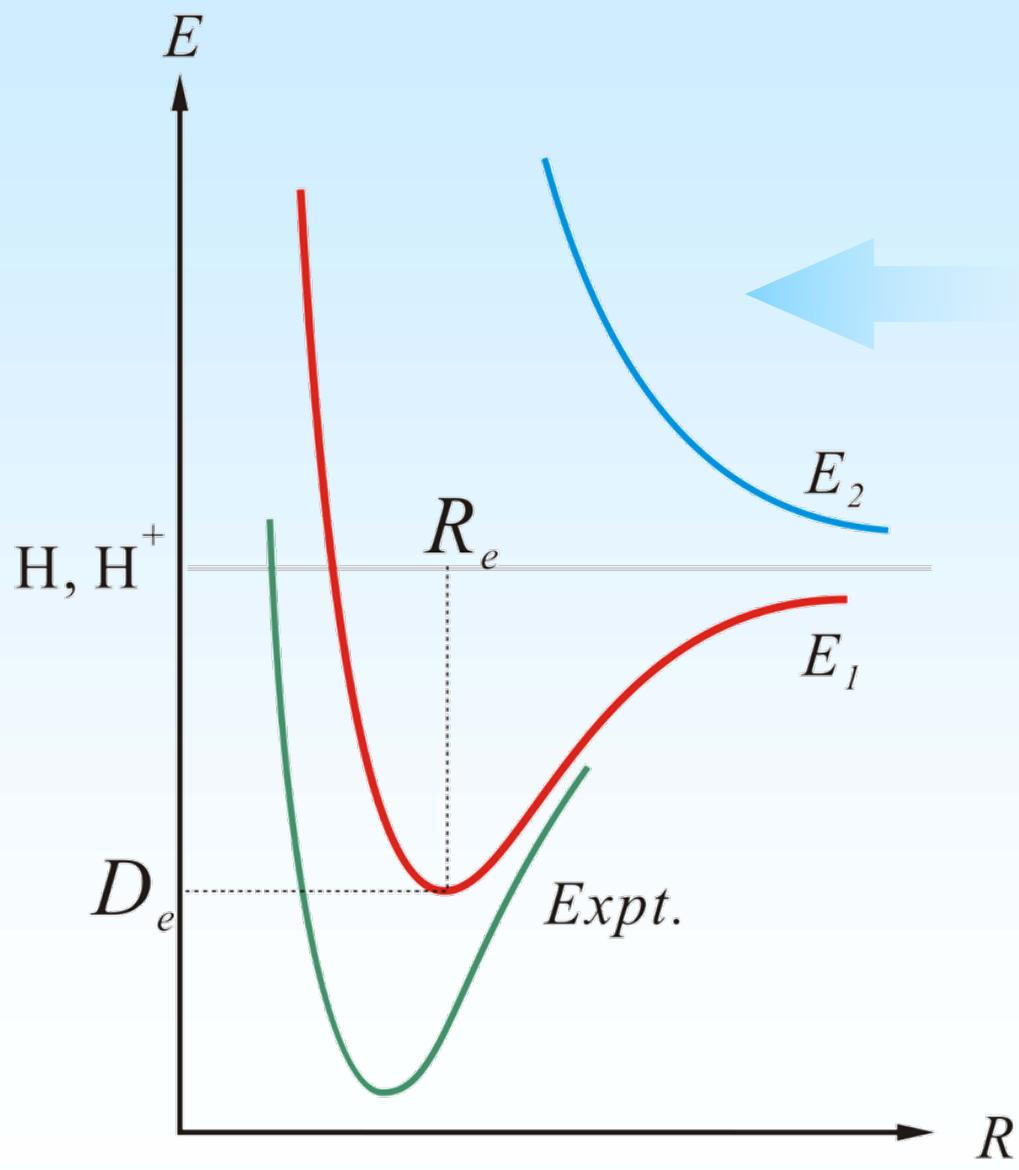
$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = g(R)$$

计算: $R_0=132\text{pm}$
 $D_e=170.8\text{kJ/mol}$

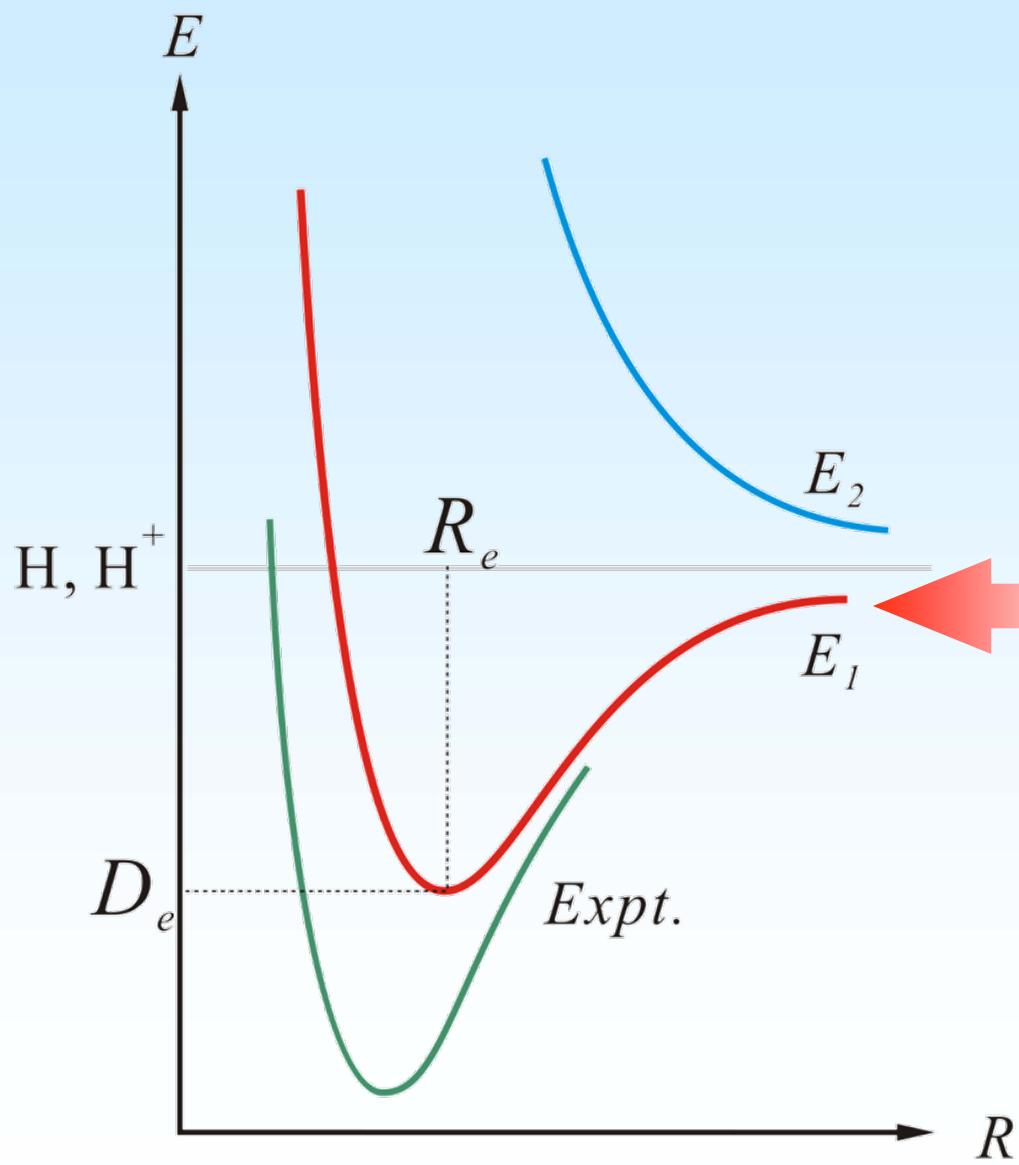
实验: $R_0=106\text{pm}$
 $D_e=269.5\text{kJ/mol}$



由于只选取了两个氢原子的基态— $1s$ 轨道的波函数作为尝试函数，因此得到的分子轨道不能定量地说明 H_2^+ 的成键，但随着尝试函数的改进(如加入两个氢原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道或更多、或考虑收缩效应和极化效应增加参数)，可以得到与Schrödinger方程精确求解接近乃至一致的结果。



电子若进入 E_2 对应的
的 Ψ_2 ，体系为趋向低
能量，会一直增大核间
距 R ，导致分子离解，
故称 Ψ_2 为反键分子轨
道。



电子若进入 E_1 对应的 Ψ_1 , 体系会在适当的核间距 (称平衡核间距 R_e) . 对应的能量为平衡离解能 D_e) 达到最低能量. 由于 Ψ_1 能够促进分子形成, 故称 Ψ_1 为成键分子轨道.

② H_2^+ 的波函数和共价键本质

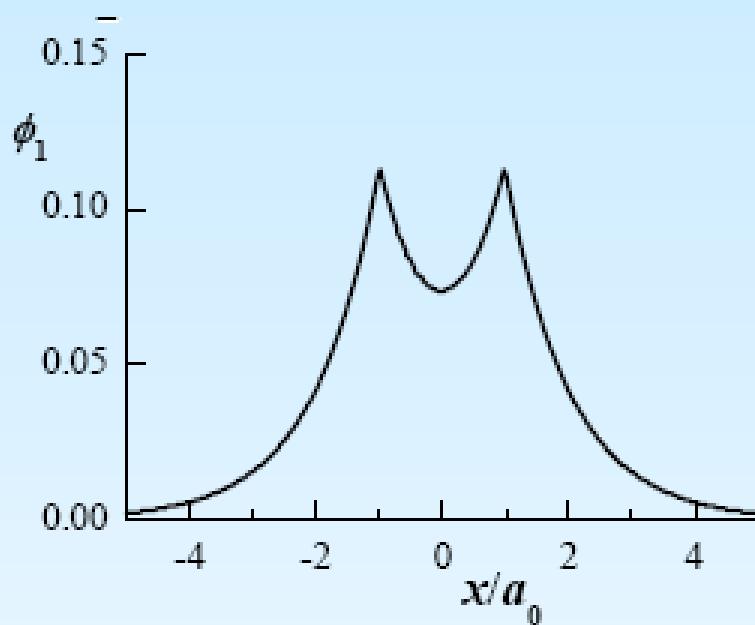
$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2+2S_{ab}}}(\varphi_a + \varphi_b) \quad (\text{全部区域为正})$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2-2S_{ab}}}(\varphi_a - \varphi_b) \quad (r_a = r_b \text{ 处为节面})$$

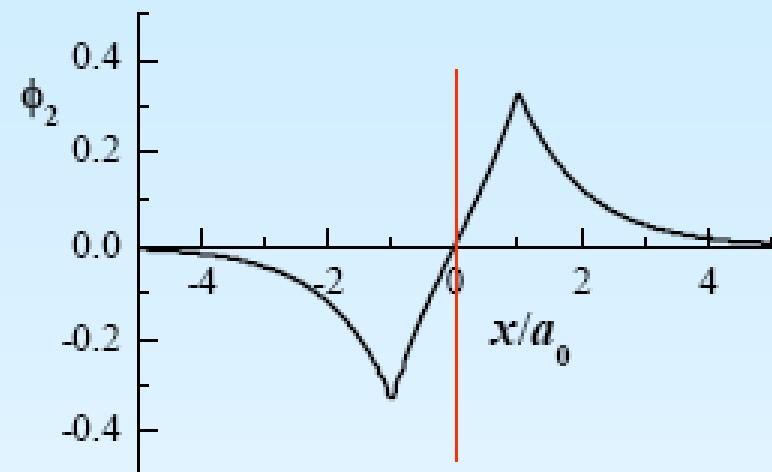
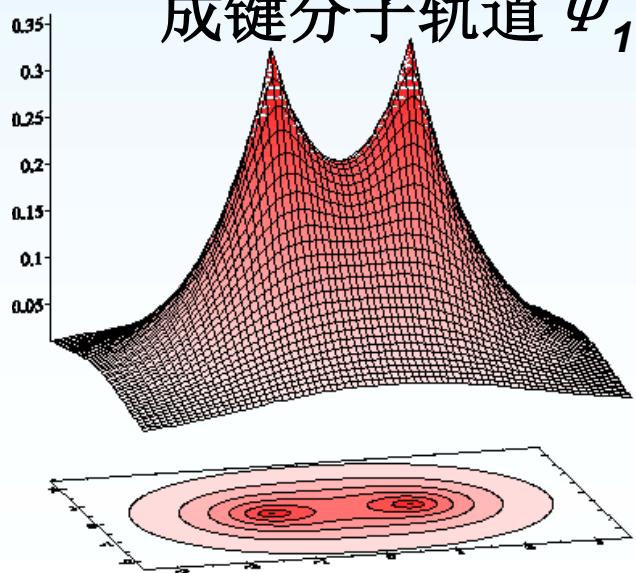
对成键分子轨道 ψ_1 及反键分子轨道 ψ_2 平方，即可得概率密度函数（电子云）

$$\psi_1^2 = \frac{1}{2+2S_{ab}}(\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a\varphi_b)$$

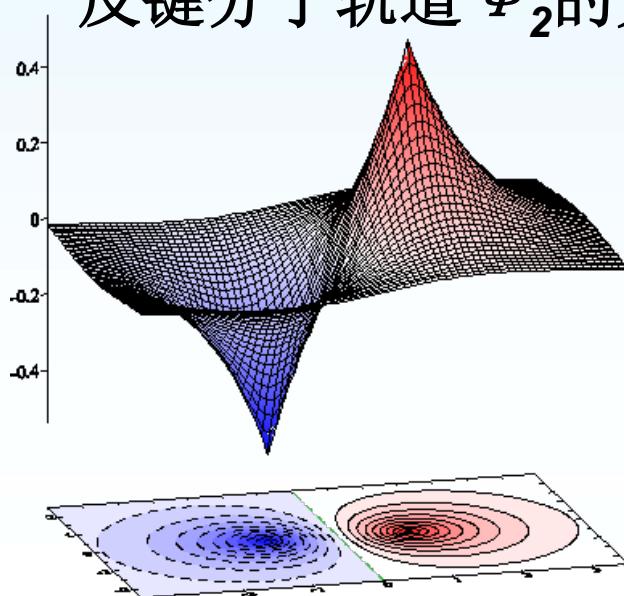
$$\psi_2^2 = \frac{1}{2-2S_{ab}}(\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a\varphi_b)$$

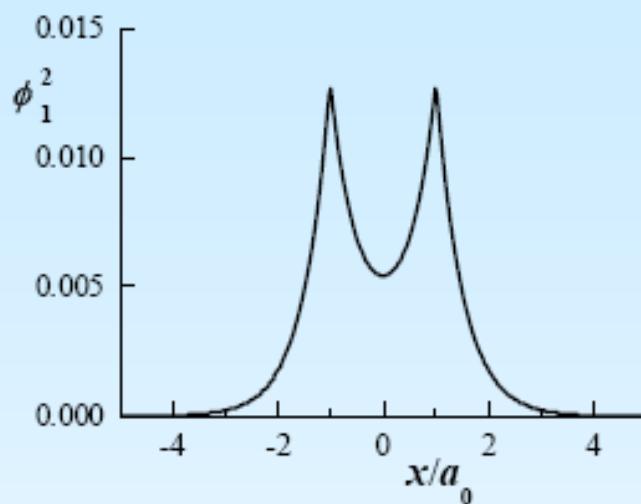


AB核间距为 $2a_0$ 时，
成键分子轨道 ψ_1 的大小

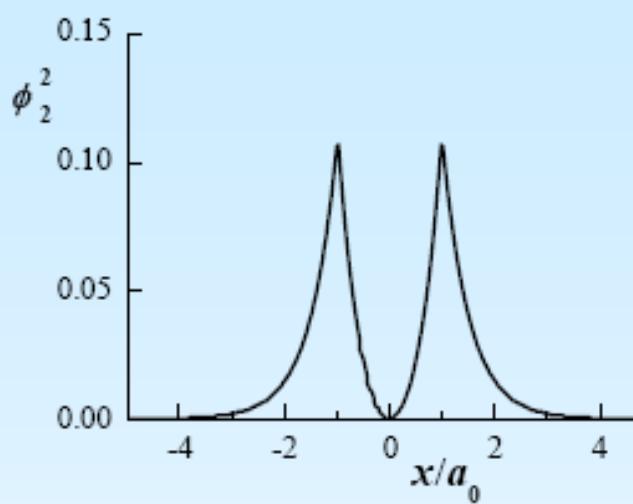


氢分子离子沿键轴方向
反键分子轨道 ψ_2 的大小

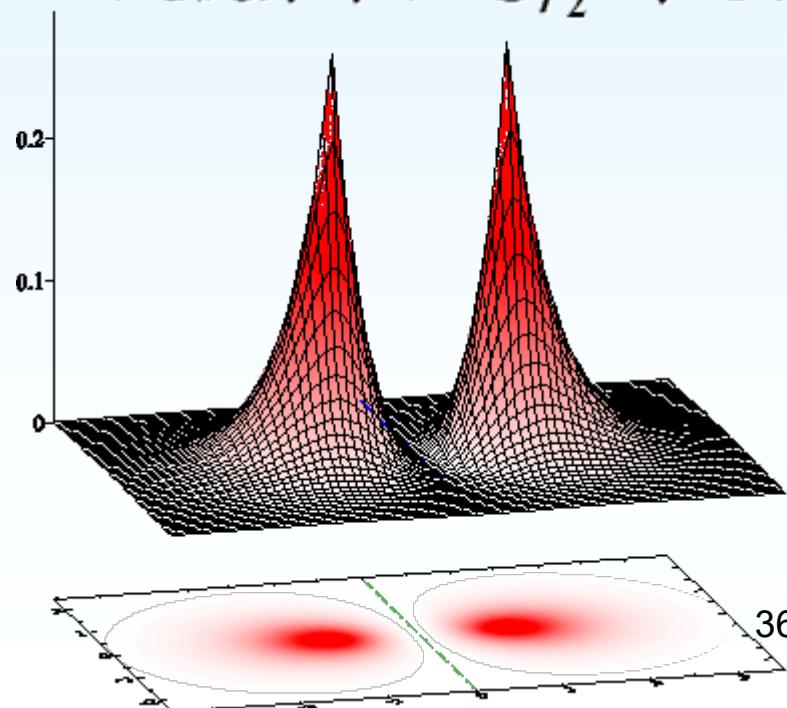
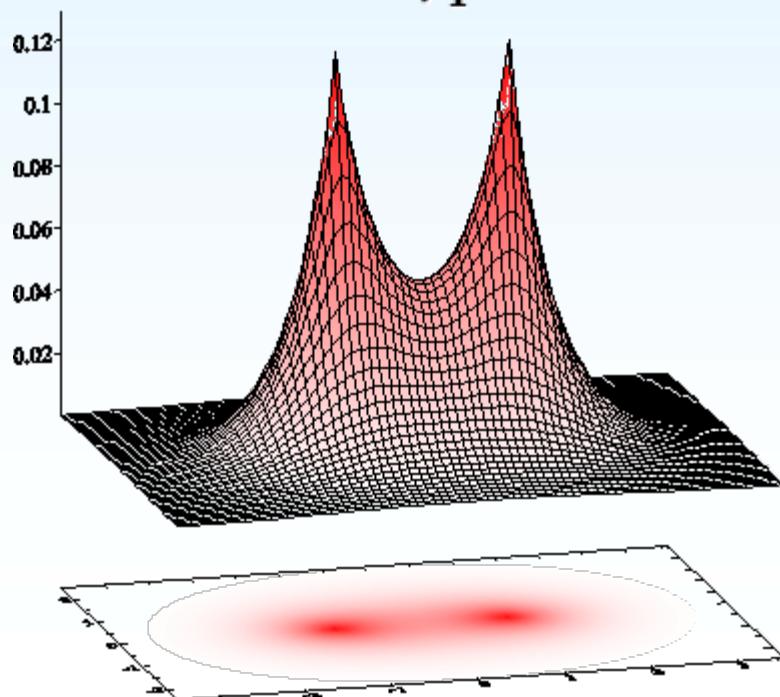




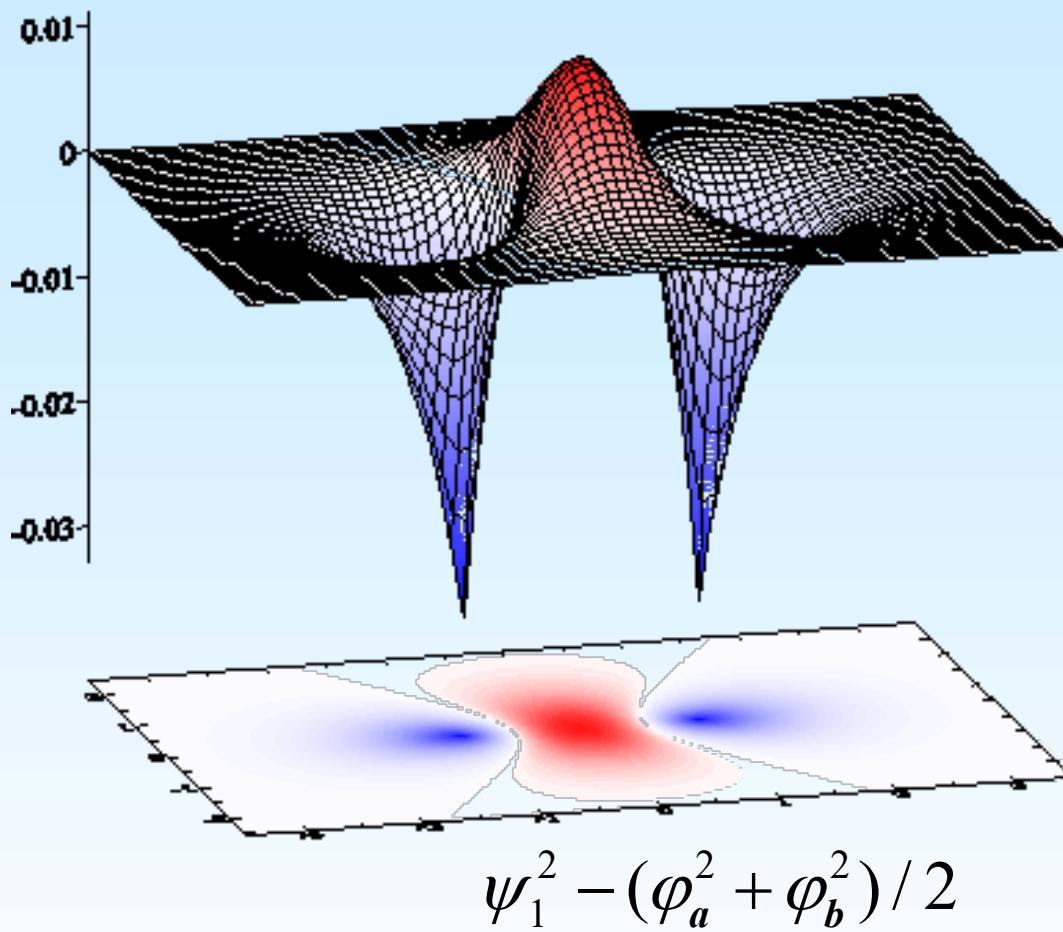
AB核间距为 $2a_0$ 时，
成键分子轨道 ϕ_1^2 的大小



氢分子离子沿键轴方向
反键分子轨道 ϕ_2^2 的大小

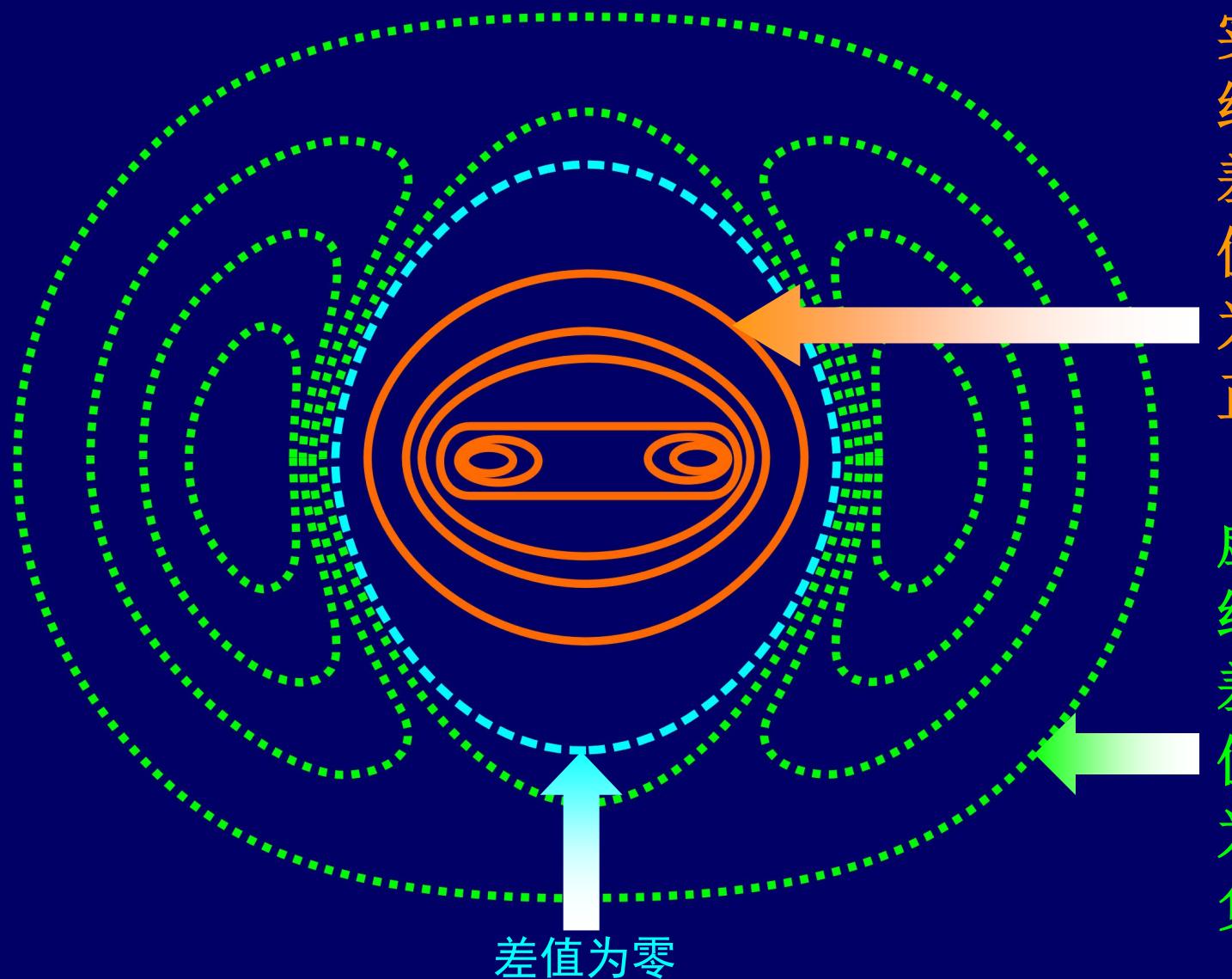


共价键的成因：电子进入成键轨道后在两核之间概率密度增大，把两核结合到一起，而电子同时受到两核吸引势能降低，有利于体系的稳定；若电子进入反键轨道则两核之间概率密度很小，键中点垂直于键轴的平面上概率密度为零，两核处于排斥态，无法结合成分子（这里只考虑了成键过程中势能的作用.更详细的分析表明还应考虑动能的作用，暂不考虑这种复杂分析）。



成键轨道上，电子在两核间出现几率多(比单独两个氢原子时)，电子与两核吸引增加，电子吸引着两核。电子屏蔽了两核之间的排斥力，使排斥位能减小，这就是原子间存在较强的相互作用的原因。

H_2^+ : 分子与原子电子云密度差图 (示意图, 故未标出差值)



★ 共价键本质

ψ_1 轨道的成键作用，实质上是将分子两端原子外侧的电子抽调到两个原子核之间，增加了核间区域的电子云。聚集在核间的电子云同时受到两个原子核的吸引，即核间的电子云把两个原子核结合在一起，这就是 H_2^+ 的成键本质。

3.3 分子轨道理论和双原子分子的结构

- 原子在形成分子时，所有电子都有贡献，分子中的电子不再从属于某个原子，而是在整个分子空间范围内运动。在分子中电子的空间运动状态可用相应的分子轨道波函数 ψ （称为分子轨道）来描述。

分子轨道和原子轨道的主要区别在于：

在原子中，电子的运动只受1个原子核的作用，原子轨道是单核系统；而在分子中，电子则在所有原子核势场作用下运动，分子轨道是多核系统。

原子轨道的名称用s、p、d...符号表示，而分子轨道的名称则相应地用 σ 、 π 、 δ ...符号表示。

- 分子轨道可以由分子中原子轨道波函数的线性组合（linear combination of atomic orbitals, LCAO）而得到。几个原子轨道可组合成几个分子轨道，其中有一半分子轨道分别由正负符号相同的两个原子轨道叠加而成，两核间电子的概率密度增大，其能量较原来的原子轨道能量低，有利于成键，称为成键分子轨道（bonding molecular orbital），如 σ 、 π 轨道；另一半分子轨道分别由正负符号不同的两个原子轨道叠加而成，两核间电子的概率密度很小，其能量较原来的原子轨道能量高，不利于成键，称为反键分子轨道（antibonding molecular orbital），如 σ^* 、 π^* 轨道。
- 为了有效地组合成分子轨道，要求成键的各原子轨道必须符合三条原则，即成键三原则

分子轨道理论采用的基本近似

- {
 - Born-Oppenheimer近似**
 - 非相对论近似**
 - 单电子近似**
- LCAO近似 (Linear combination of atomic orbitals)**

3.3.1 简单分子轨道理论

(1) 单电子近似

单电子近似：将分子中每一个电子的运动，看作是在各原子核和其余电子的平均势场中运动，这是分子轨道理论的出发点。

对 m 个核和 n 个电子组成的分子体系，体系总的波函数为 $\psi = \psi(1, 2, \dots, n)$ 。在 B-O 近似并采用原子单位后，体系的 Hamilton 算符为：

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_a^m \sum_i^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i<} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a<} \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

与讨论多电子原子结构的方法一样，仍采用单电子近似（轨道近似）将体系总的 Hamilton 算符及波函数拆分成单电子的 Hamilton 算符及单电子波函数。分子中单电子的 Schrödinger 方程为：

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_i} + V_{ei} + V_{pi} \right] \psi_j(i) = E_j(i) \psi_j(i)$$

$\psi_j(i)$ 就称为分子轨道（分子中单电子波函数）， $E_j(i)$ 称为分子轨道能量。

分子的波函数为各个单电子波函数的乘积；分子的总能量为各个电子所处分子轨道的分子轨道能之和。

(2) LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals)

分子轨道可以由组成分子的各原子的原子轨道的线性组合得到，这种方法称**原子轨道线性组合为分子轨道法(LCAO-MO)**

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \cdots + c_n \phi_n$$

n个原子轨道的参与组合，组成n个分子轨道。一般地，n为偶数时，其中 $\frac{n}{2}$ 个为成键轨道， $\frac{n}{2}$ 为反键轨道（也可能出现非键轨道）；n为奇数时，肯定会出现非键轨道。

- 轨道数目守恒—参与成键的原子轨道数目与形成的分子轨道数目守恒。

(3) 分子轨道中电子排布符合：

- 能量最低原理
- 保里原理—每个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子
- 洪特规则—电子尽量自旋相同分占各个轨道

(4) 成键原则

并不是所有原子轨道都可以有效地组成分子轨道，只有组分子轨道的原子轨道符合

- 能量相近
- 最大重叠
- 对称性匹配

才能有效地形成分子轨道—**成键三原则。**

成键三原则的理论基础

成键三原则中对称性条件是首要条件，它决定原子轨道能否组合成键，而能量相近与最大重叠条件只影响组合效率。下面以异核双原子分子为例来进一步说明成键三原则的理论基础。

设 φ_a 为 a 原子的轨道， φ_b 为 b 原子的轨道

取 $\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b$ (设 $E_a < E_b$ 即 $\alpha_a < \alpha_b$)

久期方程：

$$\begin{cases} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0 \end{cases}$$

令 $H_{aa} = \alpha_a$, $H_{bb} = \alpha_b$, $H_{ab} = H_{ba} = \beta$

设 $S_{ab} = S_{ba} \approx 0$

$$\begin{cases} (\alpha_a - E)c_a + \beta c_b = 0 \\ \beta c_a + (\alpha_b - E)c_b = 0 \end{cases}$$

要使上式有非零解，则系数行列式（久期行列式）必须为零：

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - E & \beta \\ \beta & \alpha_b - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{或} \quad (\alpha_a - E)(\alpha_b - E) - \beta^2 = 0$$

整理得 $E^2 - (\alpha_a + \alpha_b)E + (\alpha_a \alpha_b - \beta^2) = 0$

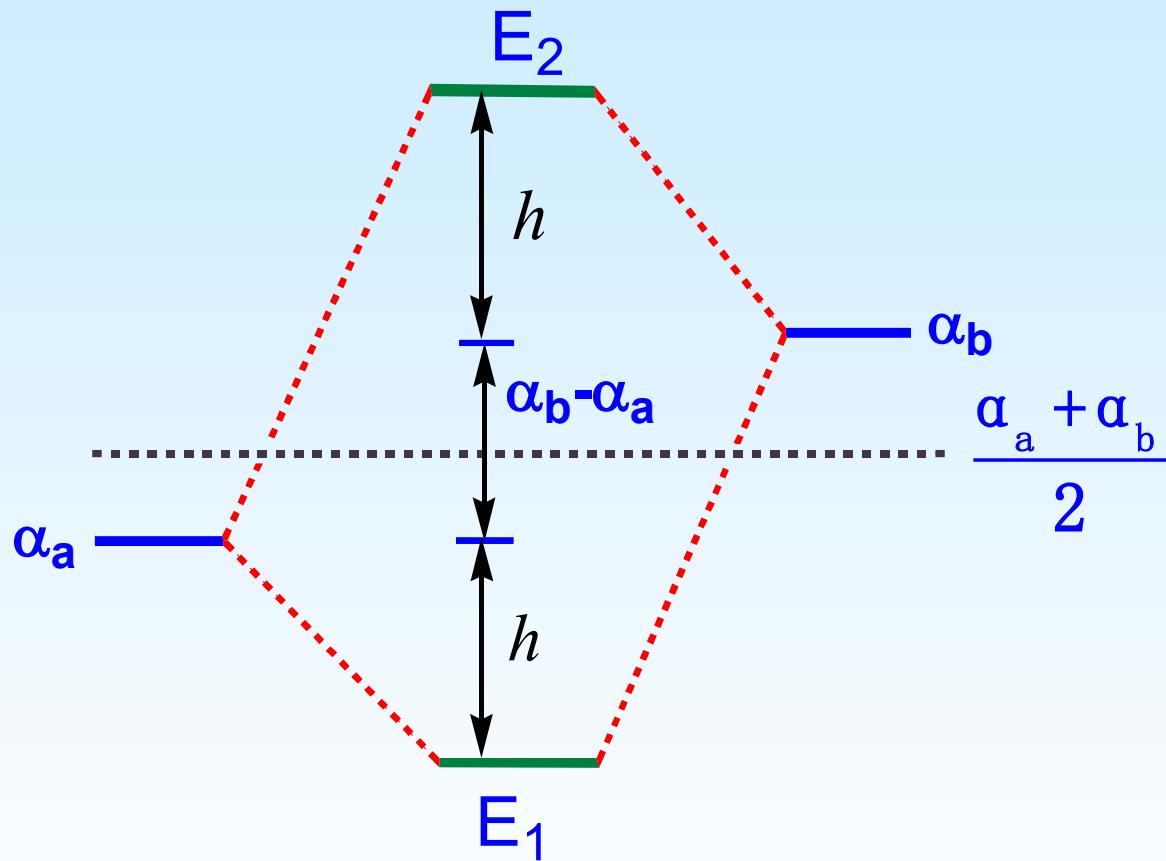
解之得 $E_{2,1} = \frac{1}{2} \left[(\alpha_a + \alpha_b) \pm \sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2} \right]$

$$\begin{cases} E_1 = \alpha_a - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_b - \alpha_a) \right] = \alpha_a - h \\ E_2 = \alpha_b + \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_b - \alpha_a) \right] = \alpha_b + h \end{cases}$$

其中 $h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_b - \alpha_a) \right] > 0$

故有能量关系: $E_1 < \alpha_a < \alpha_b < E_2$

显然, 成键的效率的高低, 取决于 h 的大小



成键和反键轨道能量图

(1) 能量相近原则

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_b - \alpha_a) \right] > 0$$

在 β 一定的情况下, h 的大小取决于 $\alpha_b - \alpha_a$, 且 h 随

$\alpha_b - \alpha_a$ 差为单调减函数, 因为有:

$$\frac{\partial h}{\partial(\alpha_b - \alpha_a)} = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_b - \alpha_a}{\sqrt{(\alpha_b - \alpha_a)^2 + 4\beta^2}} - 1 \right] < 0$$

所以有 $\alpha_b - \alpha_a$ 越小, h 越大

—能量相近条件

当两个原子轨道能量相差很大时, $\alpha_b \gg \alpha_a$ 即 $\alpha_b - \alpha_a \gg 2|\beta|$

则有 $h \approx 0$ 即 $E_1 = \alpha_a$ $E_2 = \alpha_b$

线性组合得到的两个分子轨道的能量分别近似等于两个原子的能量, **键合基本无效**



成键分子轨道中，主要含低能原子轨道成分，而反键分子轨道中，主要含高能级的原子轨道成分。反映在的 c_a 与 c_b 相对大小上。

因为 $\int \psi_1^2 d\tau = c_{1a}^2 + 2c_{1a}c_{1b}S_{ab} + c_{1b}^2 \approx c_{1a}^2 + c_{1b}^2 = 1$

$$\int \psi_2^2 d\tau = c_{2a}^2 - 2c_{2a}c_{2b}S_{ab} + c_{2b}^2 \approx c_{2a}^2 + c_{2b}^2 = 1$$

这里的“1”代表电子在空间出现的几率，所以系数的平方也应有几率的含义，可以看作是分子轨道中某个原子轨道对此分子轨道贡献的相对大小。在成键分子轨道中， $|C_{1a}|^2 > |C_{1b}|^2$, $|C_a| > |C_b|$; 在反键分子轨道中， $|C_{2a}|^2 < |C_{2b}|^2$, $|C_{2a}| < |C_{2b}|$

(2) 最大重叠原则

在 α_a 与 α_b 给定情况下， h 的大小取决于 β ；又因

$$\beta = H_{ab} = \int \phi_a^* \hat{H} \phi_b d\tau \approx \alpha_b S_{ab}$$

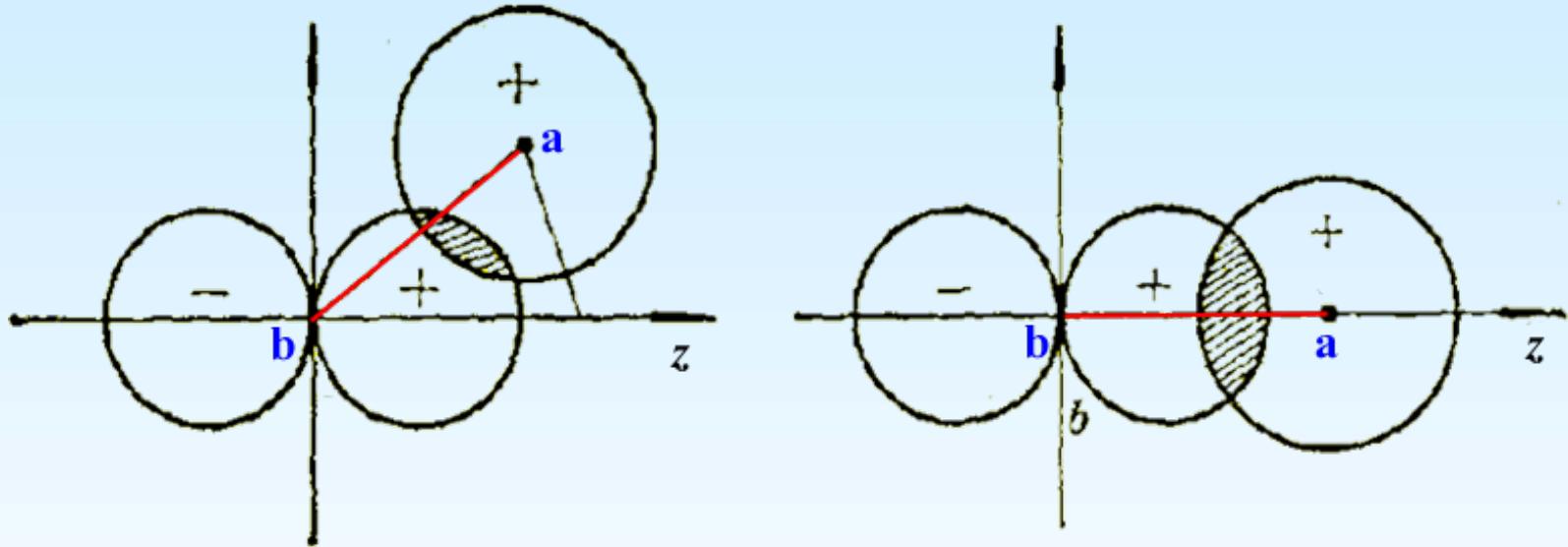
即 β 取决于 S_{ab} 。因此，只有大的 S_{ab} 才会有大的 h 。

S_{AB} 与原子轨道间的重叠程度有关。

重叠程度与核间距和接近方向有关。

满足轨道最大重叠，必须具备两个条件

- (1) 要有适当的核间距 R;
- (2) 两个原子要按合理的方向接近



原子轨道重叠方向

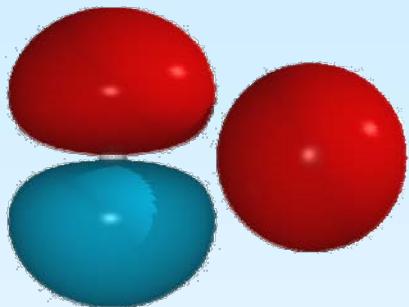
(3) 对称性匹配原则

对称性匹配是指两个原子轨道组成分子轨道时，两原子轨道必须具有相同的对称类型。

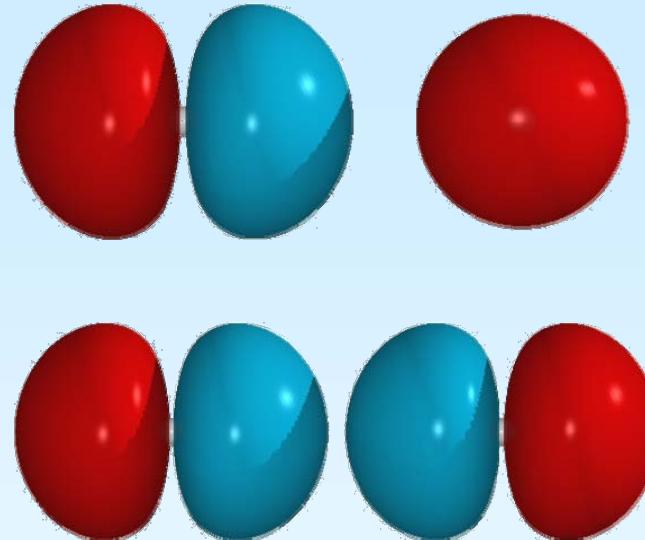
对称性判据：用包含键轴的对称面 σ 进行分类。

对称 symmetry, 记为 S;

反对称 antisymmetry, 记为 A。

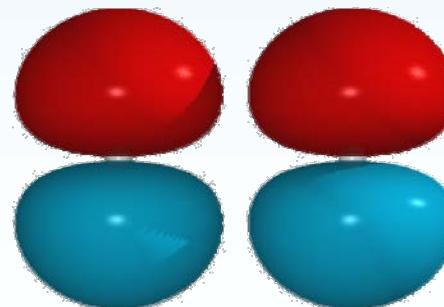
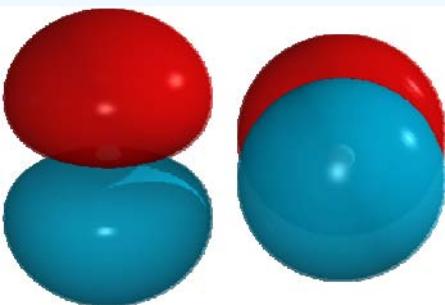


对称性不匹配

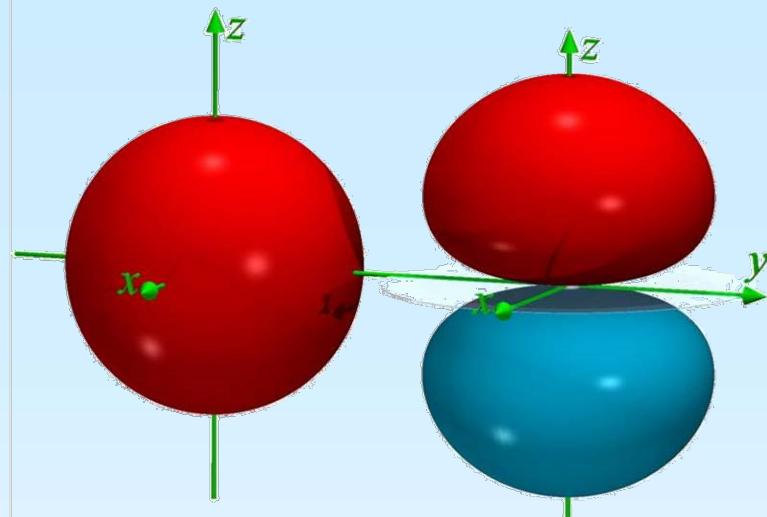


具有相同的
圆柱对称性

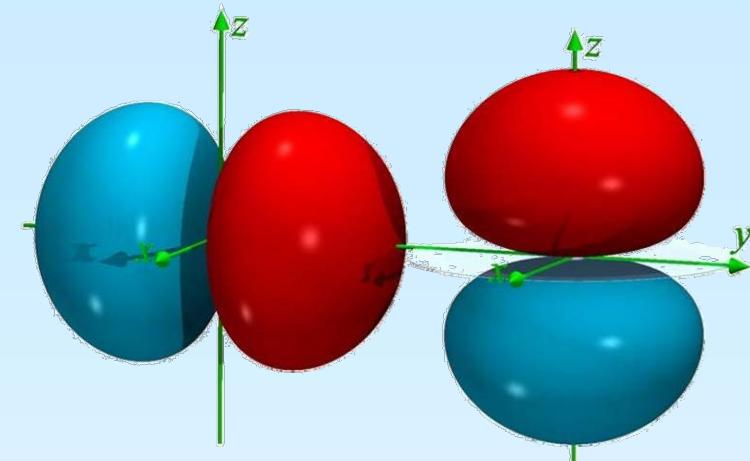
对称性匹配



具有相同的节面(过键轴)

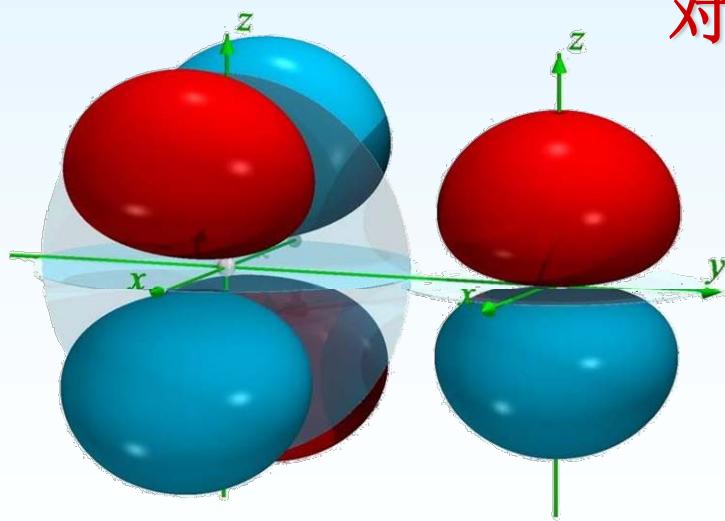


键轴y方向, s 节面0, p_z 节面1

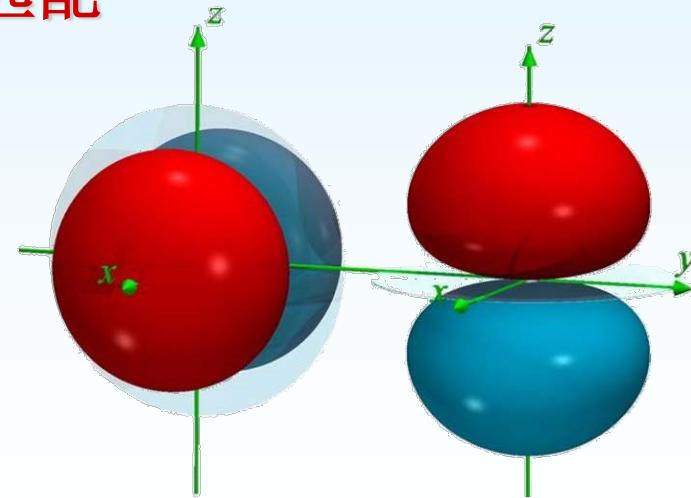


键轴y方向, p_y 节面0, p_z 节面1

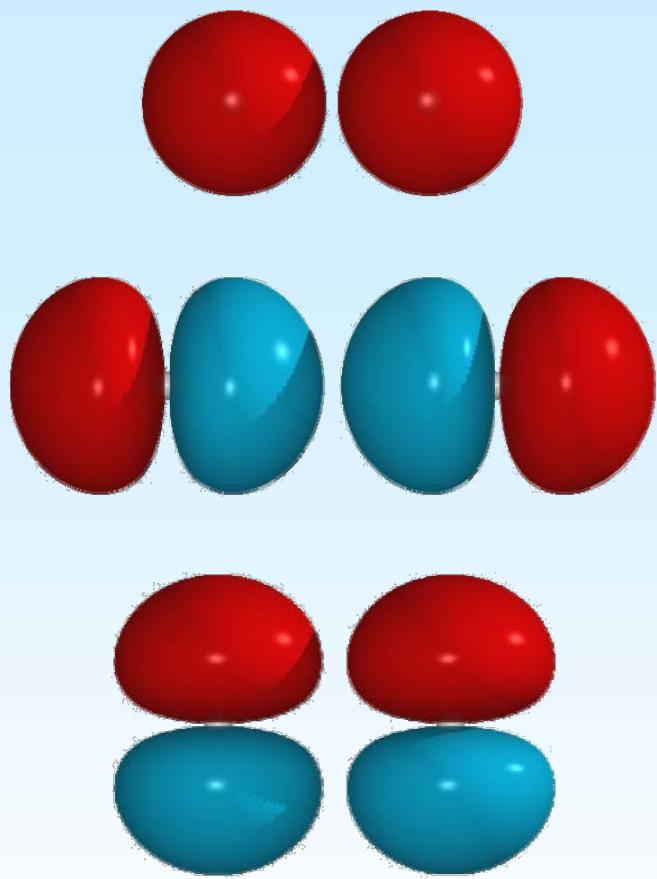
对称性不匹配



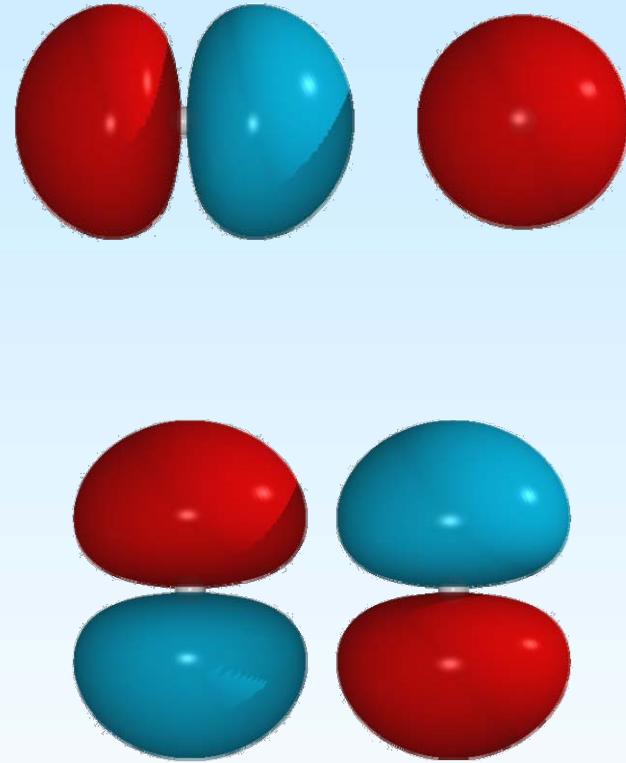
键轴y方向
 d_{xz} 节面2, p_z 节面1



键轴y方向,
 p_x 节面与 p_z 节面垂直⁵⁸



位相相同
成键分子轨道



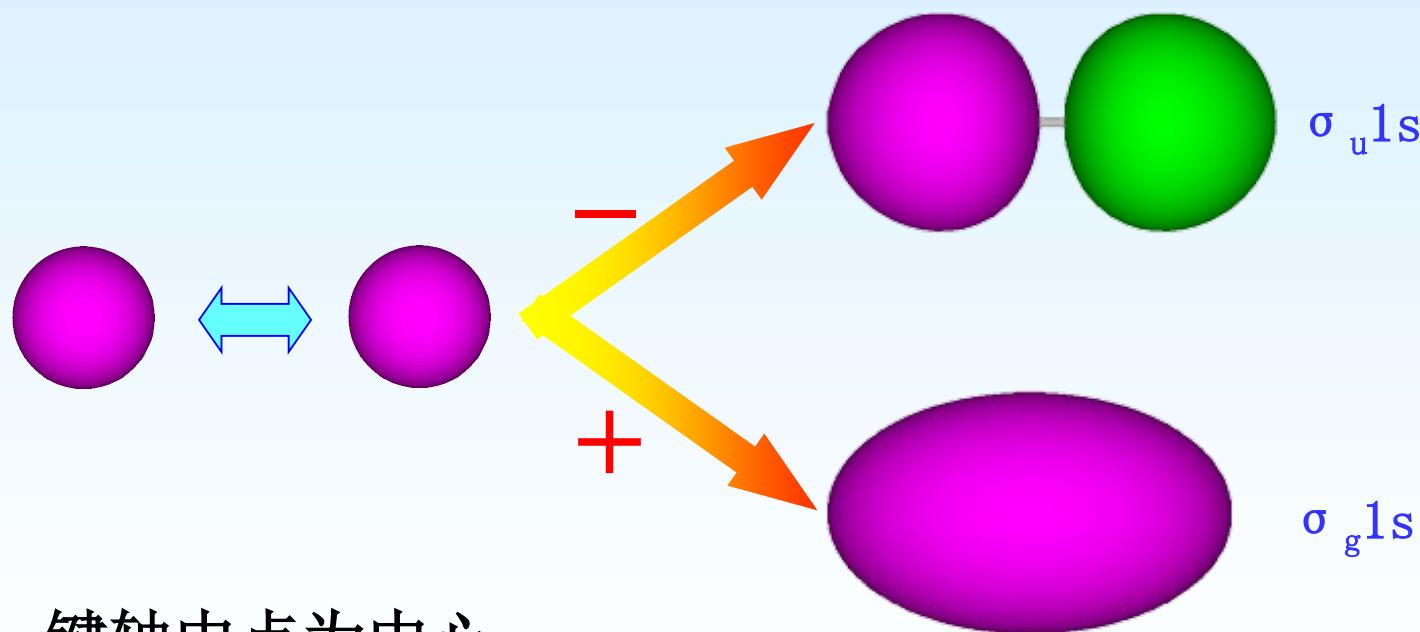
位相相反
反键分子轨道

对称性匹配的原子轨道

3.3.2 分子轨道的分类和分布特点

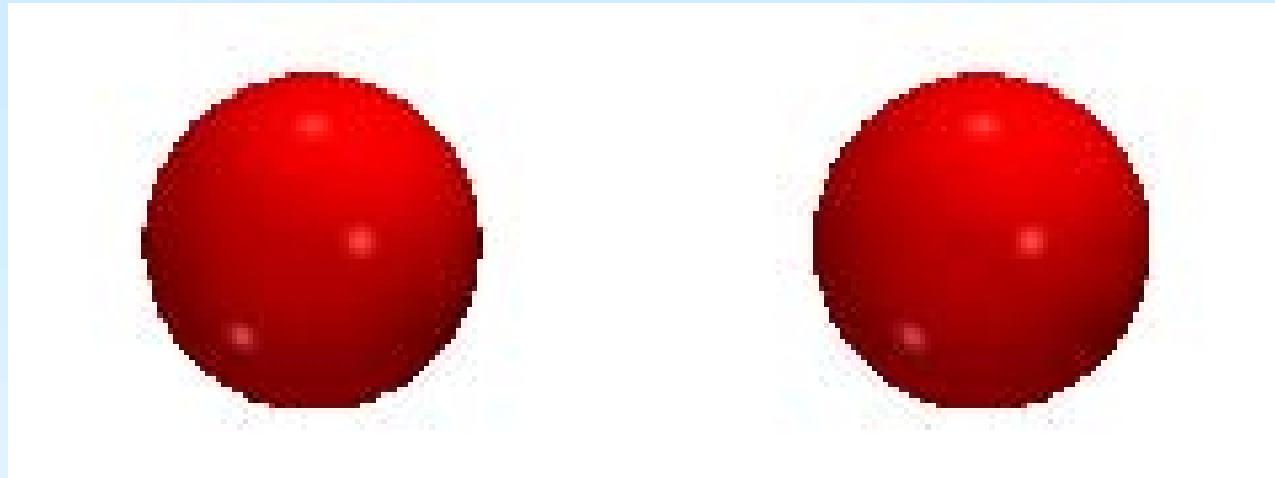
1. 分子轨道图形及类型、命名

σ 轨道(σ 键): 沿键轴是圆柱形对称为 σ

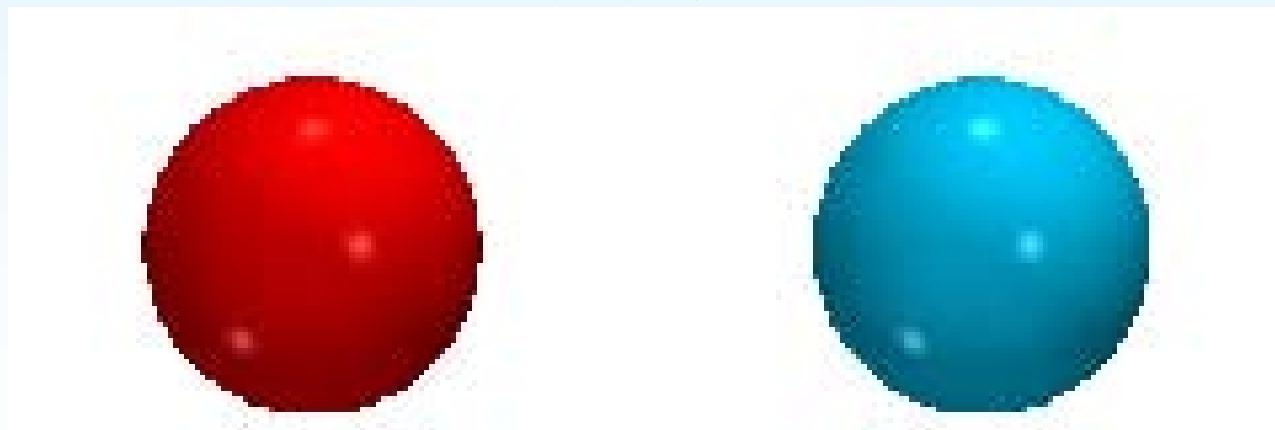


g—对称

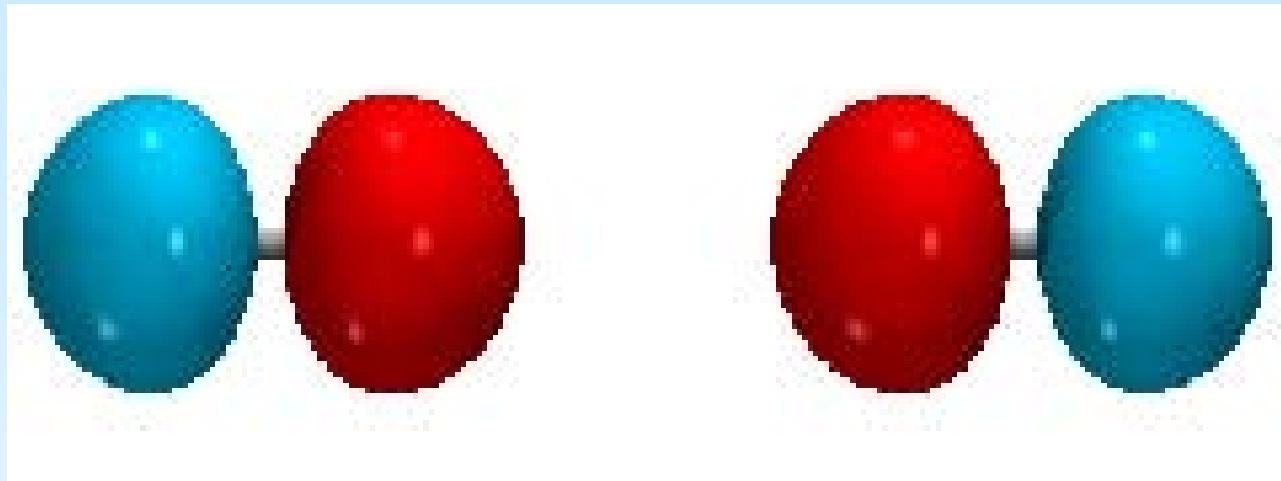
u—反对称



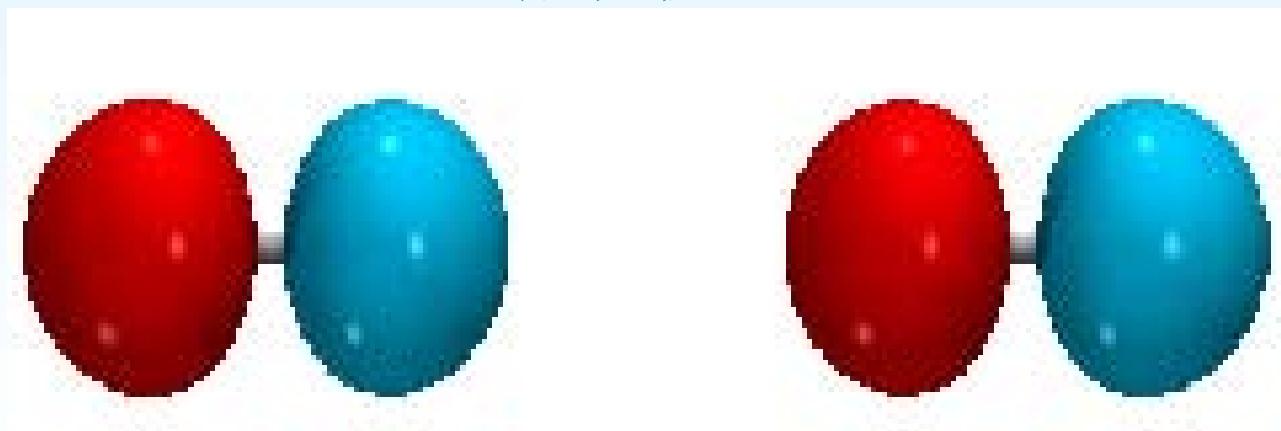
成键轨道



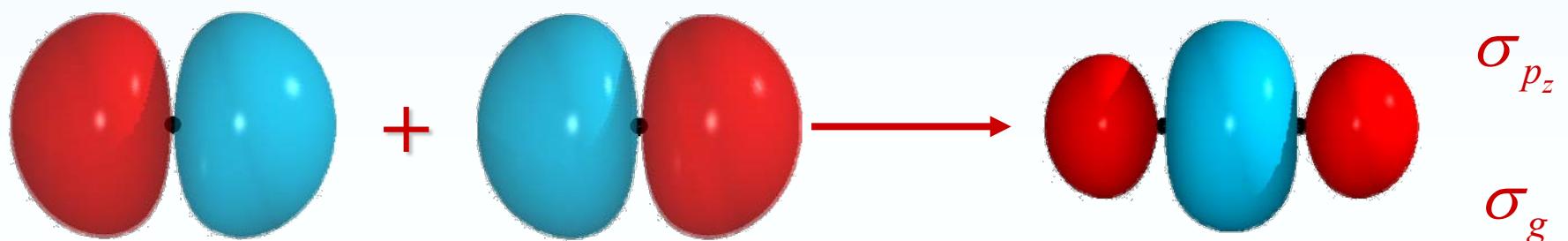
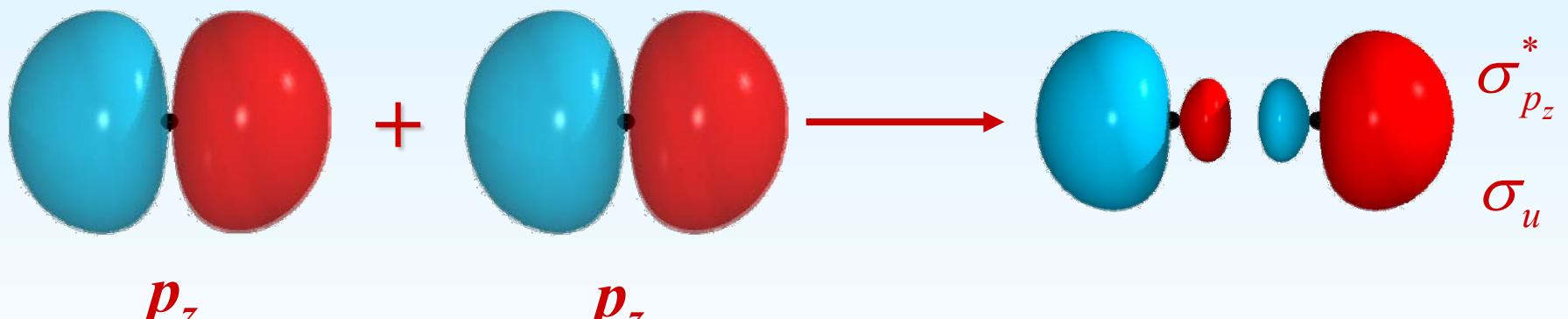
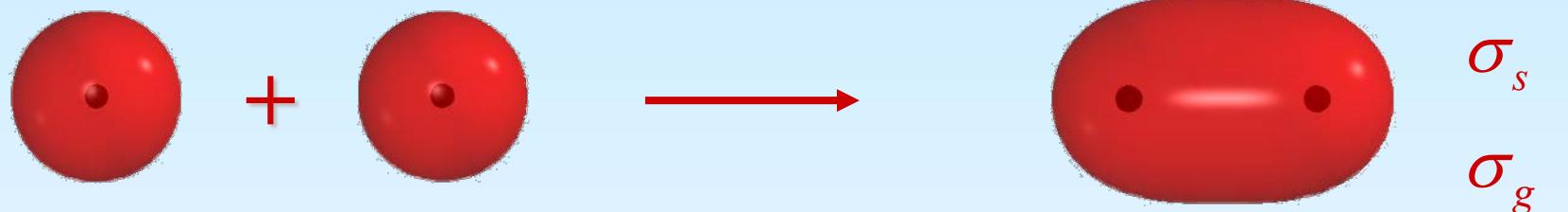
反键轨道

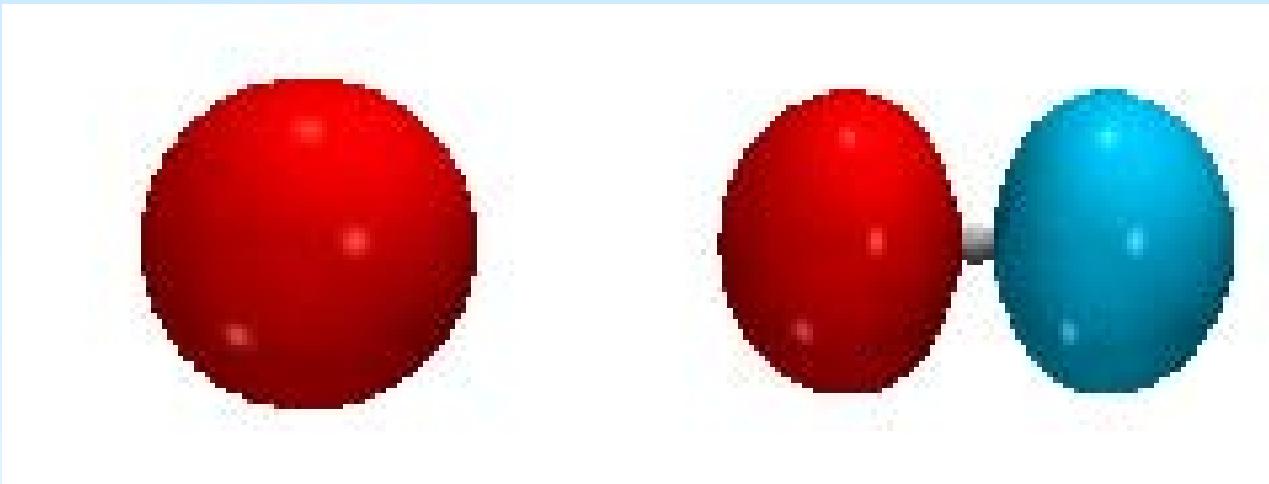


成键轨道

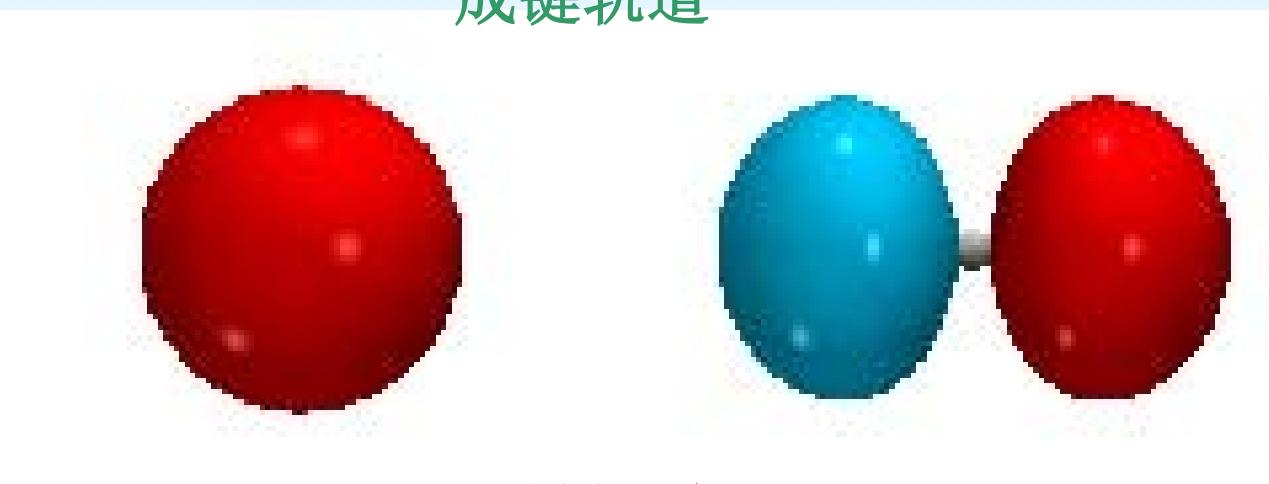


反键轨道

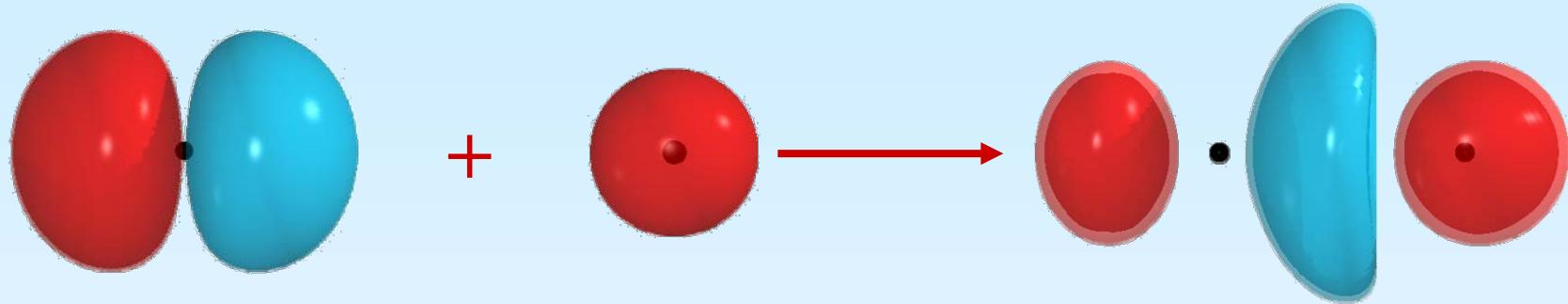




成键轨道

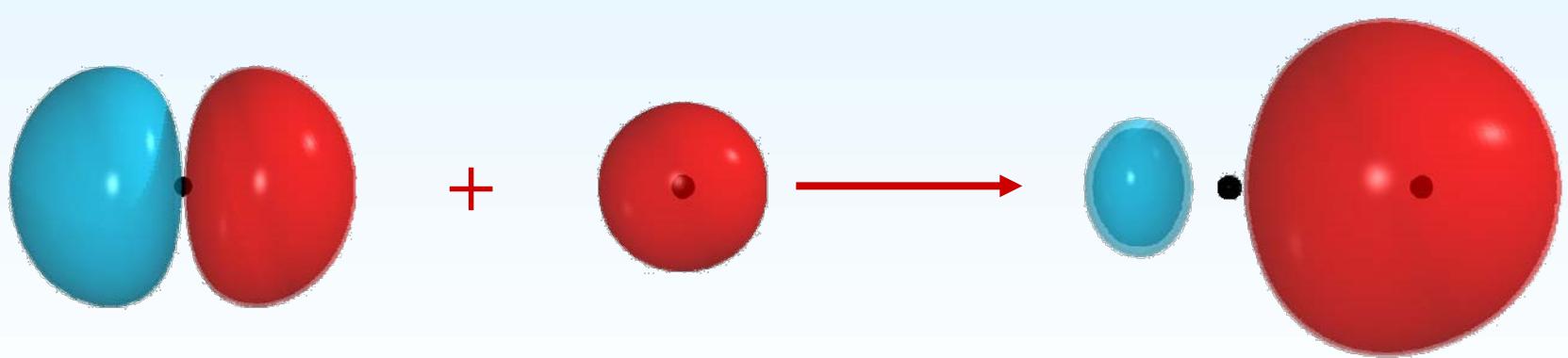


反键轨道

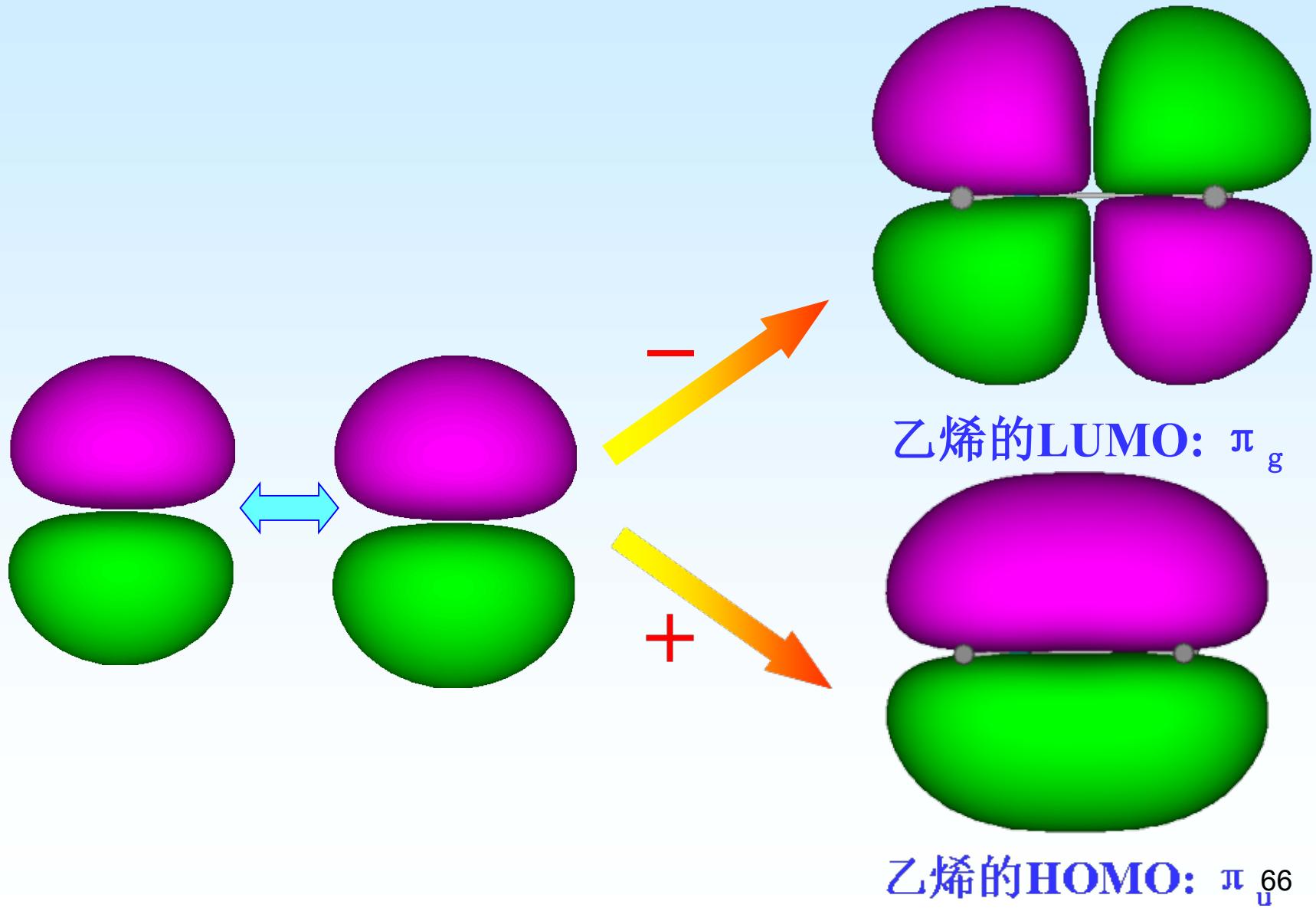


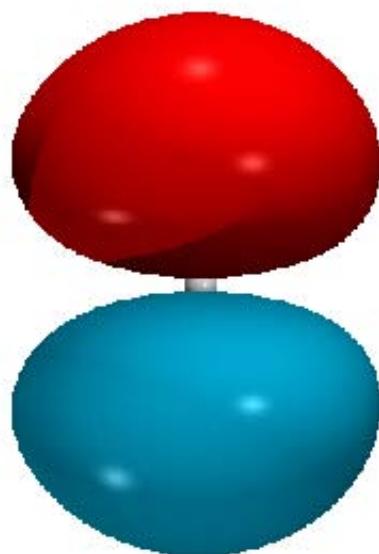
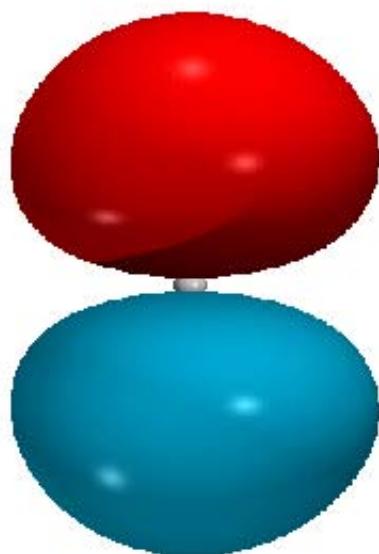
p_z

s

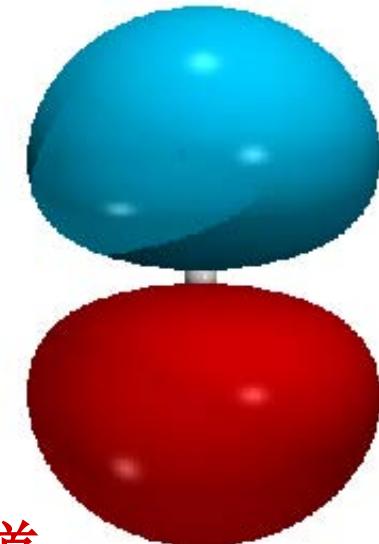
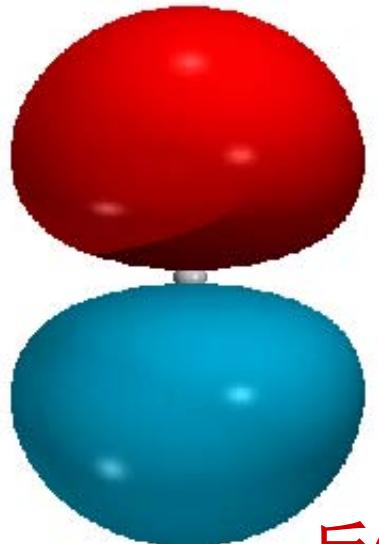


π 轨道及 π 键：过键轴有一节面

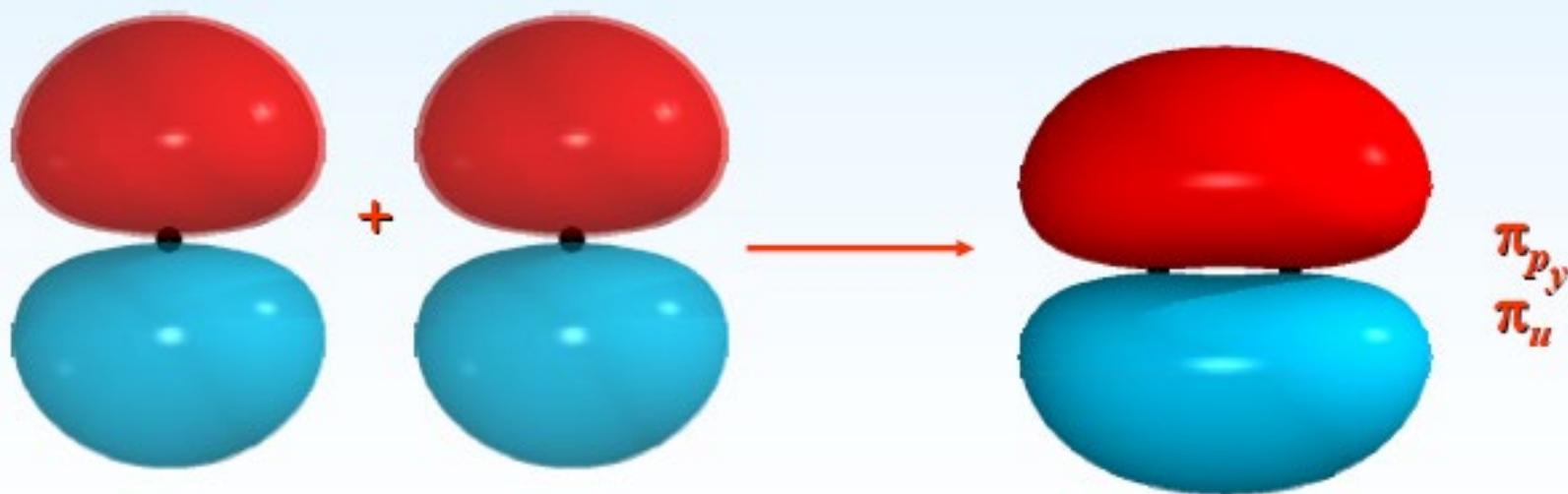
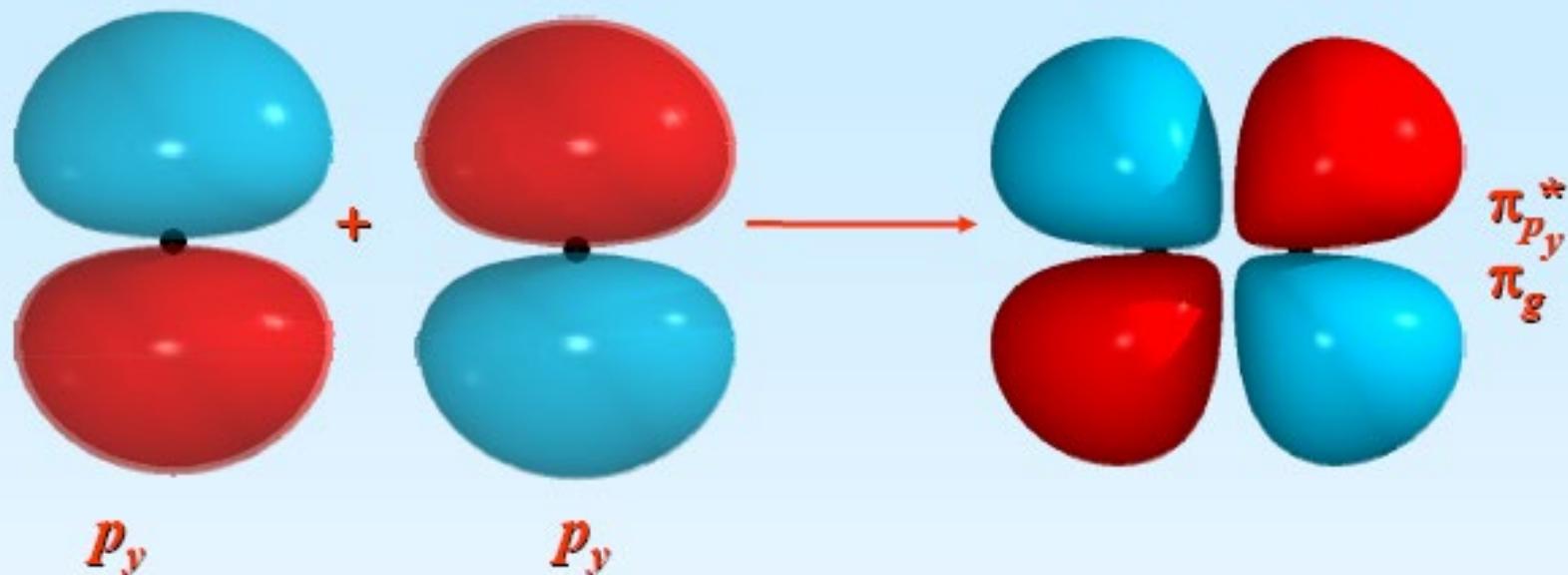


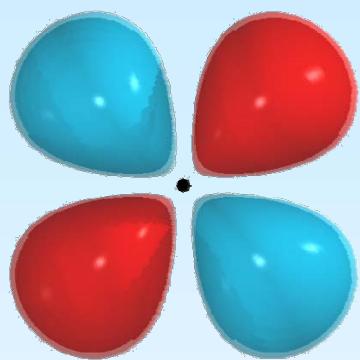


成键轨道



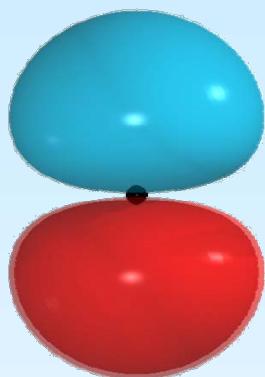
反键轨道



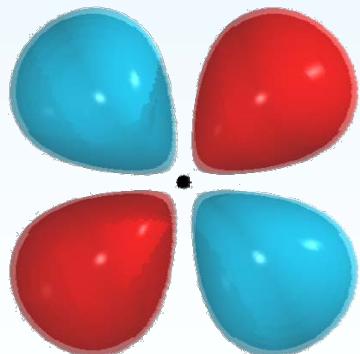
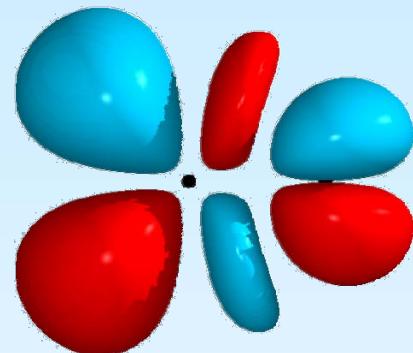


d_{yz}

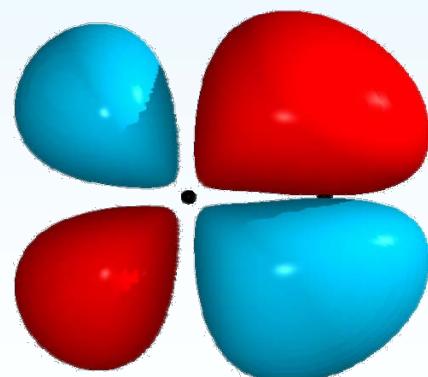
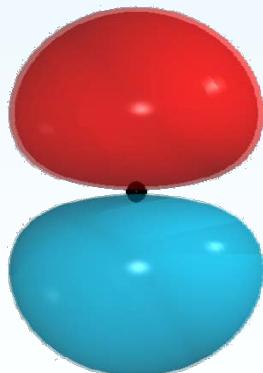
+



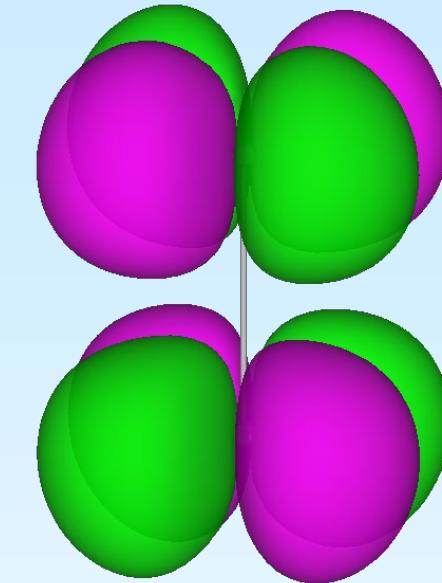
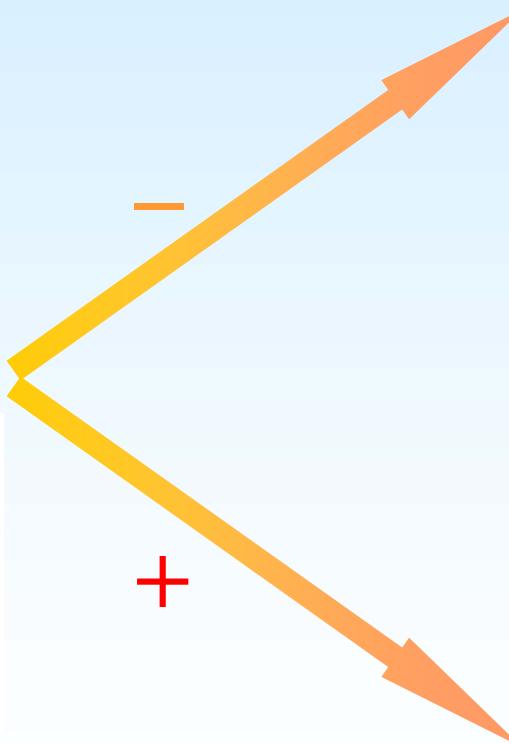
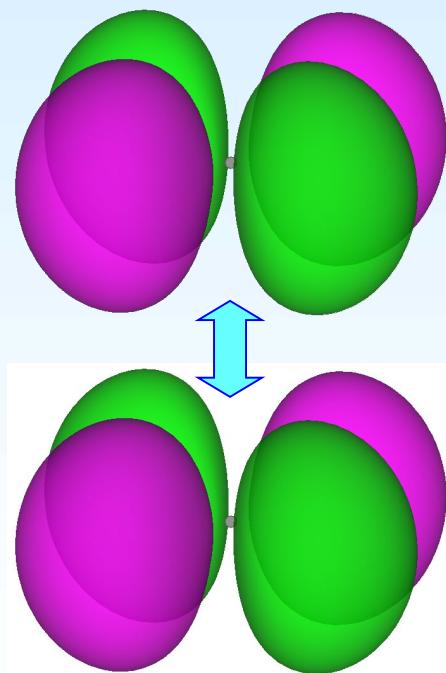
p_y



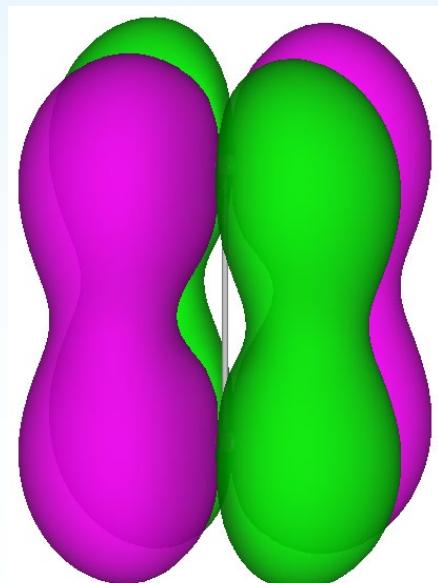
+



δ 轨道: 过键轴有两节面



$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 中的 δ^* 轨道



$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ 中的 δ 轨道

2. 分子磁性及键级

分子磁性：

若分子中电子均已自旋反平行成对，为**反磁性分子**；

若分子中有不成对电子，则为**顺磁性分子**。

一般情况下，分子中电子的轨道磁矩为零（称为轨道“冻结”）。总磁矩完全来源于自旋磁矩。当分子中有 n 个自旋平行的不成对电子时，自旋磁矩为：

$$\begin{aligned}\mu_s &= g \frac{e}{2m_e} M_s = g \frac{e}{2m_e} \sqrt{S(S+1)}\hbar = g\sqrt{S(S+1)}\beta_e \\ &= \sqrt{4 \cdot \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1\right)}\beta_e = \sqrt{n(n+2)}\beta_e\end{aligned}$$

键 级：

占据在成键轨道上的电子称为成键电子，它使分子体系的稳定性增强，因而起着成键作用；占据在反键轨道上的电子它使体系的不稳定性增强，因而起着反键作用。

$$\text{键 级} = \frac{\sum n - \sum n^*}{2} = \frac{1}{2} \text{ (净成键电子数)}$$

n： 成键电子数

n*： 反键电子数

由键级可粗略估计化学键的相对强度

3. 3. 3 同核双原子分子的结构

1. H₂分子的结构

H₂分子基态的电子组态 $(\sigma_{1s})^2$

描述H₂分子轨道运动的波函数为

$$\psi_{\text{轨道}} = \sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}(2)$$

考虑Pauli不相容原理，对称的轨道波函数必须乘以反对称的自旋波函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

使全波函数为反对称，即

$$\psi_{\text{全}} = \sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

若用Slater行列式表示

$$\psi_{\text{全}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

用上述分子轨道求得得H₂分子能量最低值对应的核间距为73pm，能量降低值（相对于两个H原子）为336.7kJ mol⁻¹。而实验测定的平衡核间距为74.12pm，平衡解离能 D_e为458.0 kJ mol⁻¹，能量数值符合的不太好。

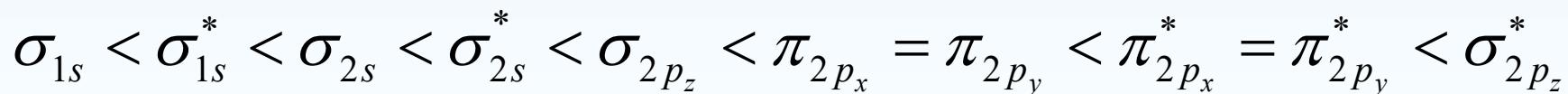
2. 第二周期同核双原子分子的结构

(1) 正常能级次序

分子轨道的能级由两个因素决定

{ 构成分子轨道的原子轨道类型
 { 原子轨道的重叠情况

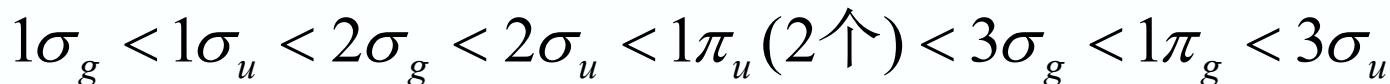
同核

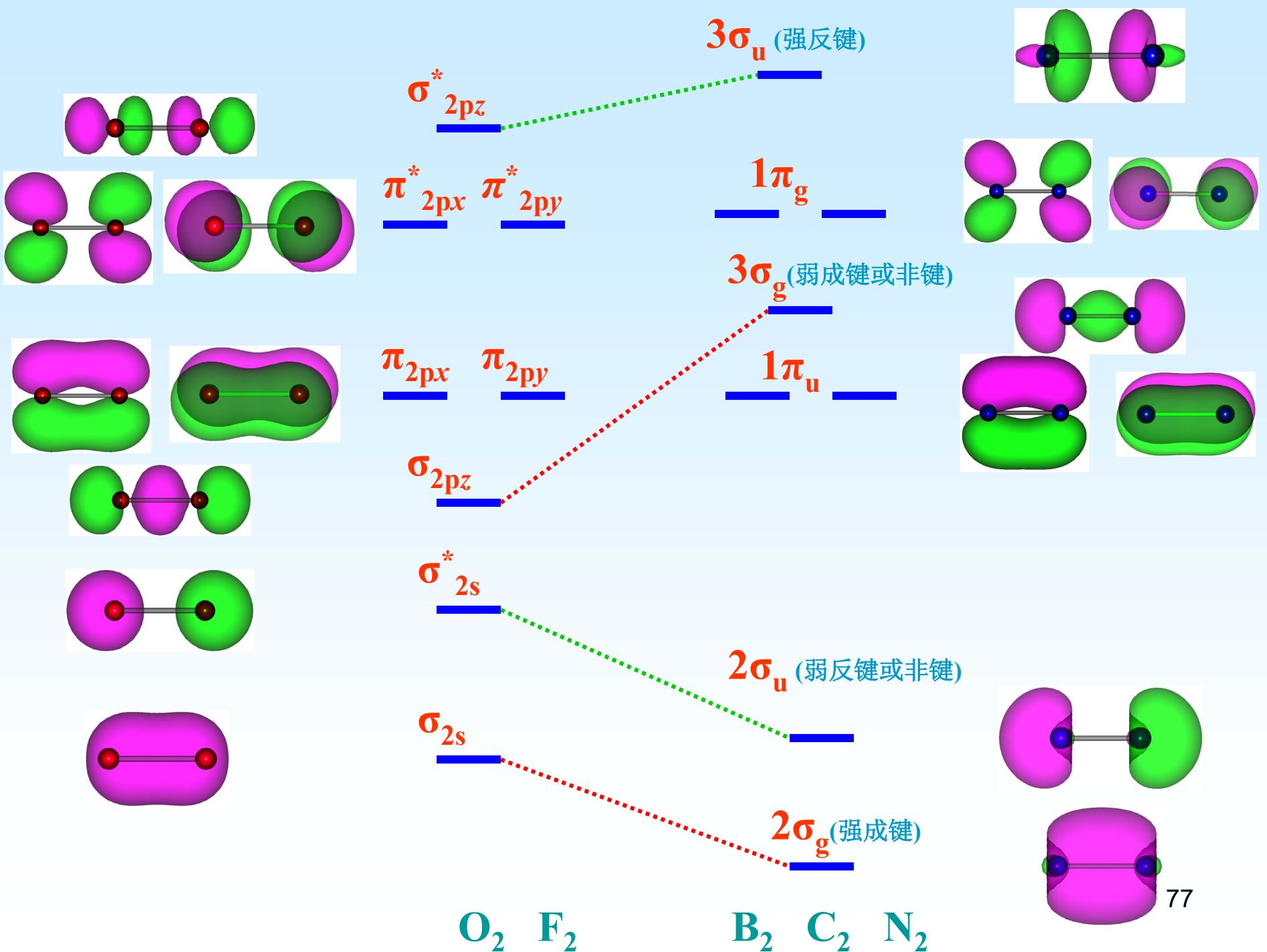


(2) $3\sigma_g$ 与 $1\pi_u$ 能级次序发生倒置

次序倒置的原因

当 $2s$ 与 $2p$ 原子轨道的能级差较小时，组成的 $2\sigma_g$ 与 $3\sigma_g$ $2\sigma_u$ 与 $3\sigma_u$ 之间的能量相差较小，由于对称性一致，又发生了相互作用，使 $3\sigma_g$ 上移（弱成键）， $2\sigma_g$ 下降。 $3\sigma_u$ 上移（一般为空） $2\sigma_u$ 下降（弱反键）， π 型轨道的能级不发生变化。这种能级次序倒置的原因周公度先生称为 $s-p$ 混杂。它和原子轨道杂化概念不同，原子轨道的杂化是：指同一个原子能级相近的原子轨道线性组合而成的新的原子轨道的过程。





应当注意：双原子分子的MO符号在各种文献中有些混乱。这有几种原因：

1. 异核双原子分子中，组成MO的两个AO不同，难以用AO作为MO的下标，往往在 σ 和 π 之前各自用递增的数字序号代表能量渐增的MO；
2. 同核双原子分子的MO，原则上可用由之组成的两个AO作为下标，但MO的组份不一定是“纯净”的AO，所以也往往在 σ 和 π 之前各自用递增的数字序号代表能量渐增的MO；
3. 同核双原子分子的反键与成键MO，有时用宇称区分，有时用*号区分；

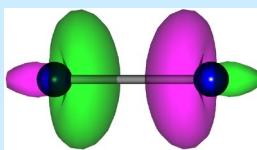
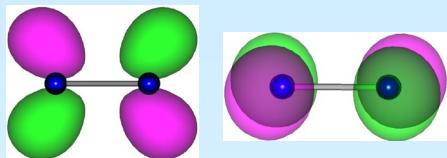
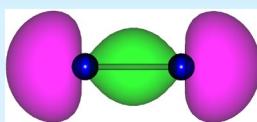
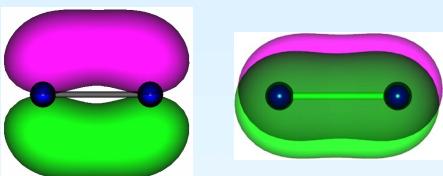
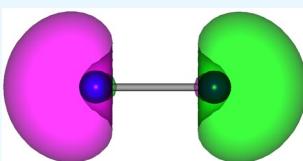
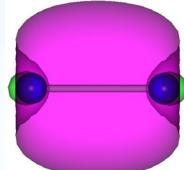
4. 双原子分子的内层轨道，有时用主层的K、L等符号或AO标记，有时则用MO符号标记。这就出现了不同的写法：

(1) 分子内层轨道用K、L等符号，价层MO符号中的数字序号从1开始；

(2) 分子内层轨道用MO符号标记，数字序号从1开始，价层MO符号中的数字序号递增；

(3) 内层轨道虽然用K、L等符号，价层MO符号中的数字序号却不从1开始，而从内层数起决定价层MO的序号。

以 N_2 为例，各种写法对照如下：

 $2\sigma_u$ $3\sigma_u$ $3\sigma_u$  $1\pi_g$ $1\pi_g$ $1\pi_g$  $2\sigma_g$ $3\sigma_g$ $3\sigma_g$  $1\pi_u$ $1\pi_u$ $1\pi_u$  $1\sigma_u$ $2\sigma_u$ $2\sigma_u$  $1\sigma_g$ $2\sigma_g$ $2\sigma_g$ K K $1\sigma_u$ K K $1\sigma_g$

例1 F_2

F_2 的基电子组态为

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$$

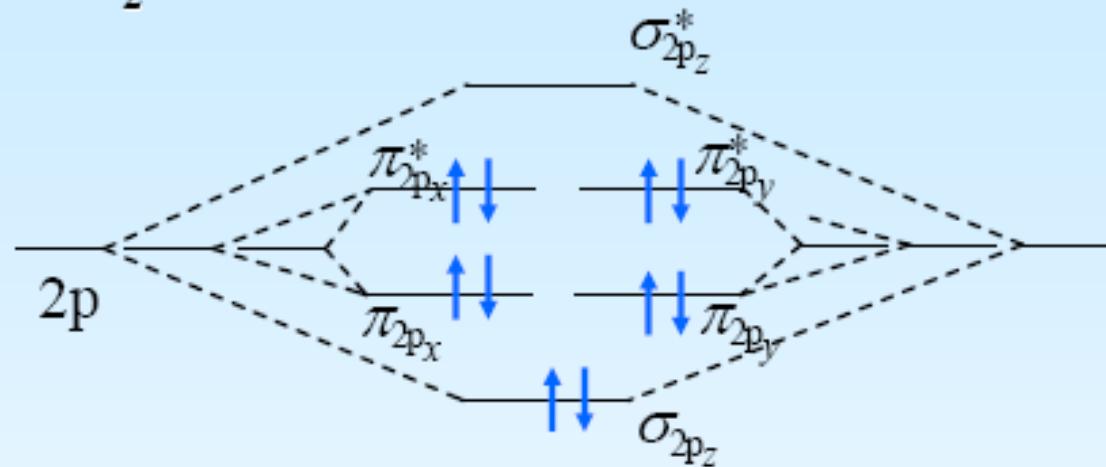
价电子组态为

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$$

或 $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4$

除了 $(\sigma_{2p_z})^2$ 形成共价键外，尚有3对成键电子和3对反键电子，它们相互抵消，不能有效成键，相当于每个F原子有3对孤对电子，可以作为孤对电子提供者。

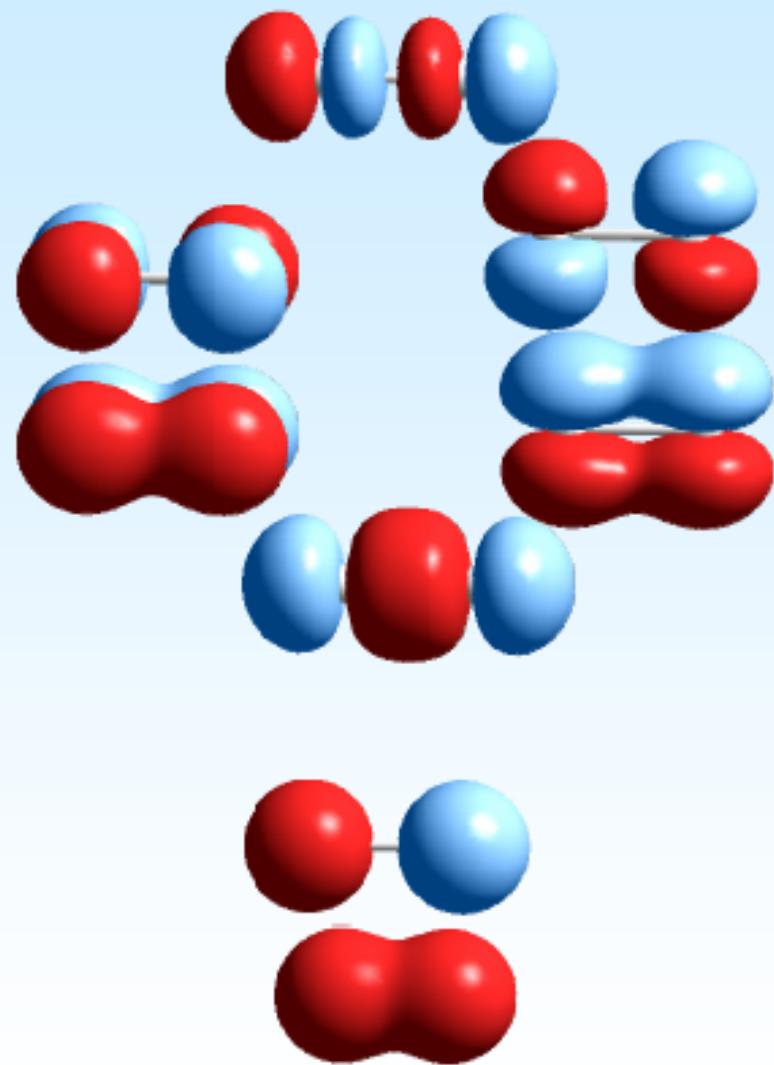
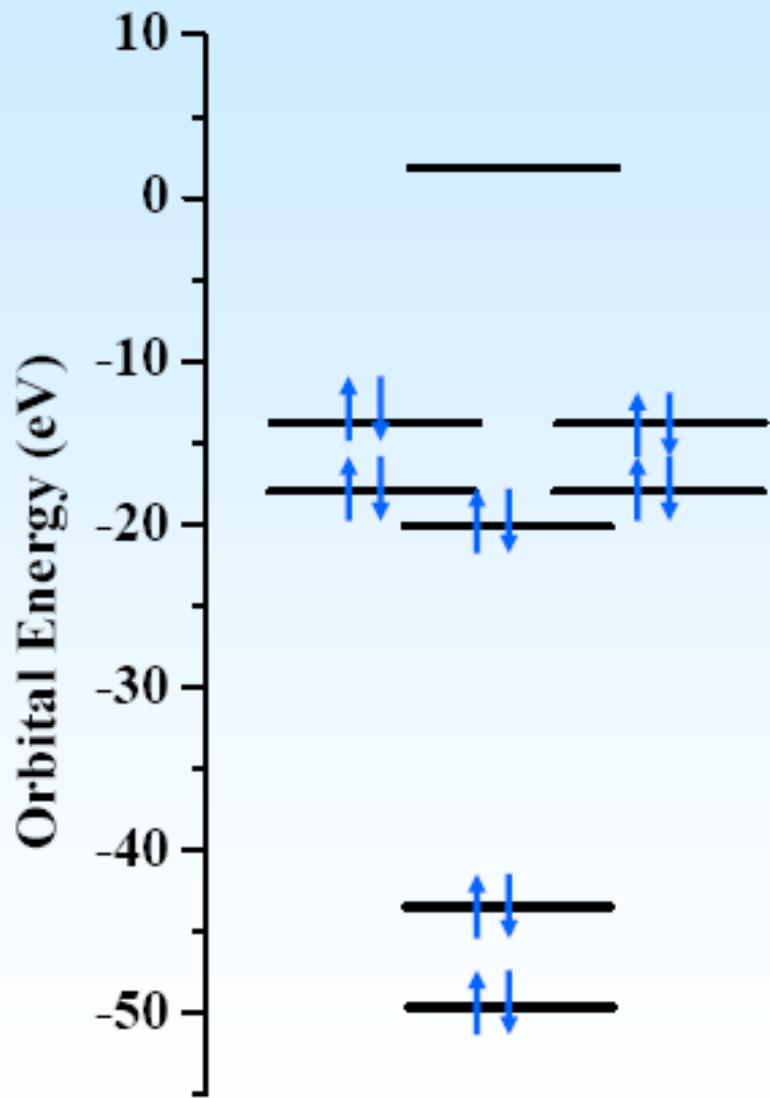
$F_2 \quad 9+9=18$



反磁

键级=1

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi^*_{2p_y})^2 (\pi^*_{2p_x})^2 (\pi^*_{2p_y})^2$$



例2 O_2

O_2 的组态为

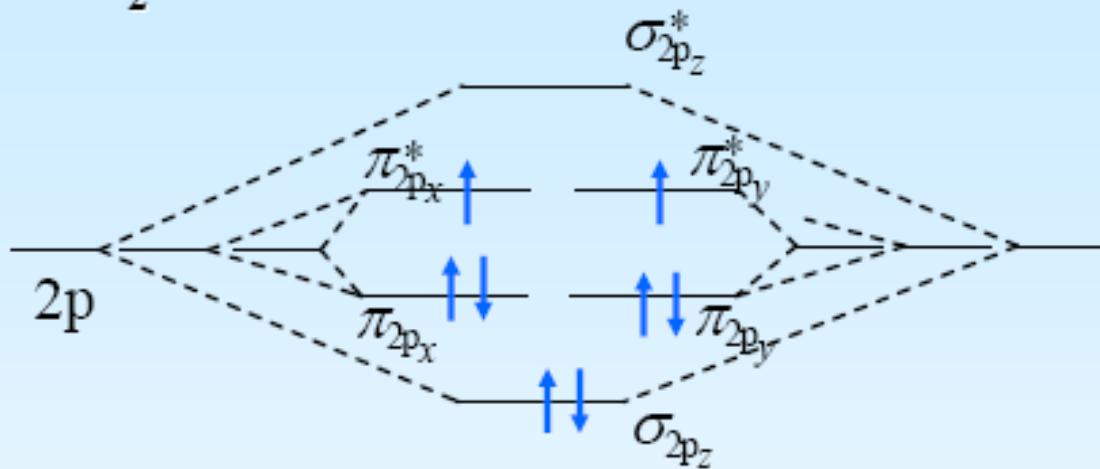
$$\left\{ \begin{array}{l} (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1 \\ (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2 (3\sigma_u)^0 \end{array} \right.$$

由于O及F等原子的 $2s$ 与 $2p$ 轨道能级相差较大，基本不发生 $s \sim p$ 混杂。所以两种表示符号均可。

键级 $P(O_2) = \frac{10 - 6}{2} = 2$ ，且有两个不成对电子，是顺磁性分子，存在两个三电子 π 键。

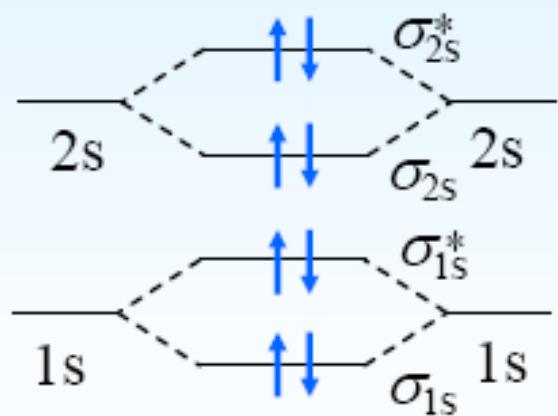
然而价键理论虽可说明 O_2 分子的双键，但预测为反磁性的分子。这是价键理论当时遇到的困难，分子轨道论则自然得出顺磁性分子的结论。

O_2 8+8=16



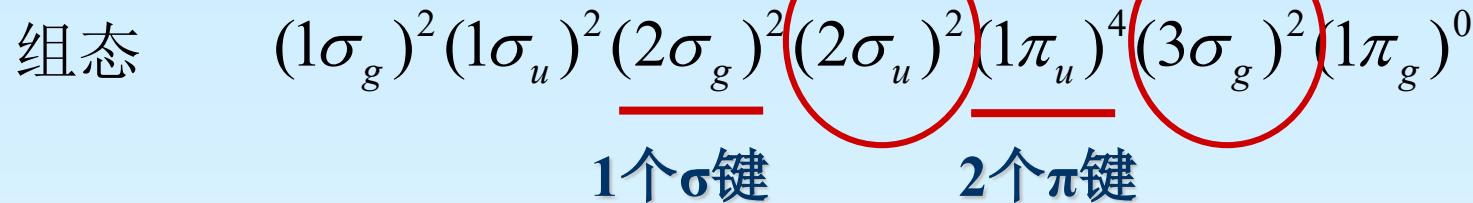
顺磁

键级=2



$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^1 (\pi_{2p_y}^*)^1$$

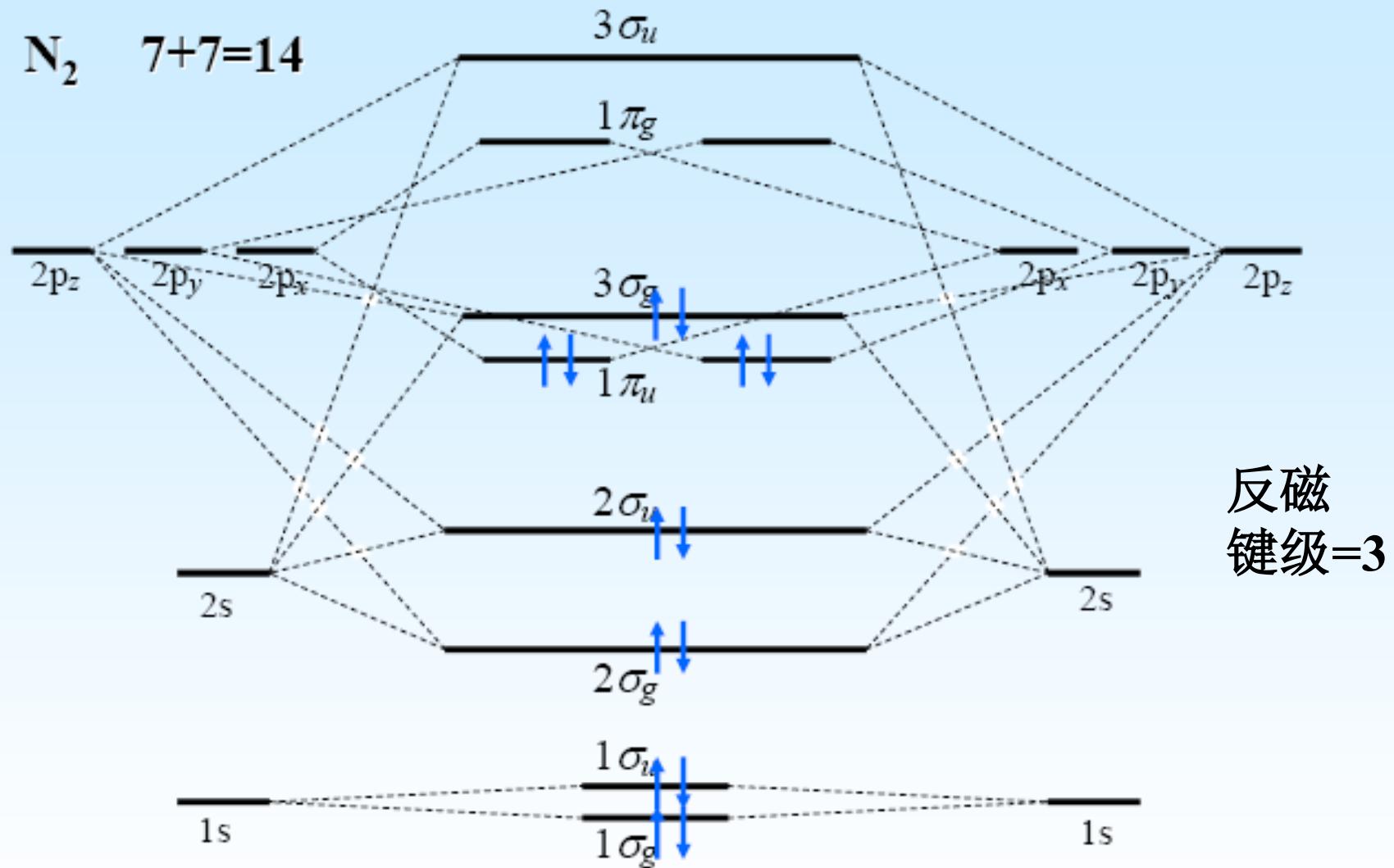
例3 N_2



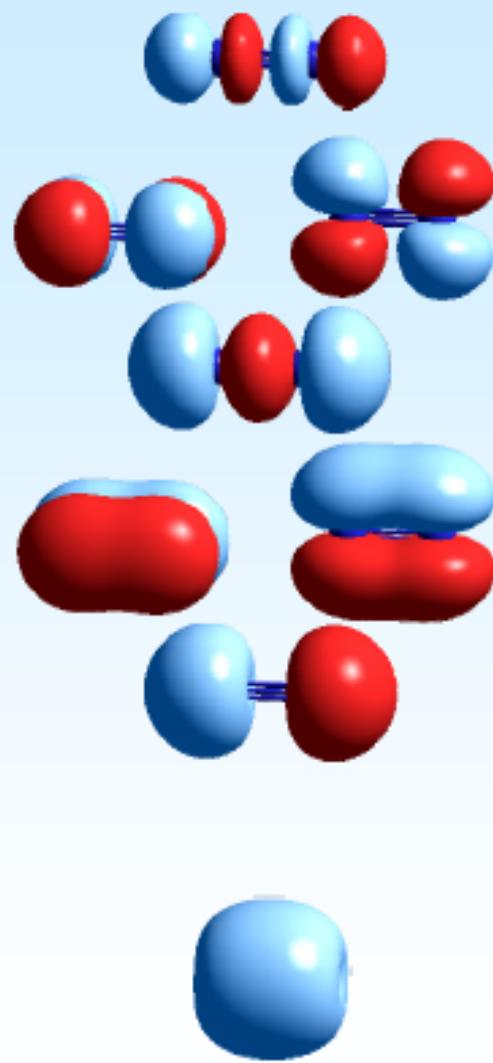
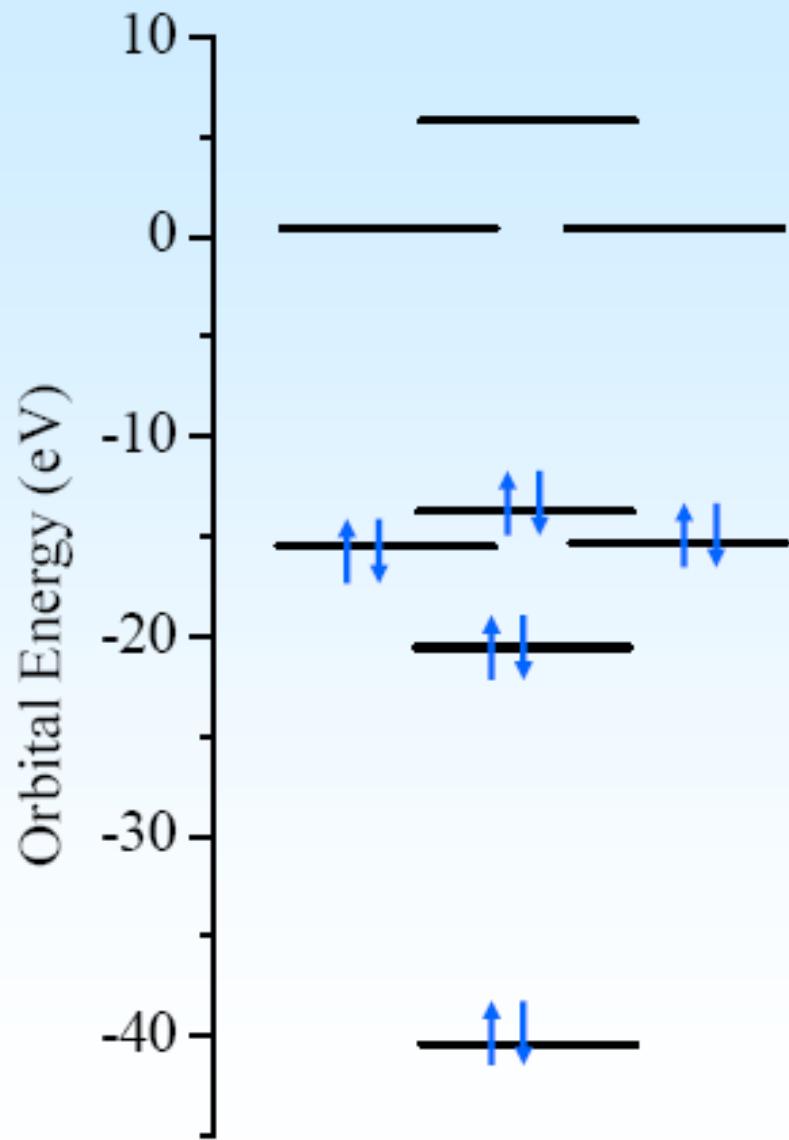
由光电子能跑数据可以证明， N_2 的三重键为1个σ键 $(2\sigma_g)^2$ 和2个π键 $(1\pi_u)^4$ ，而 $(2\sigma_u)^2$ 和 $(3\sigma_g)^2$ 分别具有**弱反键**和**弱成键**性质，实际上成为**参加成键作用很小的两对孤对电子**。

键能很大 ($942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，因此很难打开 $\text{N} \equiv \text{N}$ 三键，需活化。

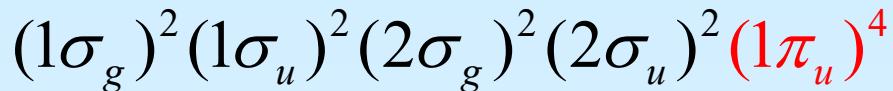
$\text{N}_2 \quad 7+7=14$



$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^0$$

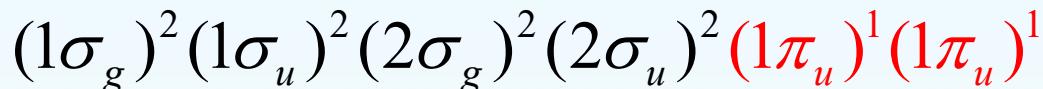


例4 C_2



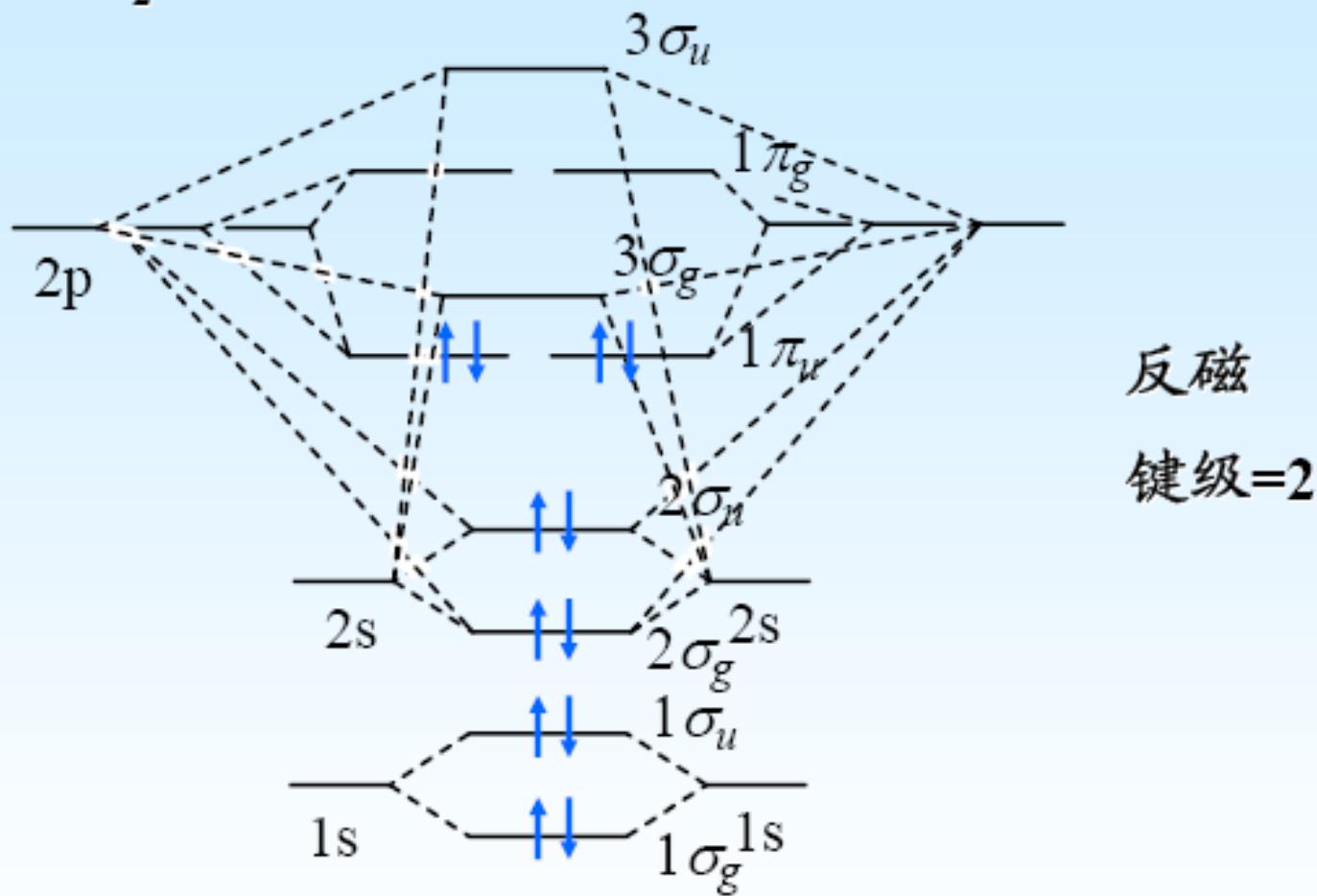
存在两个双电子独立 π 键，由于 $s \sim p$ 混杂，实际键级应在 2~3 之间，反磁性分子。

例5 B_2



表面上存在两个单电子独立 π 键，为顺磁性，但由于 $s \sim p$ 混杂， $1\sigma_u$ 为弱反键，实际应在 1~2 之间。实验测定 B_2 为顺磁性分子，B-B 键长为 159pm，较 B-B 单键共价半径之和（164pm）短，键能 274 kJ/mol。

$C_2 \quad 6+6=12$



$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4$$

$B_2 \quad 5+5=10$

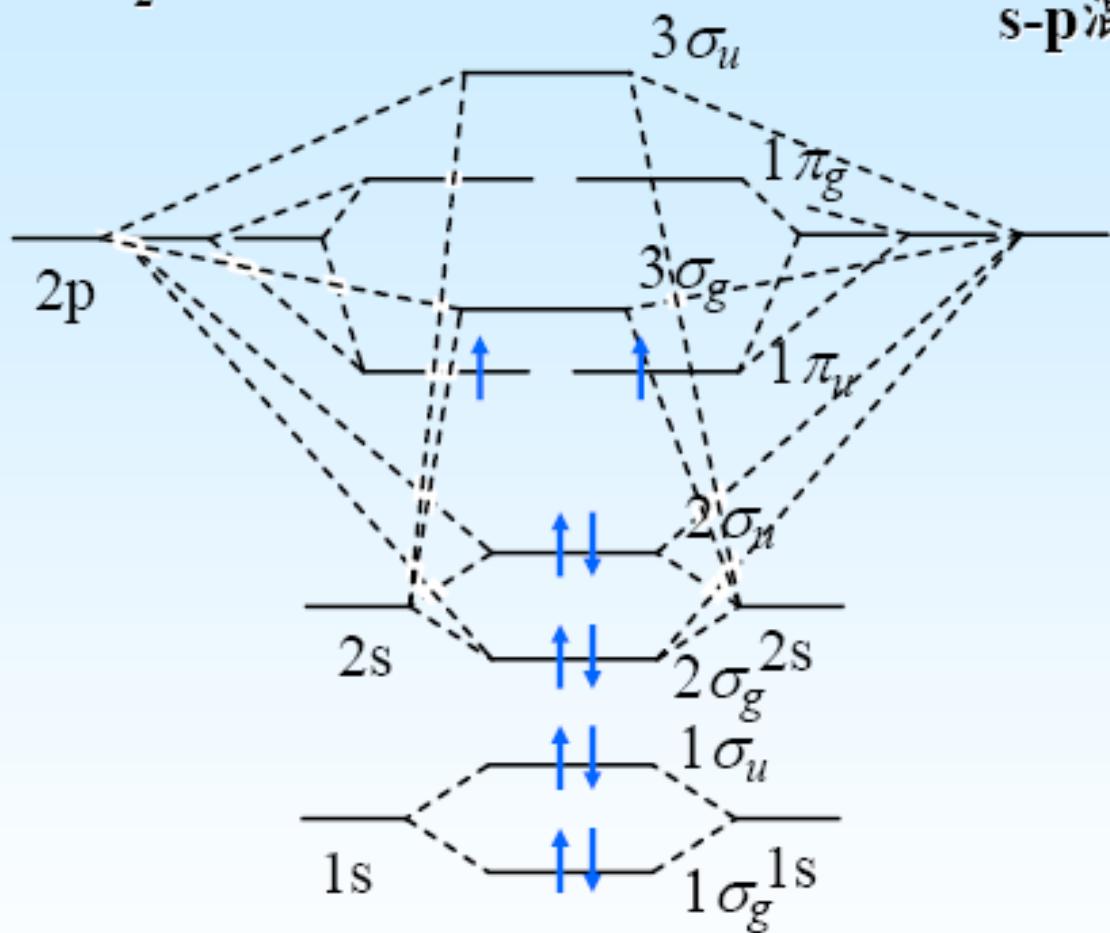
s-p混杂—能级交错

—符号 $\sigma_u \sigma_g$

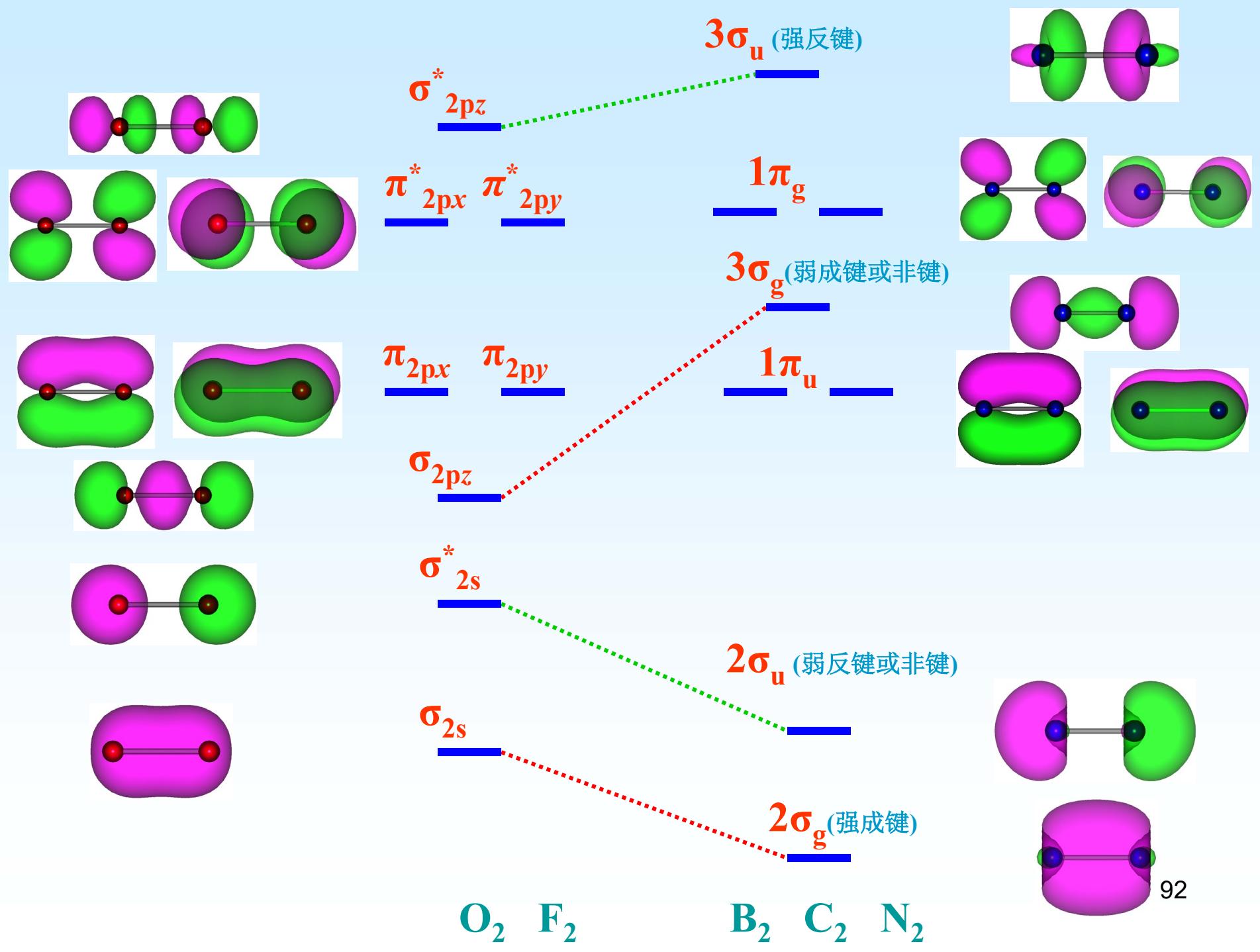
二个单电子 π 键

顺磁

键级=1



$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^1 (1\pi_u)^1$$



同核双原子分子和离子的电子组态

分子 (离子)	电 子	电子组态	键级	光谱 项	键长 (pm)	键解离能 (kJ/mol)
H_2^+	1	$(\sigma_{1s})^1$	0.5	${}^2 \sum_g {}^+$	106	255.48
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	${}^1 \sum_g {}^+$	74.12	431.96
He_2^+	3	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	0.5	${}^2 \sum_u {}^+$	108.0	322.2
Li_2	6	$\text{KK}(1\sigma_g)^2$	1	${}^1 \sum_g {}^+$	267.2	110.0
B_2	10	$\text{KK}(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^2$	1	${}^3 \sum_g {}^-$	158.9	274.1

同核双原子分子和离子的电子组态

分子 (离子)	电 子	电子组态	键 级	光谱 项	键长 (pm)	键解离能 (kJ/mol)
C ₂	12	KK(2σ _g) ² (2σ _u) ² (1π _u) ⁴	2	¹ Σ _g ⁺	124.25	602
N ₂ ⁺	13	KK(2σ _g) ² (2σ _u) ² (1π _u) ⁴ (3σ _g) ¹	2.5	² Σ _g ⁺	111.6	842.15
N ₂	14	KK(2σ _g) ² (2σ _u) ² (1π _u) ⁴ (3σ _g) ²	3	¹ Σ _g ⁺	109.76	941.69
O ₂ ⁺	15	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ¹	2.5	² Π _g	112.27	626
O ₂	16	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ²	2	³ Σ _g ⁻	120.74	493.54
F ₂	18	KK(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ⁴	1	¹ Σ _g ⁺	141.7	155

3. 3. 4 异核双原子分子的结构

在异核双原子分子中，原子间电负性不同，参与组合的原子轨道的能级不同，两个原子轨道对同一分子轨道的贡献是不相同的，中心对称性消失，产生共价键的极性。

对原子序数相近的异核双原子分子，仍可用类似前已讨论的方法表示，只是不存在 g或u对称性，相同类型的轨道重新编号。

例：CO、CN⁻、NO的组态

CO

CO与N₂是等电子分子，能级顺序相同

N₂组态 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2(1\pi_g)^0$

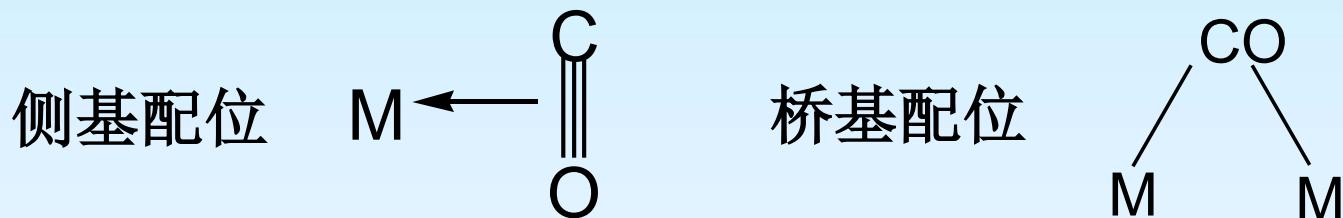
CO组态： $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi$

或 $KK 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi$

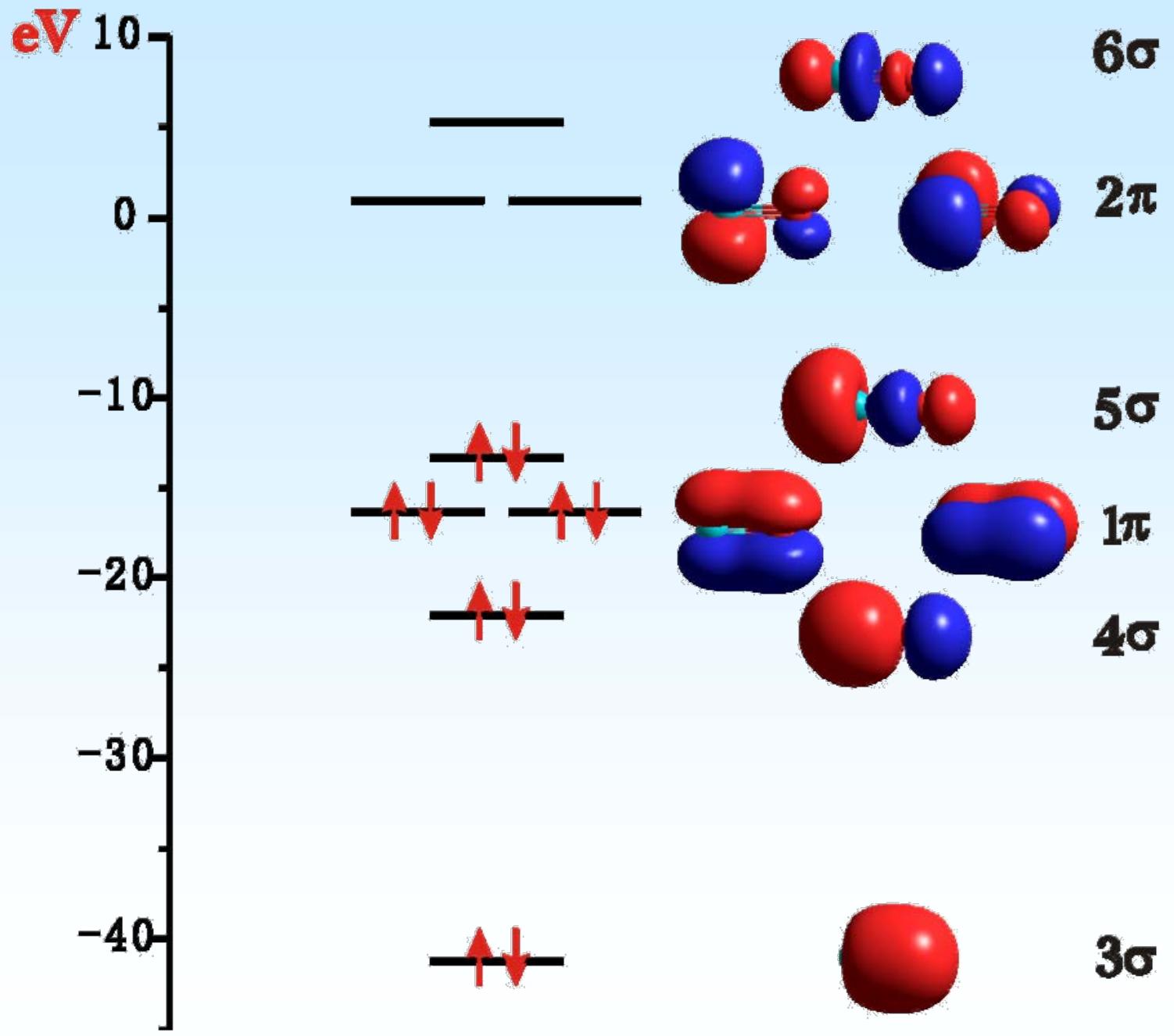
或 $KK 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi$

CO的 HOMO 轨道 5σ 基本是C的2s，其次是C的2p成分，基本是非键的，可以和过渡金属原子形成端基配位 $M \leftarrow C \equiv O$ ； LUMO轨道 2π 可以接受M反馈的d电子。

CO的SHOMO(1π)也可以给出电子，形成：



羰基配合物形成后， $\text{C}\equiv\text{O}$ 键被活化（与 N_2 相似），最直接的证据就是羰基配合物中 $\text{C}-\text{O}$ 键变长，力常数减小（ $112.9\text{pm} \rightarrow 121\text{pm}$, $18.9 \times 10^5 \rightarrow 12.3 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$ ）



CN⁻

CN与 CO是等电子体，是最强的配体（配位场最强，光谱化学序列在最后）。所以CN⁻,CO与 Fe²⁺配合后形成了极其稳定的配合物，失去了输氧功能。

NO

轨道能级次序与 CO一致，但NO比CO多一个电子，填入 2 π 反键轨道中，所以NO易被氧化成 NO⁺。



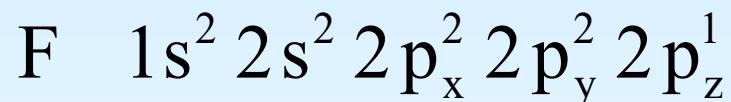
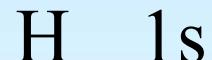
NO是一种非常独特的分子,它极其简单又引人瞩目,声名狼藉却又声誉卓著. NO是大气中的有害气体: 破坏臭氧层、造成酸雨、污染环境等. 但在人体中能穿过生物膜, 氧化外来物质, 在受控小剂量下是有益成分。 1992年,美国《科学》杂志把它选为明星分子. 三位美国药理学家弗奇戈特(Robert F. Furchtgott)、伊格纳罗(Louis J. Ignarro)及穆拉德(Ferid Murad)因发现硝酸甘油及其他有机硝酸酯通过释放NO气体而舒张血管平滑肌, 从而扩张血管而获得1998年诺贝尔生理 / 医学奖.

1977年, 穆拉德发现硝酸甘油等有机硝酸酯代谢为NO后才能扩张血管, 认为NO可能是对血流具有调节作用的信使分子。 弗奇戈特在研究乙酰胆碱等物质对血管的影响时发现, 在相近的实验条件下, 同一种物质有时使血管扩张, 有时没有明显作用, 有时甚至使血管收缩。

1980年发现乙酰胆碱仅能引起内皮细胞完整的血管扩张,由此推测内皮细胞在乙酰胆碱作用下产生了一种未知信使分子即所谓的内皮细胞松弛因子(EDRF).这篇论文吸引了伊格纳罗在内的科学工作者从事研究.伊格纳罗与弗奇戈特合作研究,1986年推测EDRF是NO或与之密切相关的某种(某类)化合物.1987年,英国蒙卡达等实验证明EDRF就是NO;伊格纳罗稍后也报道了同样的实验结果.

NO在生物体内的生理及病理作用引起了广泛关注.进一步研究表明,NO除具有调节血流、血压的作用外,还是一种神经信使分子,在免疫防御中也有重要作用.

例：原子序数相差很大的异核双原子分子，如HF



首先根据能量相近原则，排除 F 的 $1s$ 与 H 成键的可能，只是 $2p_z$ 与 H 的 $1s$ 轨道成键， $2s$ $2p_x^2$ $2p_y^2$ 都是非键电子，但仍然按分子轨道符号表示。能级示意图如图

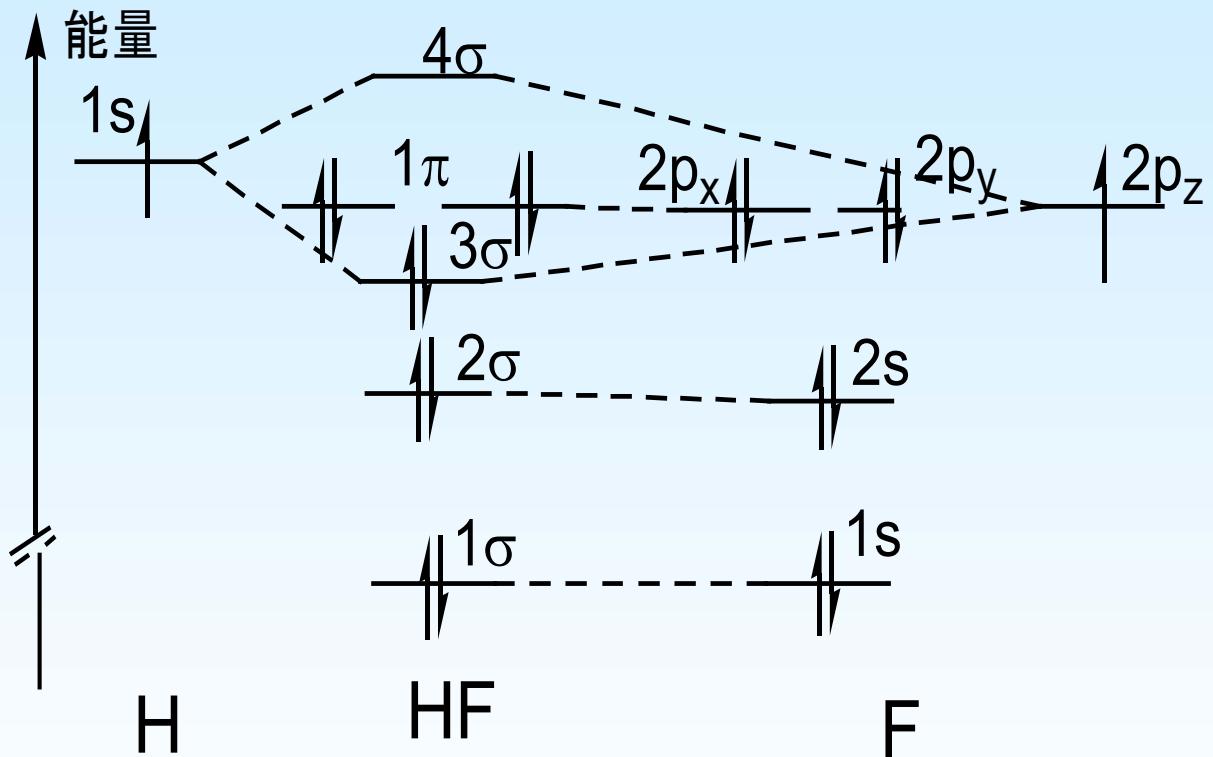
$$1\sigma = \phi_{F,1s}$$

$$2\sigma = \phi_{F,2s}$$

$$3\sigma = c_a \phi_{F,2p_z} + c_b \phi_{H,1s}$$

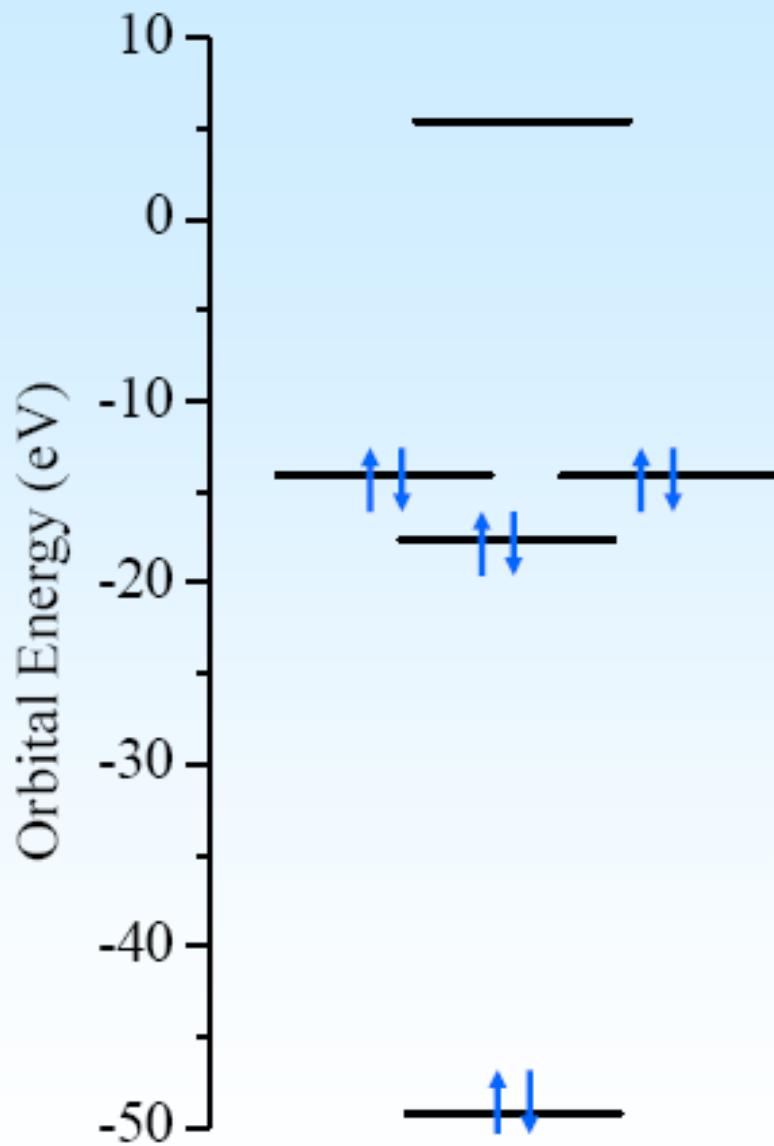
$$4\sigma = c_a \phi_{F,2p_z} - c_b \phi_{H,1s}$$

$$1\pi = \begin{cases} 1\pi_{2px} \\ 1\pi_{2py} \end{cases}$$



HF分子轨道能级

HF分子轨道能级、电子排布图

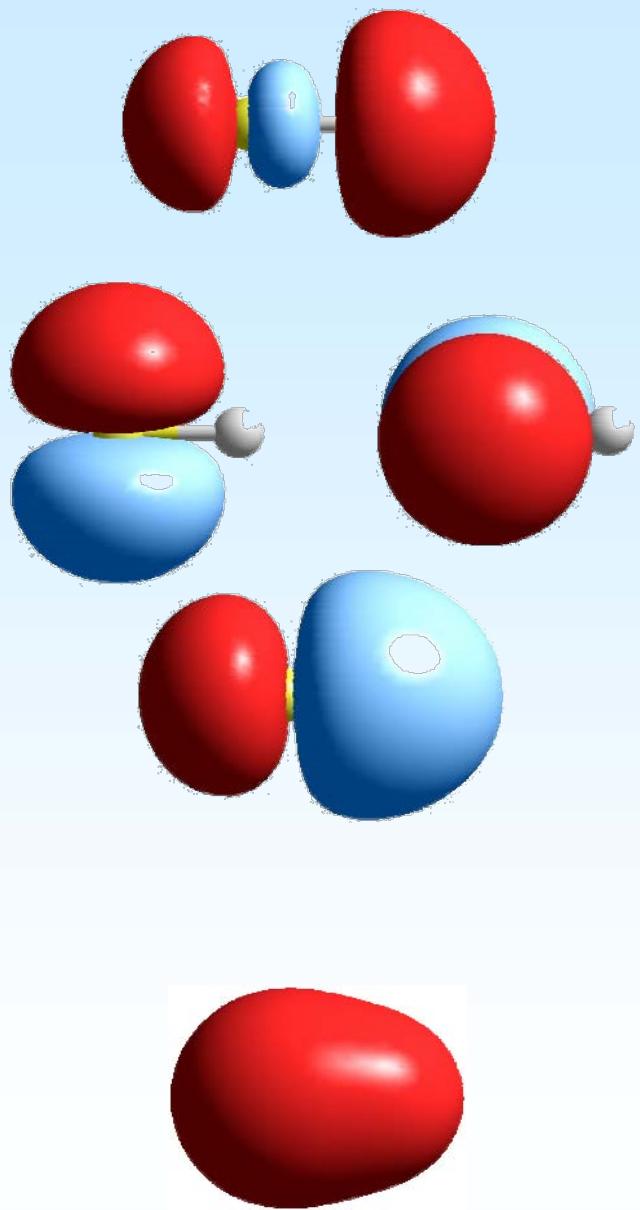


4σ

1π

3σ

2σ



3.3.5 双原子分子的光谱项

分子轨道中单个电子的轨道角动量在键轴方向的分量是量子化的，其值为 $m\hbar$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。以 $\lambda = |m| = 0, 1, 2, \dots$ 将轨道分别记为 $\sigma, \pi, \delta, \dots$ 轨道。对多电子双原子分子，根据角动量的耦合规则，分子总的角动量在z方向的分量量子数为各电子 m 的代数和

$$\Lambda = \left| \sum_i m_i \right|$$

Λ 不同，双原子分子能量不同， $\Lambda \neq 0$ 的状态是双重简并的。

Λ	0	1	2	3	...
符号	Σ	Π	Δ	Φ	...

总的自旋角动量量子数S为

$$S = \left| \sum_i (m_s)_i \right|$$

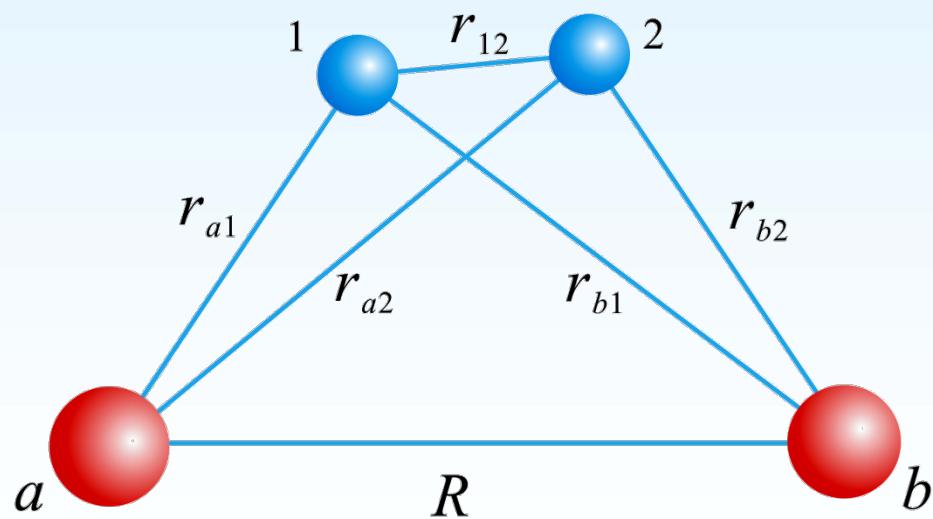
双原子分子的光谱项为： $^{2S+1}\Lambda$ 其中 $2S+1$ 称为自旋多重度。

例题：（解释教材P89表中列出分子的光谱项）

3.4 H₂分子的结构和价键理论

3.4.1 价键法解H₂的结构

H₂分子有两个原子核和两个电子



1, 2表示两个电子

a, b表示两个原子核

它的Hamilton算符的原子单位表示为

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \\ &= \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right] + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right] + \left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \\ &= \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'\end{aligned}$$

$\hat{H}_a(1)$ 表示电子1在a原子中的Hamilton算符；

$\hat{H}_b(2)$ 表示电子2在b原子中的Hamilton算符；

\hat{H}' 表示两个原子组成氢分子后增加的相互作用的势能算符

若以 $\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$ 表示氢原子a基态波函数

若以 $\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$ 表示氢原子b基态波函数

当两个氢原子远离，无相互作用时，体系的波函数为

$$\psi_1(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad \text{或} \quad \psi_2(1,2) = \psi_a(2)\psi_b(1)$$

显然， ψ_1 和 ψ_2 线性组合所得到的波函数也是这个体系的波函数

$$\psi(1,2) = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

或者写成

$$\psi(1,2) = c_1\psi_a(1)\psi_b(2) + c_2\psi_a(2)\psi_b(1)$$

这个函数是“双电子波函数”，称为Heitler-London函数
(注意与MO法中单电子波函数的区别)。

根据线性变分法，解久期行列式可以得到

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{Q + A}{1 + S_{ab}^2}$$

$$E_- = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2}$$

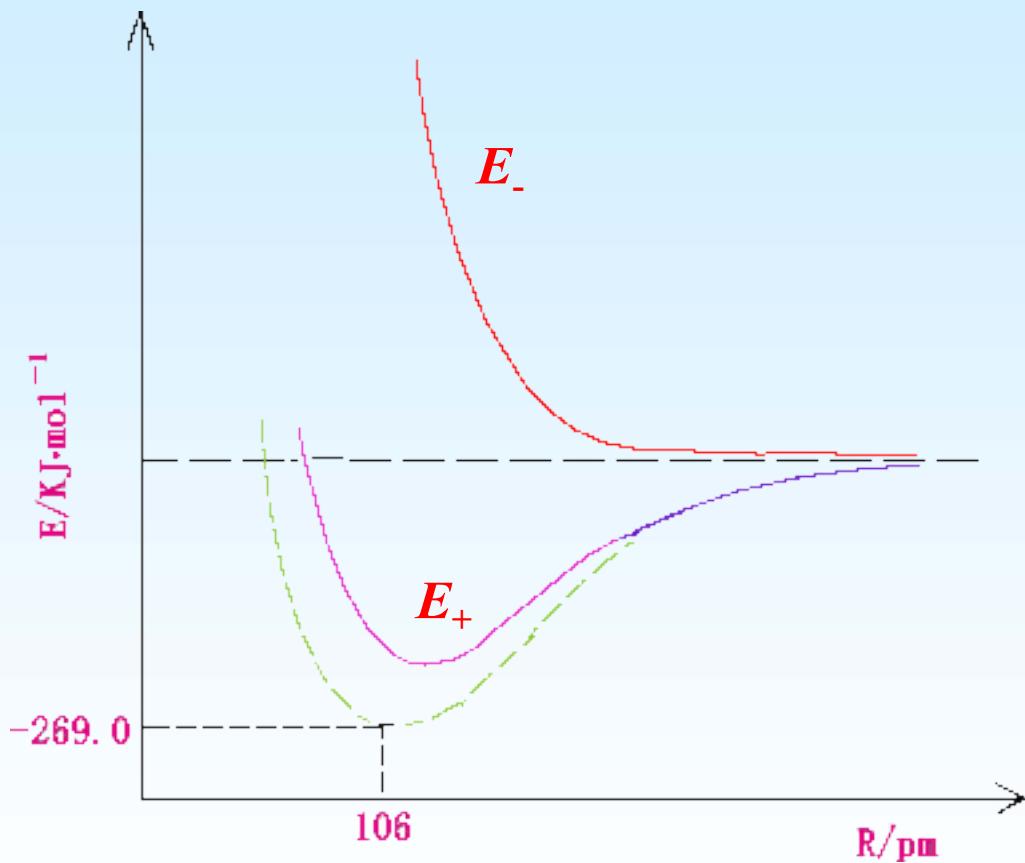
式中Q和A分别称为双电子库仑积分和双电子交换积分

$$Q = \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \hat{H}' \psi_a(1) \psi_b(2) d\tau$$

$$A = \int \psi_a^*(1) \psi_b^*(2) \hat{H}' \psi_a(2) \psi_b(1) d\tau$$

Q, A, S等积分都是核间距R的函数， E_+ 和 E_- 也就是核间距R的函数

H_2 分子的量子力学处理为电子配对法提供了理论说明.



H_2 的能量曲线

(1) $E_-(R)$ 曲线没有极小值, 随 R 增大单调下降. 体系为了趋向低能量, 就会一直增大核间距 R , 直至分子离解, 所以 ψ_- 是排斥态.

(2) $E_+(R)$ 曲线在 $R=87 \text{ pm}$ 处有极小值, 对应的 D_e 为 $3.14 \text{ eV}=303 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ψ_+ 是吸引态, H 原子接近时若处于该状态, 就会化合成 H_2 分子.

解久期方程得到的空间波函数为

$$\psi_+(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{12}}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

对称； 能量较低； 基态

$$\psi_-(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{12}}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]$$

反对称； 能量较高； 激发态

ψ_+ 和 ψ_- 仅是轨道运动部分的波函数，电子的完全波函数应包含电子的自旋函数

H_2 的两个电子的自旋状态有下面几种可能

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \beta(1)\beta(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \beta(1)\alpha(2)$$

其中前面两个函数是自旋算符 (\hat{S}, \hat{M}_z) 的本征函数，且交换两个电子的坐标是对称的；后面两个函数不是自旋算符的本征函数，可将它们组合起来以构成自旋算符的本征函数

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

这样，两个电子的自旋状态可以用下面四个自旋本征函数来描述

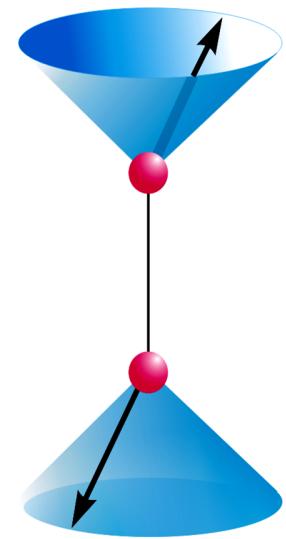
$$\begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (S=1, m_S=+1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)] & (S=1, m_S=0) \\ \beta(1)\beta(2) & (S=1, m_S=-1) \end{cases}$$

表示的自旋状态是三重态，且对交换电子的坐标是对称的

$$\sqrt{\frac{1}{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)] \quad (S=0, m_S=0)$$

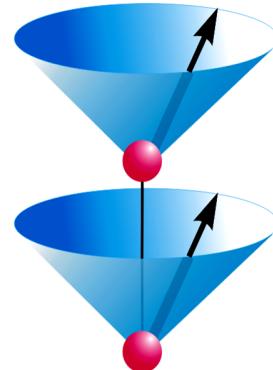
表示的自旋状态是单重态，且对交换电子的坐标是反对称的

双电子体系的单重态和三重态



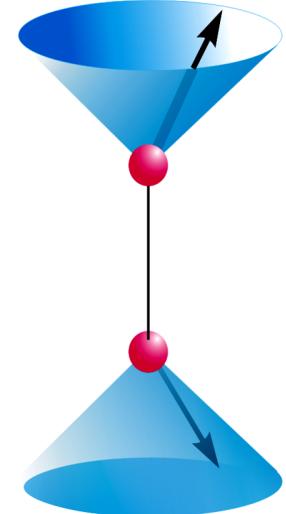
反对称自旋波函数 $\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$

$$S=0, M_s=0$$



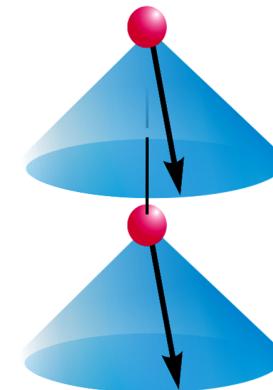
对称自旋波函数 $\alpha(1)\alpha(2)$

$$S=1, M_s=1$$



$\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$

$$0$$



$\beta(1)\beta(2)$

$$-1$$

根据泡利原理，包含自旋函数的全波函数应是反对称波函数。能量低的 $\psi_+(1, 2)$ 配以反对称的自旋波函数，能量高的 $\psi_-(1, 2)$ 配以对称的自旋波函数，来构造反对称的完全波函数。

$$\psi = \psi_+ \cdot \chi_A = \psi_+ \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad m_S = 0, \quad S = 0$$

单重态

$$\psi' = \psi_- \cdot \chi_S = \psi_- \cdot \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & m_S = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & m_s = 0 \quad S = 1 \\ \beta(1)\beta(2) & m_s = -1 \end{cases}$$

三重态

$$\psi^- = \psi_S \cdot \chi_A \text{ 对应 } S = 0 \text{ (自旋反平行配对成键)}$$

由此推广得到价键理论。

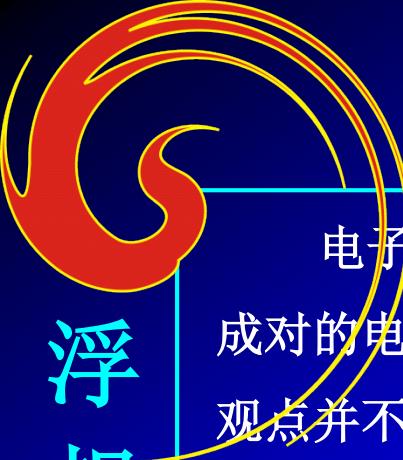
3.4.2 价键理论

价键理论以原子轨道作为近似波函数描述分子中电子的运动规律，在阐述共价键本质时，根据Pauli原理的要求，认为一对自旋反平行的电子相互接近时，彼此呈互相吸引的作用，并使体系的能量降低，形成了化学键。

- 假如原子A和B各有一未成对的电子且自旋相反，则可互相配对构成共价单键，如果都有两或三个未成对的电子，则能两两配对形成双键或三键。如果A有两个未成对的电子，B只有一个，那么A就和两个B形成 AB_2 分子

原子具有未成对的电子是形成共价键的先决条件

- 一个电子与另一个电子配对后就不能再与第三原子配对，这个性质是共价键的饱和性。
- 共价键的形成在可能范围内一定采取电子云密度最大的方向，这就是共价键方向性的根据。
- 若原子A有孤对电子，原子B有能量合适的空轨道，原子A的孤对电子可以供A与B原子共享，这样的共价键称为共价配键。
- 价键法必需写出形成分子的原子其电子成对和未成对的所有可能形式，每种形式为分子的一种共振结构(**resonance structure**)，对每种共振结构写出一个键函数(**bond eigenfunction**)，分子的波函数是所有这些键函数的线性组合，组合系数由变分法求出。当价键法应用于多原子分子时，价键法的波函数变得十分复杂



电子对是“忠诚的伴侣”吗?

电子配对是最常见的化学成键方式，所以，一种相当普遍的看法是：未成对的电子倾向于成对，甚至称电子对是“忠诚的伴侣”。应当注意：这种观点并不正确！

电子成对并不是由于它们“喜欢”这样作，毕竟，它们都是带负电的粒子，即使自旋相反，也仍有库仑排斥。电子成对是由于它们都想占据低能量空间轨道，而Pauli原理严禁自旋相同的两个电子进入同一空间轨道，只对自旋相反的电子开绿灯的结果。若有简并轨道可用，它们倾向于自旋平行，分占简并轨道，这是Hund规则的基本内容。

有些文献指出：起因于电子自旋的非常小的磁相互作用与化学成键无关。如果没有实际计算，自旋偶合的证据不能告诉我们哪一种可能的偶合得出的分子总能量较低。分子是由起源于电荷密度的静电力结合在一起的，静电力要比磁相互作用力大几个数量级。真正决定成键的是空间因子的形式以及由此得到的电荷密度，不详细考察波函数的轨道部分就不可能作出可靠的预测。

例 Li_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 HF 、 H_2O

Li_2 Li 原子的电子组态为 $1s^2 2s^1$, 有一个未成对电子, 能互相配对形成 σ 键单键

N_2 N 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 每个 N 原子有三个未成对电子, 若键轴为 z 轴, $2p_z^1$ 电子能相互配对形成 σ 键, 两个 $2p_x^1 2p_y^1$ 电子能两两配对形成两个 π 键, $\text{N} \equiv \text{N}$, 原子的 $2s$ 电子已经自配对不再参与成键。

HF F 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$, 有一个未成对电子, 和 H 的 $1s$ 电子配对形成一个 σ 键 H—F 。

O_2 O 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, 每个 O 原子有两个未成对电子, 其中 $2p_z$ 电子配对形成 σ 键, 两个 $2p_y$ 电子配对形成 π 键, O_2 为双键, $O=O$. 实验测定 O_2 为顺磁性, 说明 O_2 中有未成对电子, 由此看出, 价键法未能较好地说明 O_2 的结构。

CO C 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_y^1 2p_z^1$, C 和 O 原子都有两个未成对电子, 可以相互配对形成双键 $C=O$, 但实验证明 CO 的键能、键长及力常数相当于三键, 如果认为在形成化学键的瞬间发生 $O+C \rightarrow O^++C^-$ 的中间过程, 造成两个原子各有三个未成对电子, 从而形成三键, 记为 $O-C \equiv$

H_2O O 原子的两个未成对电子同两个 H 原子的 $1s$ 电子相互配对形成两个 σ 键, 键角应为 90° , 然而, 实验指出 H_2O 的键角为 104.5° , 如果引入杂化轨道概念可以说明偏离 90° 的情况。

3.4.3 简单VB法和简单MO法之比较

以H₂为例：

$$\begin{aligned}\psi_{MO} &= \psi_{1\sigma_g}(1) \cdot \psi_{1\sigma_g}(2) \\&= A[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)] \\&= A[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] + A[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \\ \psi_{VB} &= A[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]\end{aligned}$$

1. MO法可分别描述每一个电子的运动（单电子波函数），VB法至少必须同时描述两个键合电子的运动；

2. 简单MO法过分地强调了分子的离子性，认为H₂离解为2H和H⁻+H⁺的几率各为50%；简单VB法过分地强调了分子的原子性，认为H₂只可能离解为2H；
3. 改进的MO法（如高级的SCF MO）和改进的VB法（如全组态的VB）具有等价性，但VB法的计算要比MO法的计算复杂得多

3.5 分子光谱

3.5.1 分子光谱简介

把被分子吸收的光或由分子发射出来的光进行分光所得到的光谱称为分子光谱。

分子光谱与分子的运动和分子内部的运动密切相关。

分子的运动： 转动， 平动

分子内部运动 原子核运动： 振动

电子运动 : 电子跃迁

分子光谱→ 分子的转动，分子中原子的振动，分子中电子的跃迁。

分子状态→ 转动态、 振动态、 电子状态

分子能量→ $E = E_R + E_v + E_e$

转动态、 振动态

$$\hat{H}_N = -\sum_N \frac{1}{2M_N} \nabla_N^2 + \sum_{NM} \frac{Z_N Z_M}{R_{NM}}$$

核动能 排斥能

转动、振动的Schrödinger方程

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N \quad (\psi_N = \psi_v \psi_R)$$

$$E_N = E_{vR}$$

电子状态 (MO核固定近似)

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{Ni} \frac{Z_{Ni}}{r_{Ni}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}}$$

电子动能 吸引 排斥

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i$$

ψ_i 单电子波函数
 E_i 单电子能量

转动能级间隔

$\Delta E_R = 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ eV}$, $1 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 远红外谱,
 $10000 \sim 25 \mu\text{m}$ 微波谱

振动能级间隔

$\Delta E_v = 10^{-2} \sim 10^0 \text{ eV}$, $25 \sim 1 \mu\text{m}$, 红外光谱
 $400 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$, 拉曼光谱

电子能级间隔

$\Delta E_e = 10^0 \sim 10^2 \text{ eV}$, $1000 \sim 100 \text{ nm}$, 紫外可见光谱
荧光光谱

3.5.2. 双原子分子的转动光谱

模型：刚性转子（分子转动时核间距不变）。转动惯量： $I = \mu r^2$

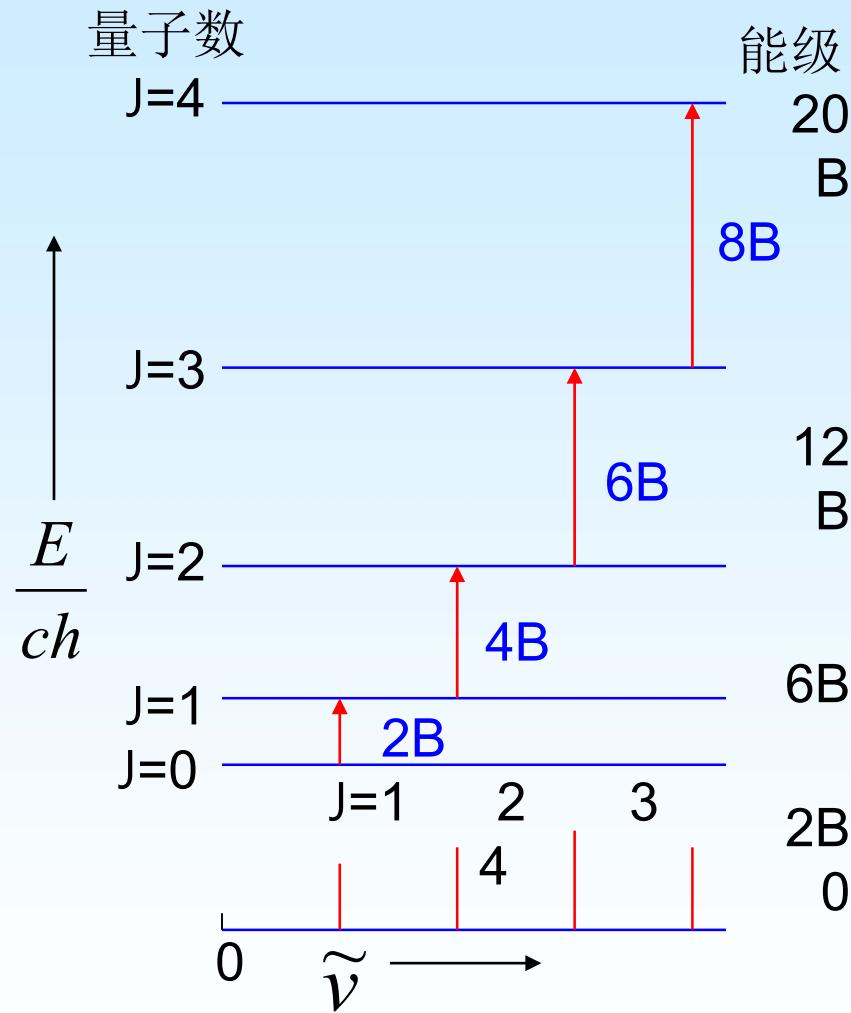
$$\frac{\hat{M}^2}{2I}\psi = E\psi \quad M^2 = J(J+1)\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \quad J = 0, 1, 2, \dots \text{ 转动量子数}$$

$$E_R = J(J+1)\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)Bhc$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{E(J+1) - E(J)}{ch} = 2 \times \frac{\hbar}{8\pi^2 I c} (J+1) = 2B(J+1)$$

$$B = \frac{\hbar}{8\pi^2 I c} \quad (\text{转动常数})$$

刚性转子模型下，双原子分子的远红外光谱为一系列间距相等（波数差 = $2B$ ）的谱线。与实验结果一致。



刚性转子转动能级图

极性分子有转动光谱（有偶极矩）

选律: $\Delta J = \pm 1$

谱线—— 远红外线, 微波谱

测定异核双原分子的键长, (同位素效应)

$$\tilde{\nu} \rightarrow B \rightarrow I \rightarrow r(\text{核间距})$$

$$\tilde{\nu} = 2B(J+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I c}, \quad I = \mu r^2$$

例3.1： H^{35}Cl 的远红外光谱线的波数分别为21.18,
42.38, 63.54, 84.72, 105.91 cm^{-1} , 试求其转动惯量及核间距。

解：相邻谱线的平均间隔为21.18 cm^{-1} , 则, $B=10.59$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = 2.643 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \left(\frac{1 \times 35}{1 + 35} \right) \times 1.673 \times 10^{-24} = 1.6265 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 127.5 \text{ pm} \quad (\text{实验值} 127.4 \text{ pm})$$

例3.2：若HCl中混有DCI，核间距虽相同，但由于分子质量改变，影响到折合质量和转动惯量，从而改变转动光谱中谱线的波数和谱线间隔。在主线旁会有弱线伴生，弱线与主线的波数差可按下式计算：

$$\tilde{\nu}_1 = 2B_1(J+1) = \frac{h}{4\pi^2 c I_1} (J+1) \quad \tilde{\nu}_2 = 2B_2(J+1) = \frac{h}{4\pi^2 c I_2} (J+1)$$

$$\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{h}{4\pi^2 c} (J+1) \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right) = \tilde{\nu}_1 \left(1 - \frac{I_1}{I_2} \right) = \tilde{\nu}_1 \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)$$

$$= 2B_1(J+1) \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)$$

$\Delta \tilde{\nu}$ 和 B_1 可由实验得出， μ_1 已知，可求出 μ_2 ，再由 $\mu_2 = \frac{m_D m_{Cl}}{m_D + m_{Cl}}$ 求出 m_D

由 m_D 即可判断混入同位素的种类。

3.5.3. 双原子分子的振动光谱

模型：简谐振子

$$\psi = \psi(r)$$

势能 $V = \frac{1}{2}K(r - r_e)^2 = \frac{1}{2}Kq^2$

r_e : 平衡距离

q : 分子核间距与平衡核间距之差

K : 力常数，表示化学键的强弱。

Schrödinger方程

$$[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}Kq^2]\psi = E_v\psi$$

属二阶线性齐次方程。

可解：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

$v = 0, 1, 2 \dots$ 振动量子数

ν_e : 谐振子的经典振动频率,

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

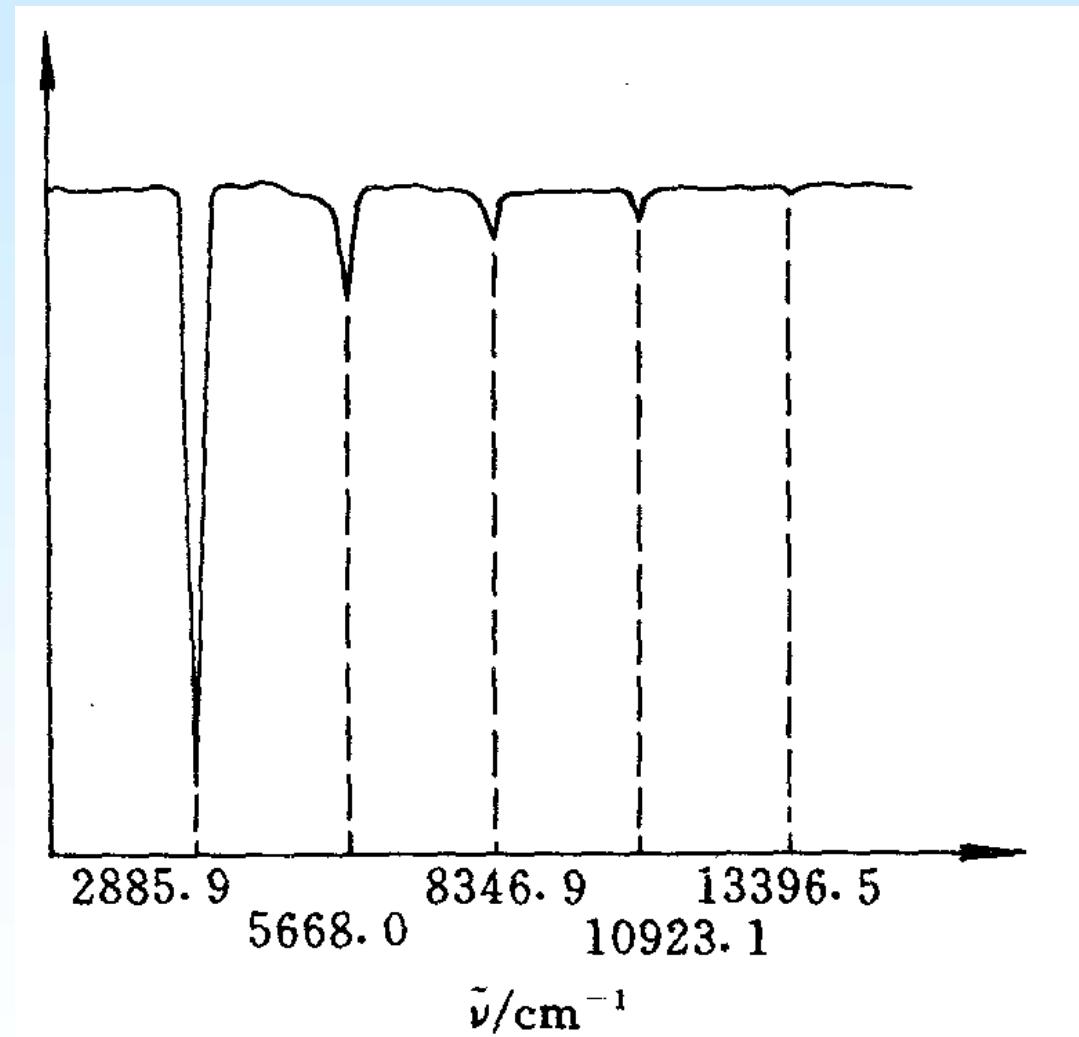
振动能量也是量子化的，零点振动能为 $h\nu/2$ 。

红外吸收谱

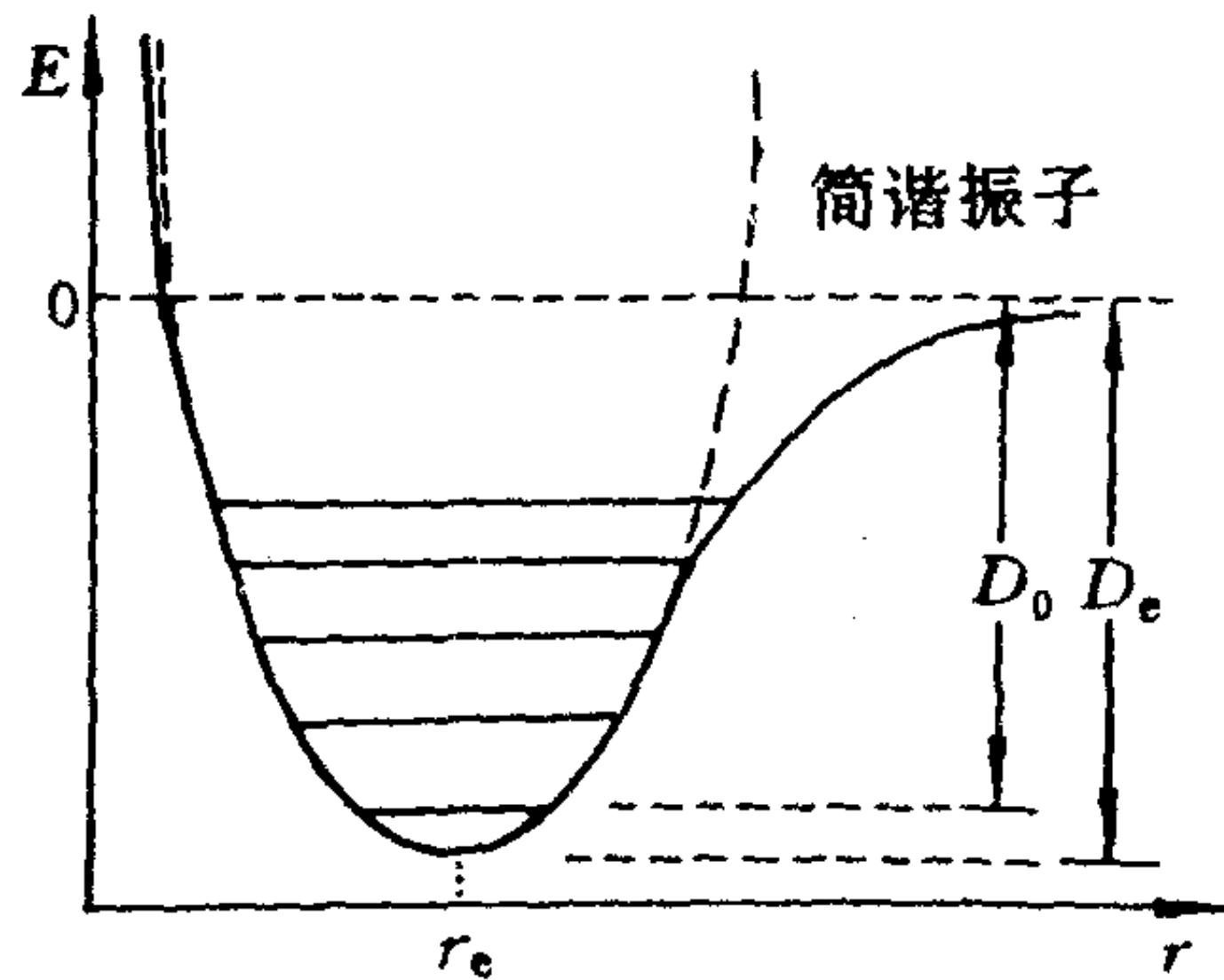
选律: 极性分子

$$\Delta V = \pm 1$$

简谐振子模型下, 双原子分子的红外光谱只有一条谱线, 波数即为谐振子的经典振动波数。与实验近似相符。



HCl的红外光谱



D_0 : 光谱解离能; D_e : 平衡解离能

非谐振子模型

势能曲线不选

$$\frac{1}{2}K(r - r_e)^2 \rightarrow Morse\text{ 函数}$$

$$V = D_e \left\{ 1 - e^{[-\beta(r - r_e)]} \right\}^2$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi h \nu_e$$

v=0,1,2,...

χ : 非谐性常数

选律: 偶极矩变化的振动, $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$

室温下大多数分子处于 $v=0$ 的能级，因而其振动光谱对应于从 $v=0$ 到 $v=v$ 的跃迁。

$$\tilde{\nu} = \frac{E_v - E_0}{hc} = \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \chi \right) \right] \tilde{\nu}_e = [1 - (v+1)\chi] v \tilde{\nu}_e$$

这样，当 $v=1,2,3,4$ 时的 $\tilde{\nu}$ 值为：

$$0 \rightarrow 1, \text{ 基本谱带, } \tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_e (1 - 2\chi)$$

$$0 \rightarrow 2, \text{ 第一泛音带, } \tilde{\nu}_2 = 2\tilde{\nu}_e (1 - 3\chi)$$

$$0 \rightarrow 3, \text{ 第二泛音带, } \tilde{\nu}_3 = 3\tilde{\nu}_e (1 - 4\chi)$$

$$0 \rightarrow 4, \text{ 第三泛音带, } \tilde{\nu}_4 = 4\tilde{\nu}_e (1 - 5\chi)$$

$\tilde{\nu}_e$ 和 χ 可由实验求得，

例如，由HCl的红外光谱可得：

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_e(1-2\chi) = 2885.9 \\ \tilde{\nu}_e(1-3\chi) = 5668.0 \end{cases}$$

由 $\tilde{\nu}_e$ 可求出力常数K， $K = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_e^2 \mu = 516.3 N \cdot m^{-1}$

解得， $\tilde{\nu}_e = 2989.7 cm^{-1}$, $\chi = 0.0174$

双原子分子的振动-转动光谱

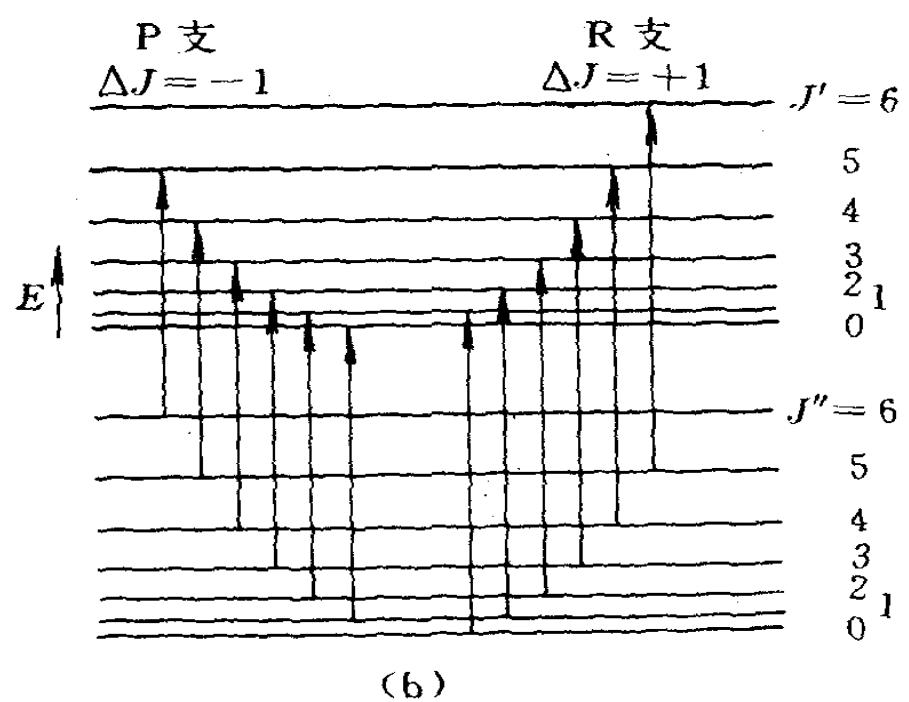
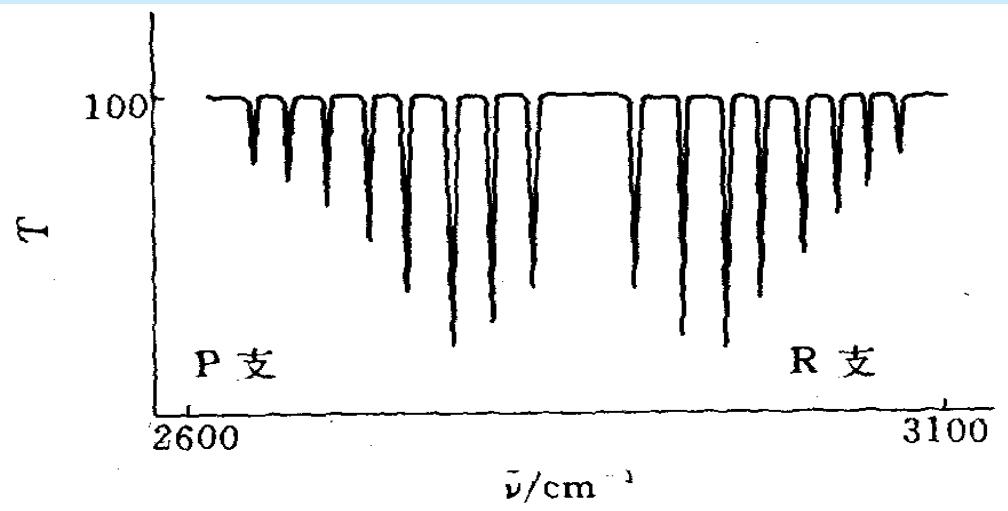
- 振动能级的改变必然伴随着转动能级的改变，每条振动谱带都由许多谱线组成。
- 振动和转动的总能量为：

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \chi h\nu_e + BchJ(J+1)$$

振动—转动光谱的选率：极性分子，

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots \quad \Delta J = \pm 1$$

$v=0$ 到 $v=1$ 的跃迁由一系列谱线组成，分为P支和R支：



多原子分子的振动光谱

n 个原子组成的分子（运动：平动，转动，振动）———— 总自由度 $3n$ (X,Y,Z)。

振动自由度： $3n-6$ (线型分子为 $3n-5$)

每个振动自由度都有一种基本振动方式，称为简正振动或正则振动 (Normal Modes)。

当分子按此方式振动时，所有的原子都同位相，而且同频率。

正则振动 → 特征频率 → 特征吸收

相同的化学键 (官能团) → 相同的振动频率 → 鉴别
跃迁中：

偶极矩变化的 → 红外活性

偶极矩不变化的 → 拉曼活性 (非弹性散射光谱)
极化率变化的

3.5.4 Raman光谱：

光子在碰撞过程中与分子交换能量，造成散射光子能量的增减。

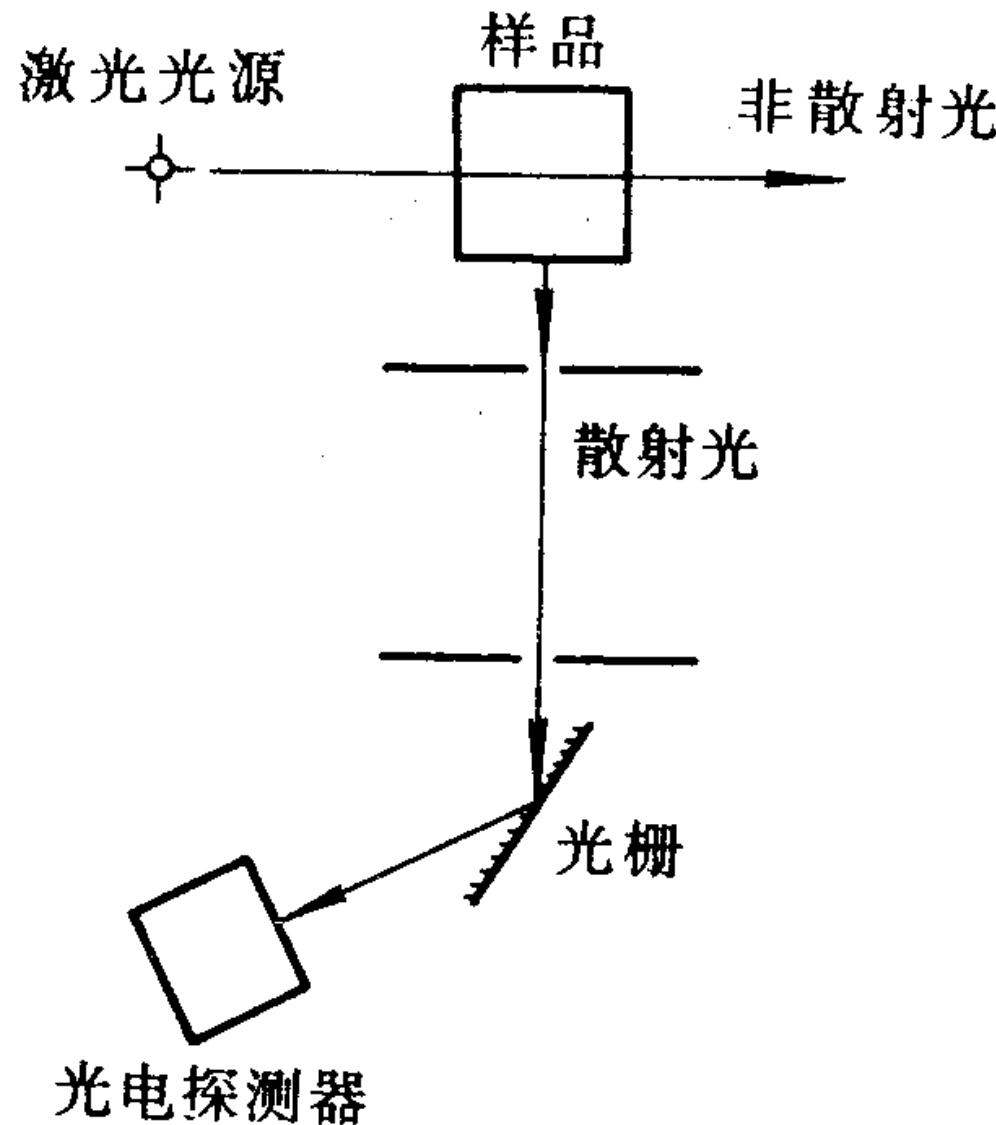
设 ν_a 和 ν_b 分别为入射光和Raman散射光的频率， E_a 和 E_b 是分子散射前后的能量，则有： $h\nu_a + E_a = h\nu_b + E_b$ ，
 $\Delta E = E_b - E_a = h(\nu_a - \nu_b)$

测量Raman光谱频率位移，便可得到分子的能级间隔。

非弹性散射光很弱，但用激光作光源，灵敏度和分辨率大大提高。

Raman光谱的选率是：分子具有各向异性的极化率。

Raman光谱与红外光谱（IR）可互补。



Raman光谱仪示意图

3.5.5 分子的电子光谱

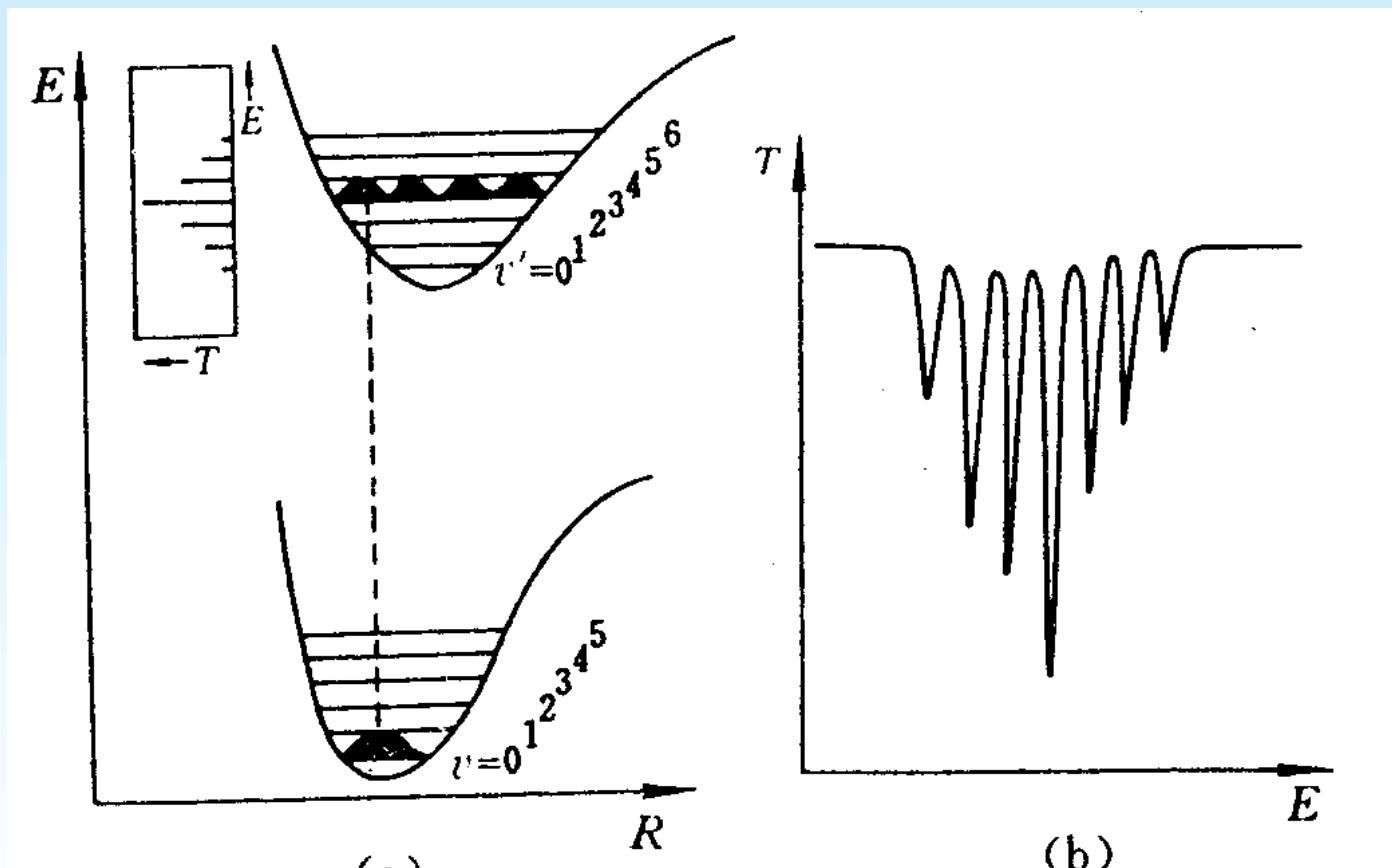
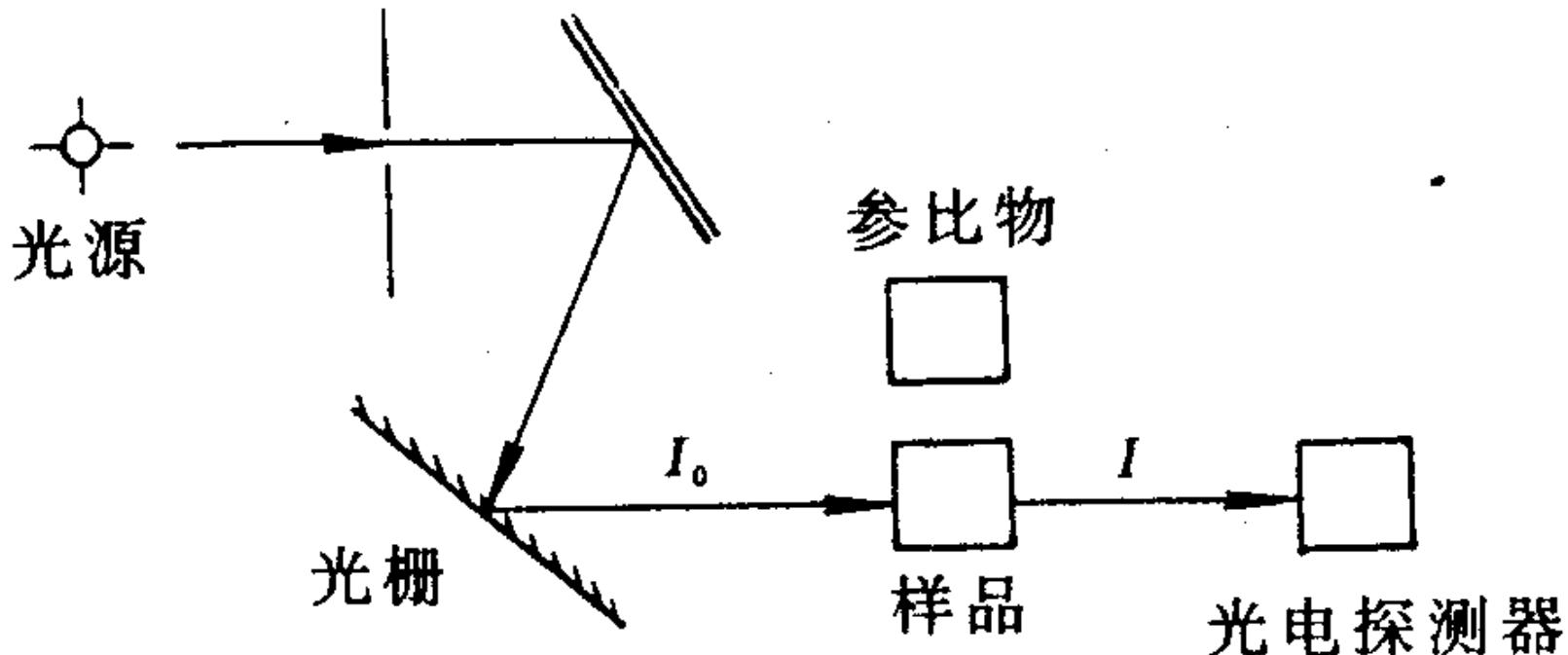


图 3.24 H_2 分子由 $\sigma_{1s}^2 \longrightarrow \sigma_{1s}^1 + \pi_{2p}^1$

Franck-Condon原理: 振动能级间跃迁强度最高的谱线是与相同核间距对应有最高几率密度的振动态间的跃迁（垂直跃迁）。



紫外可见光谱仪示意图

3.6 光电子能谱

表面物理，表面化学的实验方法 → 表面形状，
离子价态，
表面键性质

化学状态 → 元素
 价
 键
结构 → 形貌
 物相
 电子态

光电子能谱探测的是被入射辐
射从物质中击出的光电子的能
量分布、强度分布和空间分布。



光电子能谱：以电离能为横坐标，单位时间内发射的光电子数为纵坐标所得的图谱。是分子轨道能级高低的直接体现。

PES : Photoelectron Spectroscopy

可分为：

UPS : UV Photoelectron Spectroscopy

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

化学分析电子能谱：

以X射线为光源，测量内层电子的结合能，以区别不同的原子并测定各种原子的数量。

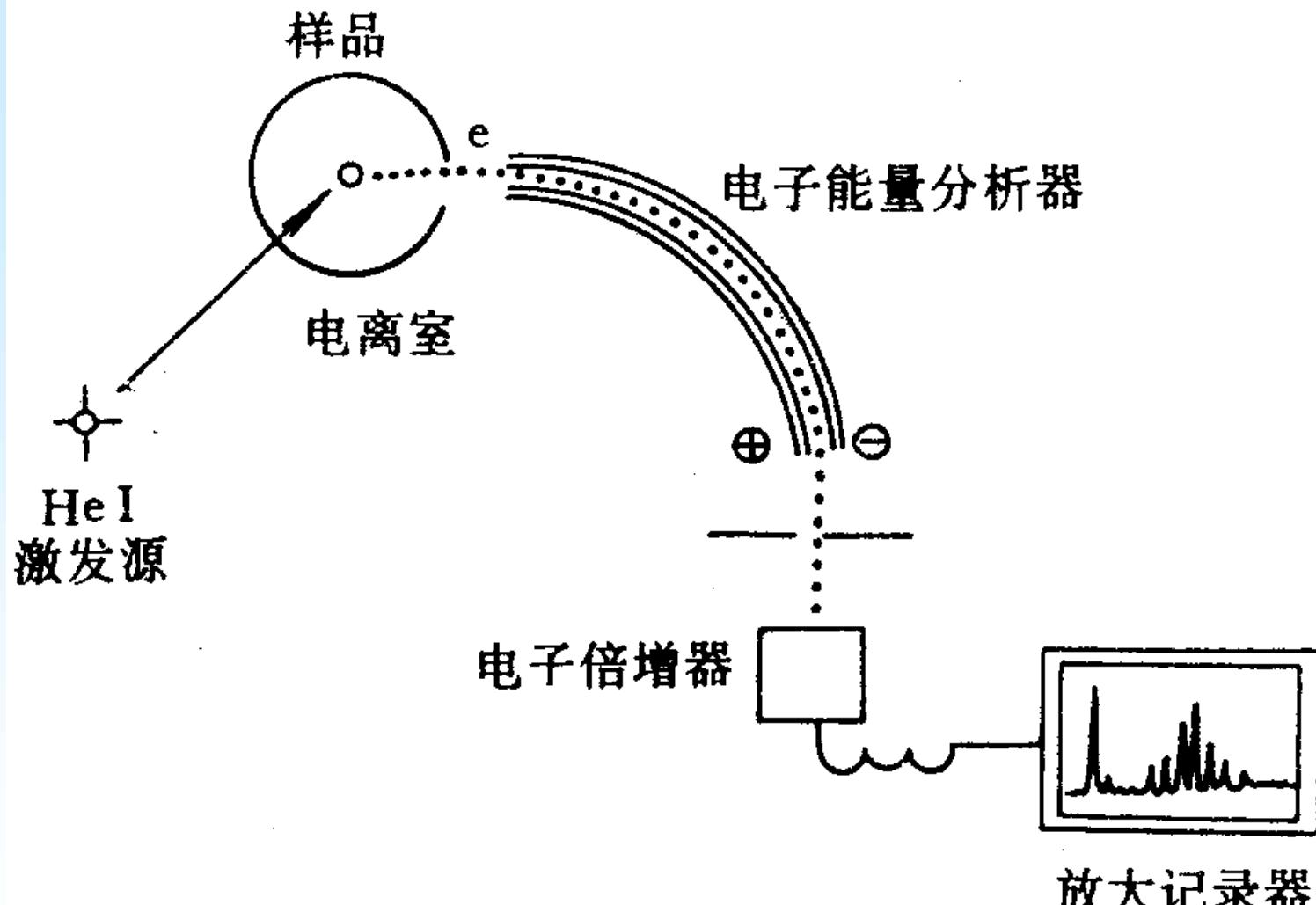


图 3.25 光电子能谱仪示意图

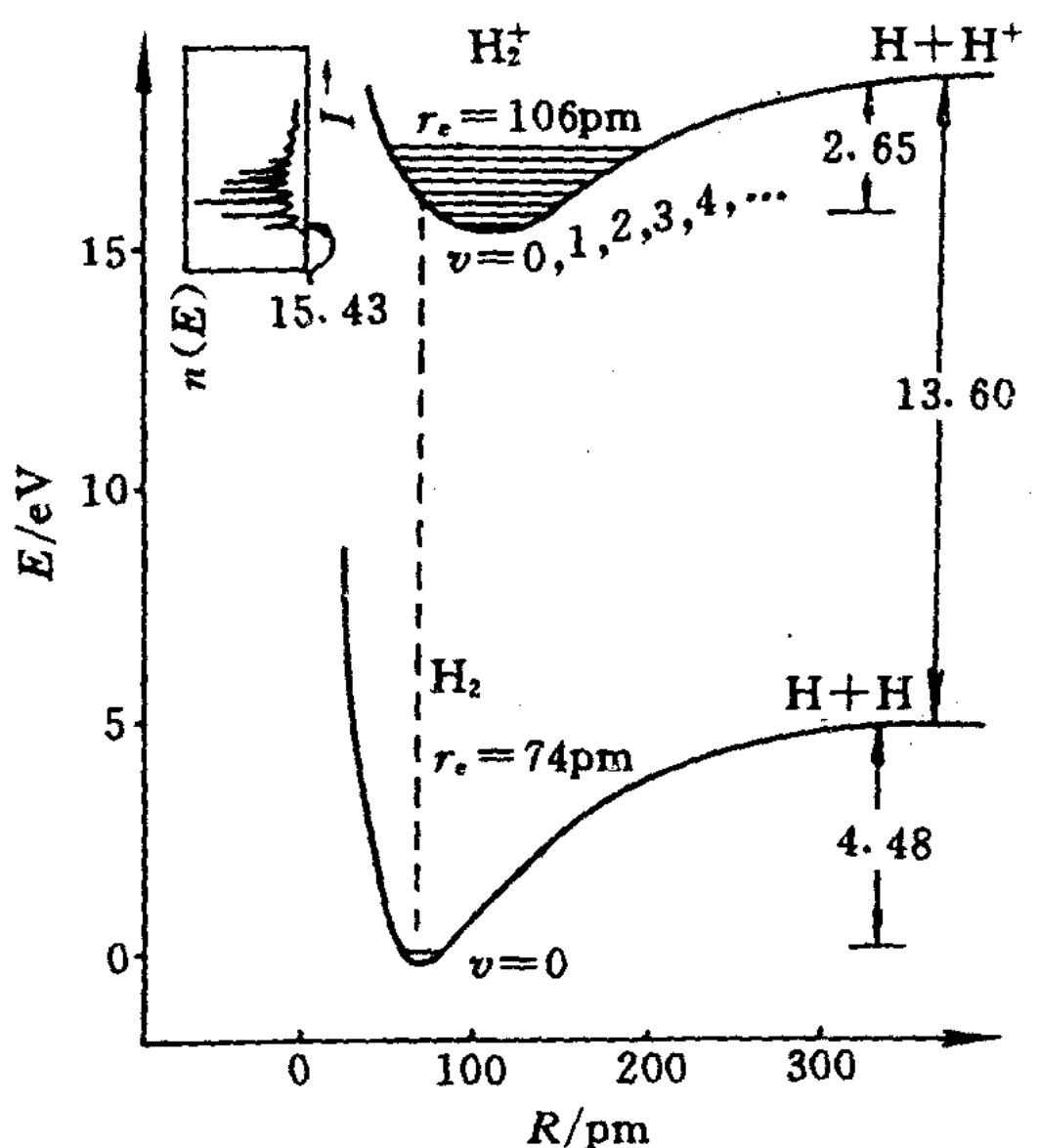


图 3.26 H_2 和 H_2^+ 的能量曲线及 H_2 的光电子能谱

绝热电离能:

中性分子基态跃迁到分子离子基态所需的能量，即谱带起点相应的能量。对于 H_2 为 **15.43eV**。

垂直电离能:

中性分子基态跃迁到分子离子跃迁几率最高的振动态所需的能量，即谱带中最强线对应的能量。

由光电子能谱不仅能确定轨道能级的高低，而且由谱带形状还可了解轨道的性质：

①非键（弱成键和弱反键）电子电离，谱带振动序列很短；

②成键电子电离，键变弱，谱带振动序列长，峰间距减小；反键电子电离，键变强，谱带振动序列长，峰间距增大。

③谱带内谱线分布过密，则表现为连续的谱带。

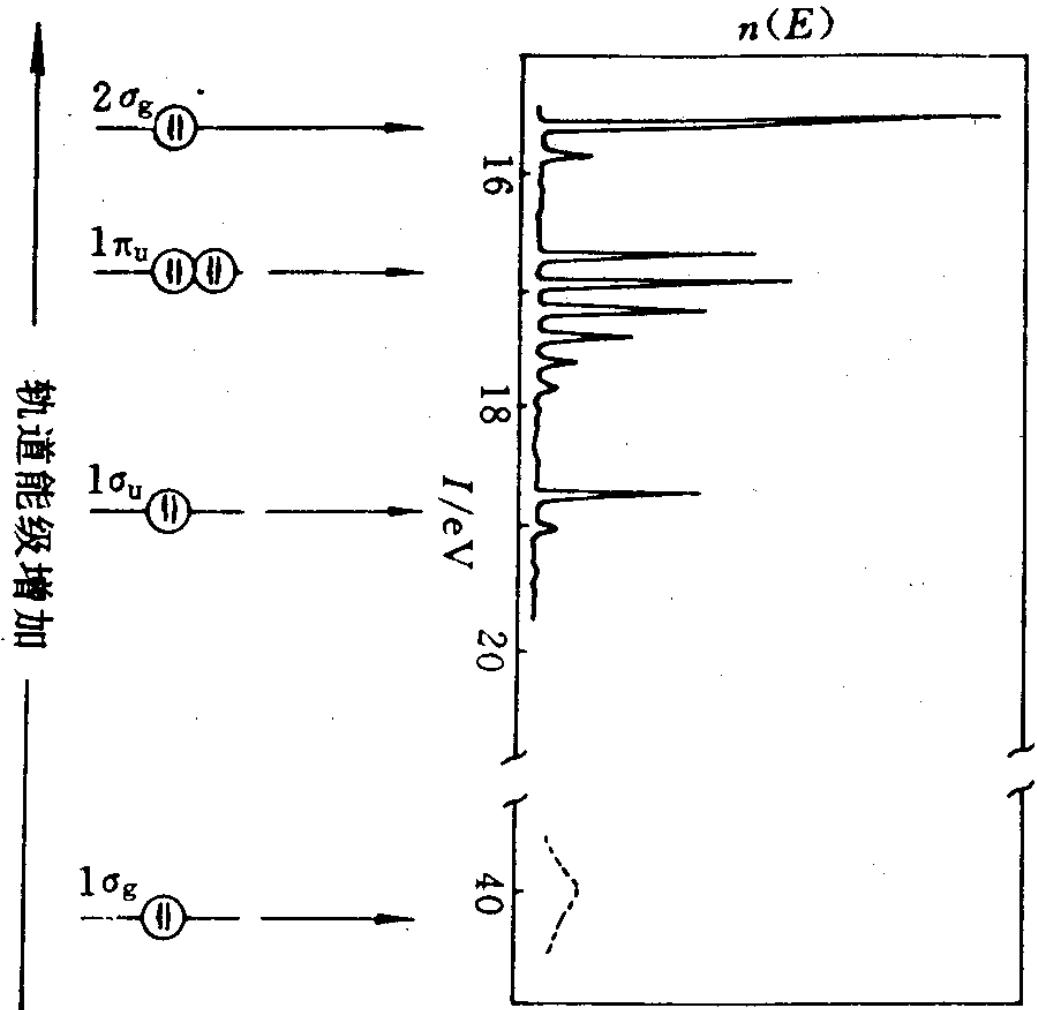


图 3.27 N_2 的分子轨道能级图与光电子能谱之间的关系
(只示出被占的分子轨道)

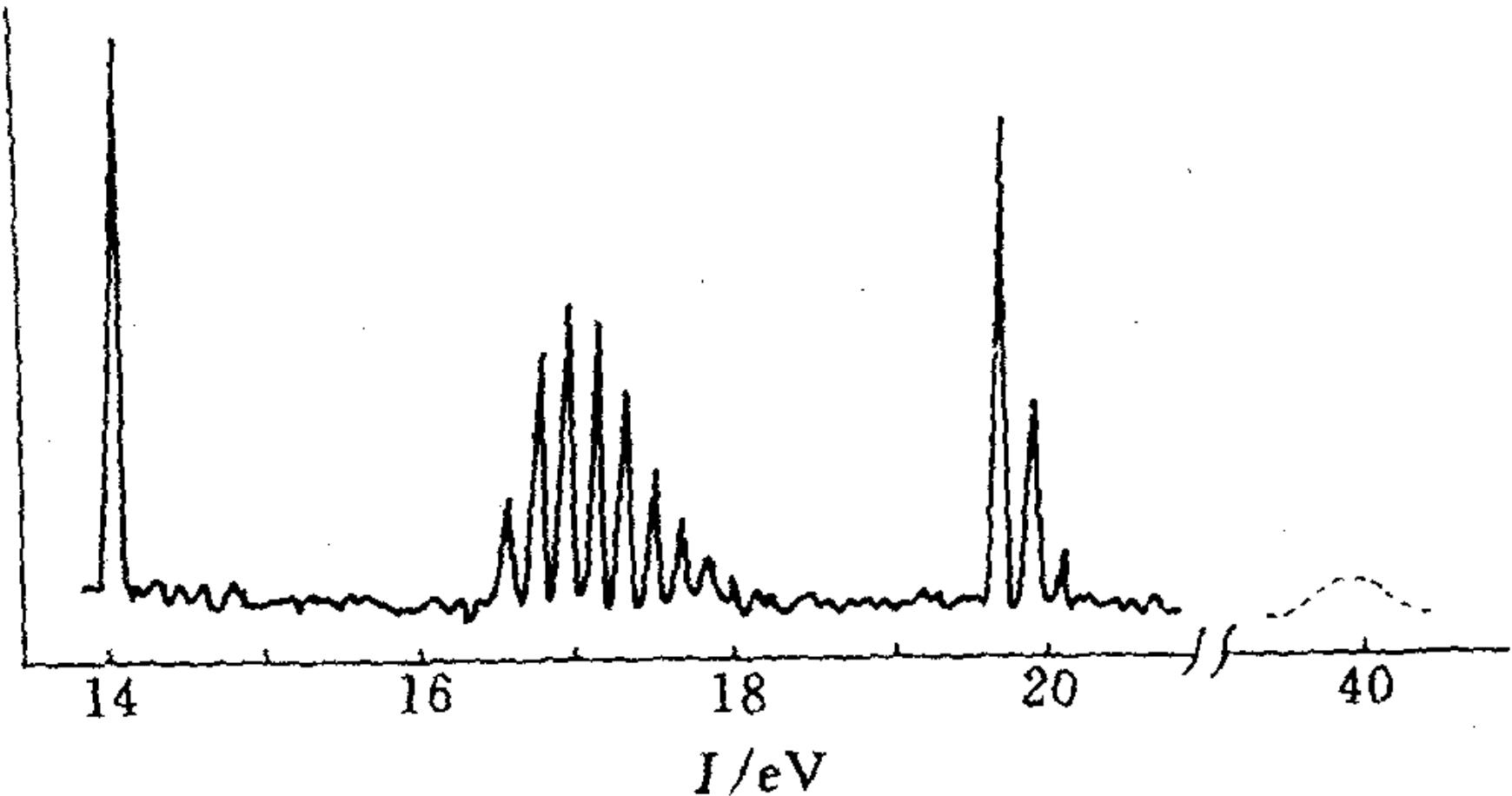


图 3.28 CO 的光电子能谱图

CO与N₂为等电子体，光电子能谱相似。

◆自旋—轨道耦合：

从某一全充满轨道击出一个电子后，该轨道上就有一个自旋未成对电子，设其轨道量子数为l。由于轨道运动和自旋运动的相互作用，将产生两种状态：

$$j_1 = l + 1/2, j_2 = l - 1/2$$

其能量差称为自旋—轨道耦合常数。这种分裂产生的两个峰的面积比为 $(2j_1+1):(2j_2+1)=(l+1):l$ 。

据此可由峰的强度比推知被击出电子的轨道角量子数。

例如，Ar的紫外光电子能谱的第一条谱线分裂为强度比为2:1的两个峰，便可推知被击出的电子是3p电子（l=1）。

3. O_2 的光电子能谱

O_2 分子的价层电子组态为 $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$ 。它的电子能谱图示于图 3.29 中。

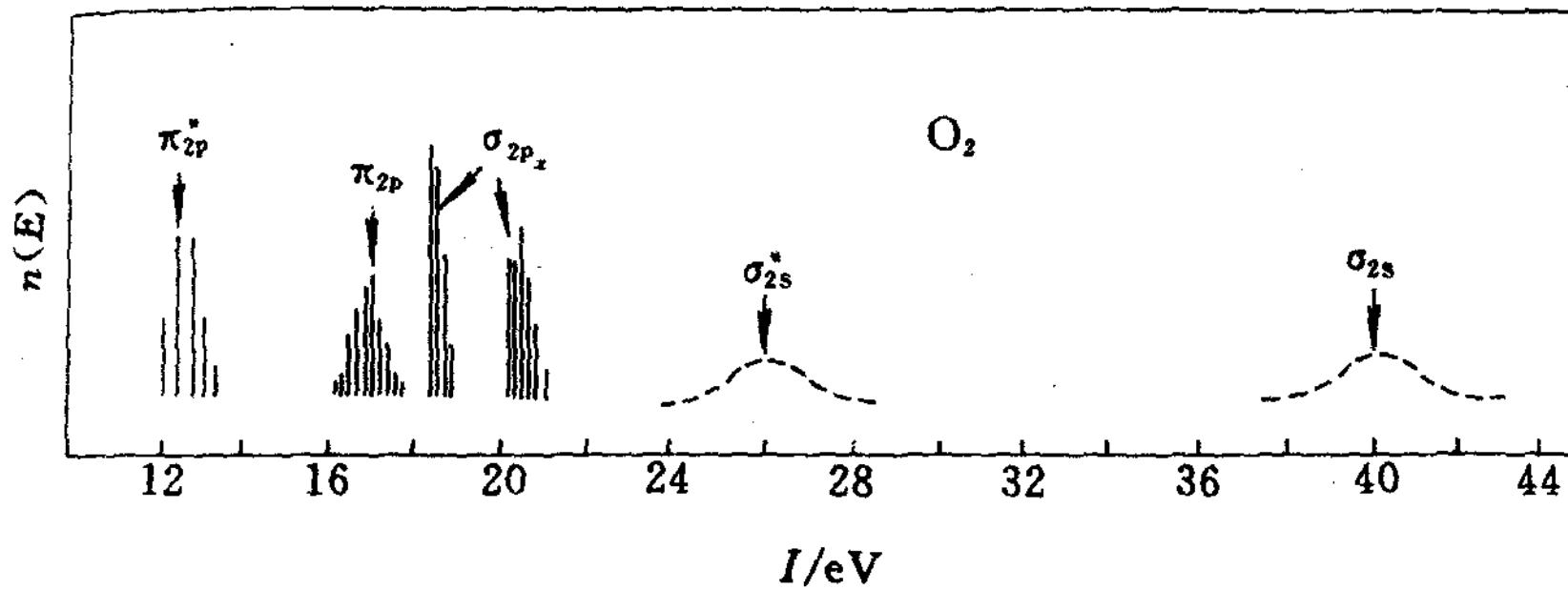


图 3.29 O_2 的光电子能谱图

- ① 第一电离能比 N_2 低；
- ② σ_{2p_z} 能带分裂为两个谱带，是因为自旋—自旋耦合；
- ③ σ_{2p} 和 π_{2p} 能级次序与 N_2 不同，是由于 $2s$ 和 $2p$ 混杂不明显。

- ① 谱图中出现两个强度比为4:1的峰，说明 B_5H_9 中有两种环境不同的B原子；
- ② 小峰的结合能小，说明其电子密度大，有明显的亲核性；
- ③ 由此推知，其结构为四方锥形。

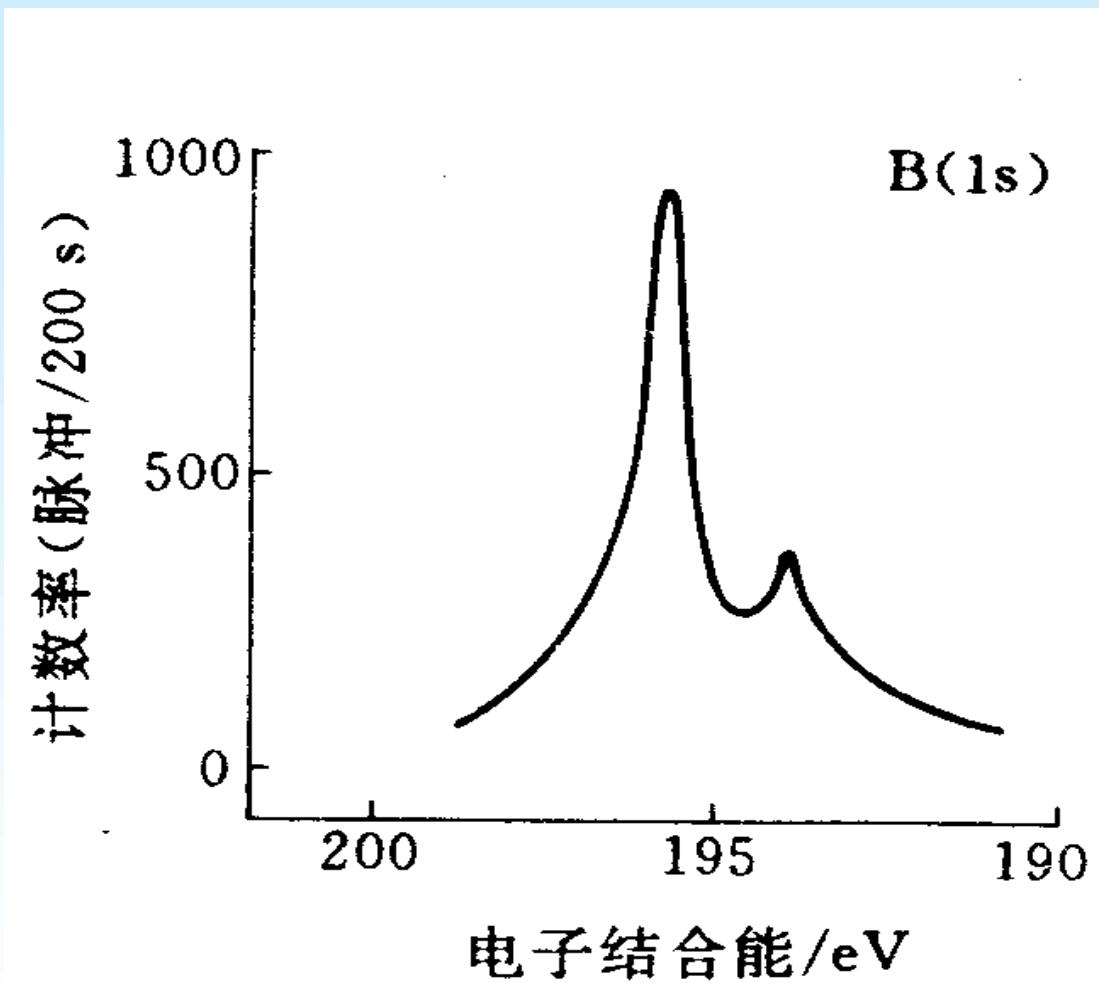


图 3. 30 B_5H_9 的 $\text{B}(1\text{s})\text{XPS}$

作业