

主题 9

分子结构

主题 8 中提出的一些概念，特别是那些有关轨道的概念，可以扩展开来描述分子的电子结构。目前，描述分子电子结构的两个主要量子力学理论为：“价键理论”（以共用电子对的概念为核心）及“分子轨道理论”（将电子处理为分布在分子中所有的原子核上）。

引言 玻恩 - 奥本海默近似

这里所探讨的理论和光谱结果的解释（主题 11）均以“玻恩 - 奥本海默近似”为出发点，它将分子中原子核和电子的相对运动进行了分离。

9A 价键理论

本专题的核心概念是共用电子对的波函数，并用其解释各种分子的结构。该理论介绍了化学中广泛应用的 σ 键和 π 键、激发和杂化等概念。

9A.1 双原子分子；9A.2 共振；9A.3 多原子分子

9B 分子轨道理论：氢分子离子

在分子轨道理论中，我们将原子轨道的概念扩展到“分子轨道”，即遍及分子中所有原子的波函数。本专题将主要以氢分子离子为例进行探讨，从而为该理论在更复杂分子上的应用奠定基础。

9B.1 原子轨道的线性组合；9B.2 轨道符号

9C 分子轨道理论：同核双原子分子

我们将建立的氢分子离子的分子轨道原理扩展到其他同核双原子分子和离子。两者的主要区别在于同核双原子分子的所有价层原子轨道都必须包括在内，且它们会产生更多不同的分子轨道。在本专题，我们将原子的构造原理扩展到分子轨道的填充中，并用于预测分子和离子的电子组态。

9C.1 电子组态；9C.2 光电子能谱

9D 分子轨道理论：异核双原子分子

异核双原子分子的分子轨道理论引入了两个原子上的原子轨道对分子轨道贡献不均等的可能性，即分子是极性的，可以用电负性的概念来表示极性。本专题主要介绍如何用量子力学理论来计算由不同原子轨道重叠所形成的分子轨道的形式及其能量。

9D.1 极性键与电负性；9D.2 变分原理

9E 分子轨道理论：多原子分子

大多数分子是多原子的，因此对它们的电子结构做出解释是很重要的。“休克尔方法”是早期解释平面共轭多烯电子结构的一种估算方法，它采用了粗糙的近似处理，但为更复杂的计算过程奠定了基础，后者催生了理论计算化学这一巨大而充满活力的领域。在这个领域里，可以通过精密的计算来预测分子的性质。本专题将简要介绍计算过程及其结果。

9E.1 休克尔近似；9E.2 应用；9E.3 计算化学

网络资源 这部分内容有何应用？

本主题中介绍的概念充斥于整个化学，并贯穿于全书。以两个生化方面的问题为例，在“应用案例 14”中，我们利用一些简单的概念来解释生命体中发生的小分子反应。“应用案例 15”则简单介绍计算化学在解释几个重要的生物分子热力学性质和光谱性质中的贡献。

玻恩 - 奥本海默近似

所有的分子结构理论从一开始就进行了同样的简化，虽然氢原子的薛定谔方程可以精确地求解，但是对于任何一个分子来说，都不可能获得其薛定谔的精确解，因为即使最简单的分子也是由三个粒子（两个原子核和一个电子）组成的。因此，通常采用玻恩 - 奥本海默近似（Born - Oppenheimer approximation）进行处理。在这种近似法中，由于原子核比电子重得多，移动相对缓慢。因此，当电子在原子核的场中运动时，原子核可以被视为静止。也就是说，假设原子核固定在任意位置，然后可以求解薛定谔方程，得到单独电子的波函数。

对双原子分子，使用玻恩 - 奥本海默近似时，设置核间距为一个固定值，可以求解电子的薛定谔方程并计算能量。在此基础上，计算不同核间距下对应的能量值，我们可以探讨分子能量随键长的变化规律，得到分子势能曲线（molecular potential energy curve，如图9.1所示）。由于静止原子核的动能为零，所以它被称为分子势能曲

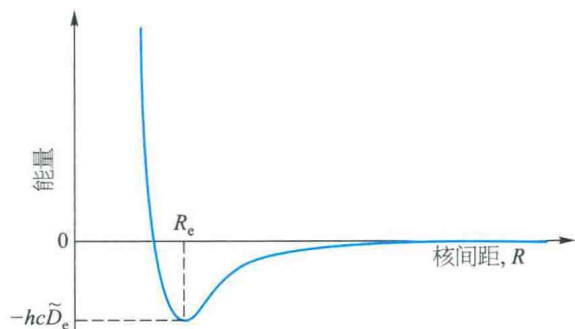


图9.1 分子势能曲线图（平衡键长对应能量的最小值）

线。一旦通过计算或实验测量（使用主题11中描述的光谱技术）确定了这条曲线，就可以确定平衡键长 R_e （equilibrium bond length，即曲线最小值处的核间距离）及键的解离能 $hc\tilde{D}_0$ （bond dissociation energy，其与井深 $hc\tilde{D}_e$ 即势能最小值低于分隔无限远的静态原子能量的差值密切相关）。当多原子分子中的多个分子参数发生变化，如键长和键角不同时，整个分子能量发生改变，即可获得一个势能面。分子的整体平衡形状对应于势能面的全局能量最低。

价键理论

► 为何需要学习这部分内容？

由价键理论引入的语言被广泛应用于化学中，特别是在对有机化合物的性质和反应的描述中。

► 核心思想是什么？

当一个原子的原子轨道上的一个电子与另一个原子的原子轨道上的一个电子的自旋配对时，就形成了键。

► 需要哪些预备知识？

需要了解原子轨道（专题 8A）以及归一化和正交性的概念（专题 7C）。本专题内容也用到泡利原理（专题 8B）。

先通过考察氢分子中的化学键来介绍价键理论（VB理论），然后将其基本概念应用于所有双原子和多原子分子及离子。

9A.1 双原子分子

对于在两个相距甚远的每个氢原子上的一个电子，其空间波函数为

$$\Psi(1,2) = \psi_{\text{H}1s_A}(r_1)\psi_{\text{H}2s_B}(r_2) \quad (9A.1)$$

如果电子1在原子A的H1s原子轨道上，而电子2在原子B的H1s原子轨道上，则此波函数可以简写成 $\Psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2)$ 。当A、B两个原子靠近时，不能确定在原子A上的是电子1还是电子2，因此，用 $\Psi(1,2) = \psi_A(2)\psi_B(1)$ 进行描述同样也是合理的。这种情况下，电子2在A上，电子1在B上。当这两种结果在量子力学中的概率相同时，系统的真实状态就可描述为各种可能情况的波函数的叠加（专题 7C）。因此，相比于任意一个单独波函数，对分子更好的描述应是这些波函数的线性组合（未归一化）之一，即 $\Psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1)$ 。结果表明，具有更低能量的组合应是中间为“+”号的那个。所以， H_2 分子中电子的价键波函数是

$$\Psi(1,2) = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) \quad \text{价键波函数} \quad (9A.2)$$

该线性组合较分离的原子或带“-”号的那个线性组合能量更低的原因可追溯至由 $\psi_A(1)\psi_B(2)$ 和 $\psi_A(2)\psi_B(1)$ 所表示的两个波型之间的相长干涉，以及所产生的电子在核间区域概率密度的增加（参见图 9A.1）。

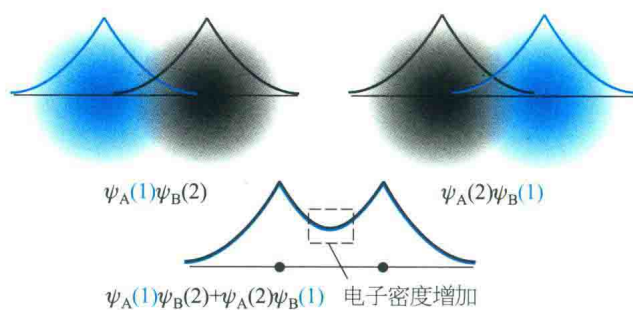


图 9A.1 很难表示价键波函数，因为它们同时涉及两个电子。这里的图示为一种尝试。电子1的原子轨道用蓝色阴影表示，电子2的原子轨道用灰色阴影表示。左边的插图表示 $\psi_A(1)\psi_B(2)$ ，右边的插图表示 $\psi_A(2)\psi_B(1)$ ，当这两种贡献叠加在一起时，蓝色贡献之间及灰色贡献之间有干涉，导致电子在核间区域的概率密度增强

简要说明 9A.1

式（9A.2）中的波函数可能看起来很抽象，但实际上可以用简单的指数函数来表示。如果使用专题 8A 中给出的 H1s 轨道（ $Z=1$ ）的波函数， r 为电子到各个原子核的距离，则可以得到以下等式：

$$\begin{aligned}\Psi(1,2) &= \frac{\psi_A(1)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{A1}/a_0} \times \frac{\psi_B(2)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{B2}/a_0} + \\ &\quad \frac{\psi_A(2)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{A2}/a_0} \times \frac{\psi_B(1)}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{B1}/a_0} \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} [e^{-(r_{A1}+r_{B2})/a_0} + e^{-(r_{A2}+r_{B1})/a_0}]\end{aligned}$$

式中 r_{A1} 是电子 1 到原子核 A 的距离, r_{B2} 是电子 2 到原子核 B 的距离, 以此类推。

式 (9A.2) 中的波函数所描述的电子分布称为 **σ 键** (**σ bond**)。σ 键围绕核间轴呈圆柱形对称。由于当沿着核间轴观察时, 它就像 s 轨道中的一对电子, 所以被称为 σ 键 (在希腊语中, σ 等价于 s)。

化学工作者认为, 当原子轨道重叠时, 两个电子的自旋成对, 从而形成共价键。可以证明, 自旋作用的起因是式 (9A.2) 中的波函数只能由两个自旋配对的电子形成。

如何完成? 9A.1 价键理论中电子对起源的建立

泡利原理要求两个电子的全波函数, 即含自旋的波函数, 在电子标号互换后改变符号 (专题 8B)。两个电子的整体价键波函数为

$$\Psi(1, 2) = [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)]\sigma(1, 2)$$

其中 σ 表示波函数的自旋分量。当标号 1 和 2 互换后, 这个波函数就变成

$$\begin{aligned}\Psi(2, 1) &= [\psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_B(2)]\sigma(2, 1) \\ &= [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)]\sigma(2, 1)\end{aligned}$$

泡利原理要求 $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$, 这只有当 $\sigma(2, 1) = -\sigma(1, 2)$ 时才能满足上述要求。具有此属性的两个电子自旋的组合为

$$\sigma_-(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

其对应于成对的电子自旋 (专题 8B)。因此, 如果电子自旋配对, 则可以获得更低能量的状态, 并因而形成化学键。自旋配对本身并不是目的, 而是一种途径, 借此获得对应低能量的波函数及其隐含的概率分布。

H_2 的价键描述可以应用于其他同核双原子分子。例如, 对 N_2 的讨论是以每个原子的价电子组态, 即 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 为出发点。在线形分子中, 通常将 Z 轴视为核间轴。因此, 每个原子被想象为有一个 $2p_z$ 轨道指向另一个原子上的 $2p_z$ 轨道 (图 9A.2), 而 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道则垂直于该核间轴。然后, 两个 $2p_z$ 轨道中的两个电子之间自旋配对, 从而形成一个 σ 键。它的空间波函数由式 (9A.2) 给出, 但现在 ψ_A 和 ψ_B 代表两个 $2p_z$ 轨道。

其余的 $N 2p$ 轨道 ($2p_x$ 和 $2p_y$) 不能融合形成 σ 键, 因为它们不具有绕核间轴的圆柱形对称性。相反, 它们融合形成两个 “π 键”。π 键 (π bond) 是由并排靠近的两个 p 轨道中的电子自旋配对所引起的 (图 9A.3)。之所以称之为 “π 键” 是由于当沿着核间轴观察时, π 键就像 p 轨道中的一对电子 (p 的希腊语为 π)¹。

在 N_2 中有两个 π 键, 一个是由两个相邻的 $2p_x$ 轨道上的电子自旋配对而成的, 另一个则是由两

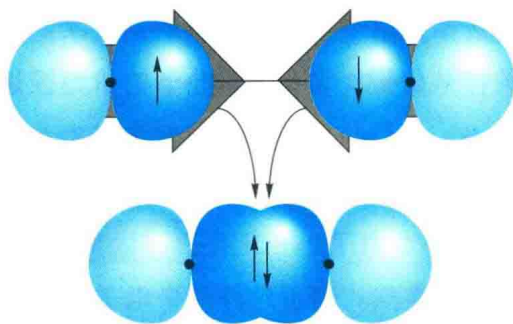


图 9A.2 两个共线 p 轨道中电子之间的自旋配对及轨道重叠导致形成一个 σ 键

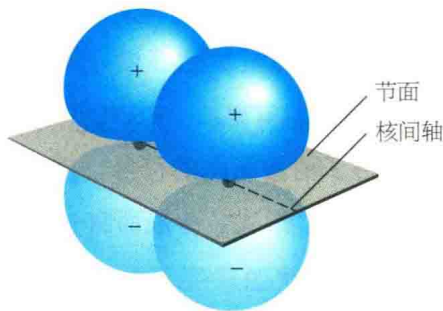


图 9A.3 π 键是由垂直于核间轴的两个 p 轨道中的电子之间的自旋配对和轨道重叠所致。该键拥有两瓣电子密度, 由一个节面隔开

1 π 键也可以由具有合适空间方位的 d 轨道形成。

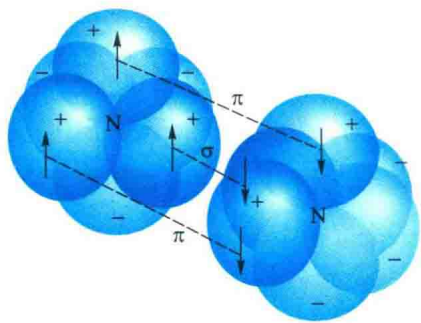


图9A.4 氮分子中的成键结构，由一个 σ 键和两个 π 键组成。整体电子云密度绕核间轴呈圆柱形对称分布

个相邻的 $2p_y$ 轨道上的电子自旋配对而成的。因此， N_2 中的总体成键形式是一个 σ 键加两个 π 键（图9A.4），这与 N_2 的Lewis结构（ $:N \equiv N:$ ）是一致的。

9A.2 共振

由价键理论引入化学的另一个术语是**共振**（resonance），即表示相同原子核骨架中不同电子分布的波函数的叠加。为了理解其含义，考察一个以纯粹共价键结合的HCl分子的价键描述，其可写作 $\Psi_{H-Cl} = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ ，其中 ψ_A 代表一个H1s轨道， ψ_B 代表一个Cl3p轨道。这种描述允许当电子2在Cl原子上时电子1在H原子上，反之亦然。但不允许两个电子都在Cl原子上 $[(\Psi_{H^+Cl^-} = \psi_B(1)\psi_B(2))$ ，代表离子形式 $H^+Cl^-]$ 或者两个电子同时存在于H原子上 $[\Psi_{H^-Cl^+} = \psi_A(1)\psi_A(2)]$ ，表示更不可能的离子形式 H^-Cl^+ 。共价表述和离子表述的结合能够更好地描述分子波函数，可以写作 $\Psi_{HCl} = \Psi_{H-Cl} + \lambda\Psi_{H^+Cl^-}$ （ λ 为非零系数），其中使用了稍微简化的符号，并忽略了几乎不可能存在的 H^-Cl^+ 形式。一般而言：

$$\Psi = \Psi_{\text{covalent}} + \lambda\Psi_{\text{ionic}} \quad (9A.3)$$

式中 Ψ_{covalent} 为纯共价键形式的两电子波函数， Ψ_{ionic} 为纯离子键形式的两电子波函数。本例中，其中一个结构是纯共价形式的，另一个是纯离子形式的。因此，它被称为**离子-共价共振**（ionic-

covalent resonance）。此（非归一化的）波函数，称为**共振杂化式**（resonance hybrid），可解释为：当考察一个分子时，发现它呈现离子结构的概率与 λ^2 成正比。如果 $\lambda^2 \ll 1$ ，波函数中共价表述占主导地位；而当 $\lambda^2 \gg 1$ 时，则离子表述占主导地位。共振并非两种状态之间的一种摇曳，而是两者属性的一种混合。它只是一种数学工具，借此得到比任何仅由一种电子结构贡献所代表的波函数更接近分子真实波函数。

变分原理（variation principle）提供了一种计算 λ 值的系统方法：

当采用任意波函数计算能量时，计算值将永远不小于其真实能量。

变分原理

（这一原理将在专题9C中导出并使用。）这里，我们称任意波函数为**尝试波函数**（trial wavefunction）。该原理意味着，如果能量，即哈密顿算符的期望值，是由具有不同 λ 值的多种尝试波函数计算得到的，那么 λ 的最佳值将对应最低的能量值。因而，离子态波函数对共振的贡献与 λ^2 成正比。

简要说明9A.2

考虑由式（9A.3）所描述的一个键，如果当 $\lambda = 0.1$ 时，分子的能量达到最低，那么分子中键的最佳表述形式为波函数 $\Psi = \Psi_{\text{covalent}} + 0.1\Psi_{\text{ionic}}$ 所描述的一种共振结构。这一波函数意味着在此分子中共价形式分子和离子形式分子出现的概率比为100:1（因为 $0.1^2 = 0.01$ ）。

9A.3 多原子分子

多原子分子中的每一个 σ 键都是由围绕着相关核间轴呈圆柱形对称的原子轨道中的电子自旋配对所形成的。同样地， π 键则是由具有适当对称性的原子轨道中电子的配对所形成的。

简要说明 9A.3

对水分子的价键描述如下：一个氧原子的价电子组态为 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 。氧原子的 $2p$ 轨道中的两个未配对电子可以各自与 $H1s$ 轨道中的一个电子配对，每次结合形成一个 σ 键（每个键绕各自的 $O-H$ 核间轴呈圆柱形对称）。由于 $2p_y$ 轨道和 $2p_z$ 轨道彼此垂直，这两个 σ 键也彼此垂直（图 9A.5）。因此，可以预测水分子为角形分子，这与实际是相符的。然而，理论预测的键角为 90° ，而实际键角为 104.5° 。

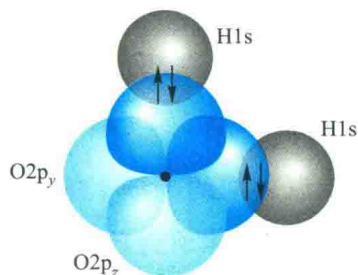
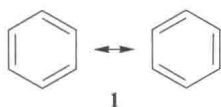


图 9A.5 在 H_2O 分子结构图中，每个键由一个 $H1s$ 电子和一个 $O2p$ 电子的相互重叠和自旋配对形成

共振在多原子分子的价键理论描述中起着重要的作用。最著名的共振例子之一是价键理论对苯的描述，其中分子的波函数被写为两个共价 Kekulé 结构的多电子波函数的叠加：

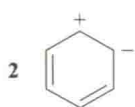
$$\Psi = \Psi(\text{Kekulé 1}) + \Psi(\text{Kekulé 2}) \quad (9A.4)$$

这两种结构具有相同的能量，因此它们对叠加形成新的波函数的贡献是相等的。在这种情况下，共振 [用双箭头 (1) 表示] 的效果是将双键特性分布在环上，并使所有碳碳键的长度



和强度相同。共振概念的引入使波函数得到了改善，因为它允许电子调整为能量更低的分布。这种能量降低被称为分子的 **共振稳定 (resonance stabilization)**，根据价键理论，共振稳定在很大程度上是芳香环结构异常稳定的原因。共振的结果总是降低能量，当两种结构有相似的能量时，能量降低程度是最大的。如果允

许掺和少量如 (2) 所示的离子结构，即考虑离子-共价共振



的情况，则苯的波函数还将得到进一步改善，计算得到的分子能量也将进一步降低。

(a) 激发

价键理论原始形式的一个缺陷是它不能解释碳通常的四价（它形成四个键的能力）。碳的基态电子组态是 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，这表明一个碳原子应该只能形成两个键，而不是四个。

当允许电子被**激发 (promotion)**到更高能量的轨道上时，该缺陷即可得到克服。例如，在碳原子中，将一个 $2s$ 电子激发到一个 $2p$ 轨道可以导致其电子组态变为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，其中，四个未配对电子在单独的轨道上。这些电子可能与由其他四个原子提供的轨道（如 CH_4 分子中的四个 $H1s$ 轨道）中的四个电子配对，从而形成四个 σ 键。虽然激发电子需要能量，但被激发原子形成四个键所释放的能量与未激发原子形成两个键时所释放的能量差可以补偿激发所需要的能量。

电子激发以形成四个键是碳的一个特征，因为激发所需要的能量很小，被激发的电子离开一个全满的 $2s$ 轨道，进入一个空 $2p$ 轨道，能够明显缓解其基态时电子与电子间的相互排斥作用。然而，激发不是一个原子因何种原因被激发而形成键的“真实”发生的过程，而是对成键过程中总体能量改变的概念上的描述。

简要说明 9A.4

硫可以形成六个键（一个“扩展的八面体”），如分子 SF_6 中的 S 原子。由于 S 原子的基态电子组态为 $[Ne]3s^2 3p^4$ ，这种形成六个键的成键形式需要将一个 $3s$ 电子和一个 $3p$ 电子激发到能量相近的两个不同 $3d$ 轨道上，从而产生 $[Ne]3s^1 3p^3 3d^2$ 这一假想的电子组态，六个不同轨道上的价电子可与六个 F 原子提供的六个电子形成键。

(b) 杂化

价键理论对 CH_4 分子（及其他烷烃分子）中的成键描述仍然是不完整的，因为它意味着存在同一种类型的三个 σ 键（由 $H1s$ 和 $C2p$ 轨道形成）和一个性质明显不同的第四个 σ 键（由 $H1s$ 和 $C2s$ 形成）。当认为激发原子的电子密度分布等价于在同一原子中电子填充在 $C2s$ 和 $C2p$ 轨道重叠形成的

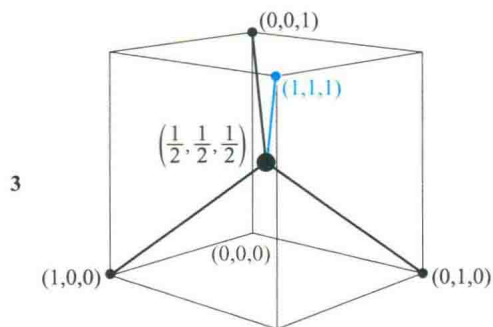
杂化轨道 (hybrid orbital) 中的电子密度分布时, 就能解决这个问题。杂化的起源可以理解为把原子中的四个原子轨道看作以核为中心, 在不同区域产生相长干涉或相消干涉作用的波, 进而形成四个新的形状。

当考虑 CH_4 的四面体排布时, 可以构造出形成四个等价杂化轨道的特定线性组合。

如何完成? 9A.2 构造四面体杂化轨道

四面体结构中的每根键都可以看作指向单位立方体 (3) 的一个顶点。假设每个杂化轨道都可以写成 $h = as + b_x p_x + b_y p_y + b_z p_z$ 的形式。对于指向坐标为 (1, 1, 1) 的顶点的杂化轨道 h_1 , 三个 p 轨道必须有相等的贡献, 所以三个系数 b 可以设置为彼此相等, 上式可简化为 $h_1 = as + b(p_x + p_y + p_z)$ 。另外三个杂化轨道的成分相同 (它们是等价的, 仅在空间中的方向存在差异), 但与 h_1 正交。这种正交性可以通过在总组成相同时为 p 轨道选择不同的符号来实现。例如, 选择 $h_2 = as + b(-p_x - p_y + p_z)$, 正交条件为

$$\begin{aligned} \int h_1 h_2 d\tau &= \int [as + b(p_x + p_y + p_z)][as + b(-p_x - p_y + p_z)] d\tau \\ &= a^2 \int s^2 d\tau - b^2 \int p_x^2 d\tau - \dots - ab \int sp_x d\tau - \dots - b^2 \int p_x p_y d\tau + \dots \\ &= a^2 - b^2 - b^2 + b^2 = a^2 - b^2 = 0 \end{aligned}$$



积分值源于原子轨道的归一化和相互正交性 (专题7C)。由此得出一个解是 $a = b$ (另一解为 $a = -b$, 对应于为 p 轨道选择不同的绝对相位), 且两个杂化轨道是 $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ 和 $h_2 = s - p_x - p_y + p_z$ 。类似地, 可得到另外两个杂化轨道是 $h_3 = as + b(-p_x + p_y - p_z)$ 或 $h_4 = as + b(p_x - p_y - p_z)$ 。归纳起来有

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \quad \text{sp}^3 \text{ 杂化轨道} \quad (9A.5)$$

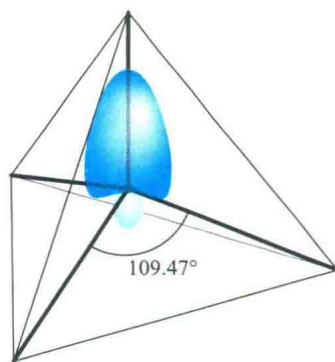


图9A.6 由同一原子上的 s 和 p 轨道相互重叠形成的 sp^3 杂化轨道。有四个这样的杂化轨道: 每一个都指向正四面体的一个顶点。总电子密度保持球形对称

由于各轨道之间的干涉, 每个杂化轨道都含有一个指向正四面体顶点方向的大电子云波瓣 (图 9A.6)。杂化轨道轴之间的夹角是四面体角, 即 $\arccos(-\frac{1}{3}) = 109.47^\circ$ 。因为每个杂化轨道都是由一个 s 轨道和三个 p 轨道构成的, 所以它被称为 sp^3 杂化轨道 (sp^3 hybrid orbital)。

现在, 我们可以直截了当地理解价键理论对 CH_4 分子的描述是如何产生含有四个等价 C-H 键的四面体分子。激发后的 C 原子的每个杂化轨道都包含单个未成对的电子, 一个 $\text{H}1s$ 电子可以与其中的每个电子配对, 从而产生指向四面体顶点的一个 σ 键。例如, 由杂化轨道 h_1 和 $1s_A$ 轨道形成的键的 (未归一化的) 两电子波函数是

$$\Psi(1,2) = h_1(1)\psi_{\text{H}1s}(2) + h_1(2)\psi_{\text{H}1s}(1) \quad (9A.6)$$

对于 H_2 分子, 为了得到这种波函数形式, 由价键理论描述的两个电子必须配对。因为每个 sp^3 杂化轨道都具有相同的成分, 所以所有四个 σ 键都是等同的, 除了它们在空间中的取向不同 (图 9A.7)。

由于 s 轨道与 p 轨道正半叶之间的相长干涉, 导致杂化轨道在核间区域振幅增强。因此, 它成键时的键强大于由单个 s 或 p 轨道形成键的强度。这种增加的键强也是另一个有助于补偿电子激发所需能量的因素。

N 个原子轨道的杂化总是形成 N 个杂化轨道, 这些轨道可以形成键或含有孤对电子 (lone pairs of electrons), 即不直接参与成键的电子对 (但可

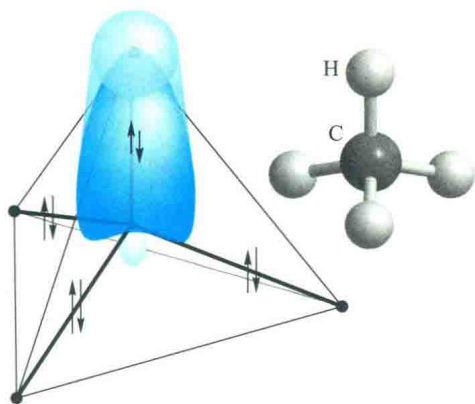


图9A.7 每个 sp^3 杂化轨道通过与位于四面体顶点处的一个 $H1s$ 轨道重叠形成一个 σ 键, 该模型与 CH_4 中四个键的等价性一致

能影响分子的形状)。

简要说明9A.5

为了能用价键理论来解释观察到的 H_2O 分子中键角为 104.5° , 我们必须假设氧原子的 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化。作为一级近似, 假设它们杂化形成四个等价的 sp^3 杂化轨道。其中四个电子成对并占据两个杂化轨道, 成为孤对电子; 剩下的两个电子与 H 原子上的两个电子配对形成两个夹角为 109.5° 的 $O-H$ 键。实际的杂化方式与假设是稍有区别的, 这可以解释为什么观察到的键角并非精确的四面体夹角。

杂化也可以用来描述乙烯分子 $H_2C=CH_2$ 的结构和双键抗扭转的刚性。乙烯分子是平面结构的, $H-C-H$ 和 $H-C-C$ 键角接近 120° 。每个 C 原子被看作激发为 $2s^1 2p^3$ 电子组态进而形成 σ 键结构。然而, 这里并未采用所有四个轨道进行杂化, 而是形成了 sp^2 杂化轨道 (sp^2 hybrid orbital), 其形式为

$$\begin{aligned} h_1 &= s + 2^{1/2} p_y \\ h_2 &= s + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \quad \text{sp}^2 \text{ 杂化轨道} \\ h_3 &= s - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y \end{aligned} \quad (9A.7)$$

这些杂化轨道位于一个平面内, 指向等边三角形的三个顶点, 彼此间的夹角为 120° (图9A.8)。第三个 $2p_z$ 轨道不参与杂化, 它位于垂直于杂化轨道形成的平面的轴上。我们使用符号不同的系数来保证杂化是相互正交的, 也保证了原

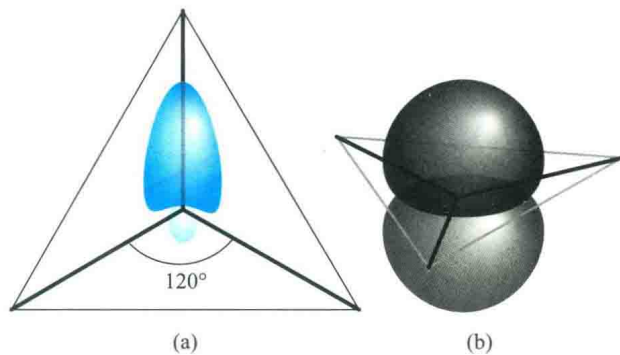


图9A.8 (a) 一个 s 轨道和两个 p 轨道可以杂化形成三个指向等边三角形三个顶点的等价轨道。(b) 剩余未杂化 p 轨道与平面垂直

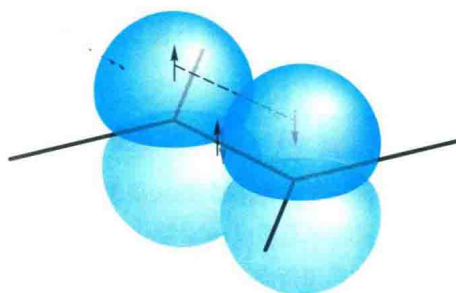


图9A.9 乙烯分子中双键结构的示意图 (图中仅明确地显示 π 键)

子轨道间的相长干涉发生在不同的空间区域, 从而得到插图中的模型。 sp^2 杂化的 C 原子与另一个 C 原子上的杂化轨道或 $H1s$ 轨道自旋配对形成三个 σ 键。因此, σ 键骨架包含彼此成 120° 的 $C-H$ 和 $C-C$ σ 键。当两个 $-CH_2$ 基团位于同一平面时, 两个未杂化的 p 轨道中的电子可以配对并形成 π 键 (图9A.9)。这种 π 键的形成将分子骨架固定为平面结构, 因为一个 $-CH_2$ 基团相对于另一个 $-CH_2$ 基团的任何旋转都会导致 π 键的削弱 (从而会增加分子的能量)。

相同的描述过程也可应用于线形的乙炔分子 $HC\equiv CH$ 。这里, C 原子采用 sp 杂化 (sp hybridization), 杂化原子轨道形成 σ 键, 其形式为

$$h_1 = s + p_z \quad h_2 = s - p_z \quad \text{sp 杂化轨道} \quad (9A.8)$$

这两个杂化轨道沿着核间轴 (通常是线性分子中的 z 轴) 方向。它们中的电子与另一个 C 原子上对应的杂化轨道中的电子或 $H1s$ 轨道中的一个电子配对成键。每个原子上剩余的两个与核间轴垂直的 p 轨道上的电子则可以配对形成两个垂直的 π 键 (图9A.10)。

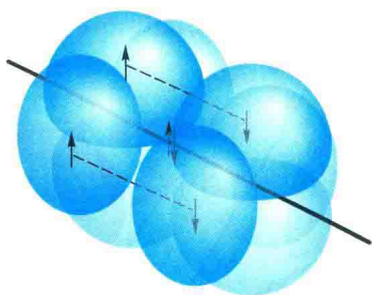


图9A.10 乙炔分子中三键结构的示意图（图中仅明确地显示 π 键。总电子密度围绕分子轴呈圆柱形对称分布）

其他杂化形式，特别是涉及d轨道的杂化形式，经常被用于与其他分子几何结构相一致的分

子结构的价键理论描述中被（表9A.1）。

简要说明9A.6

考虑八面体结构的分子，如 SF_6 。根据“简要说明9A.4”所述，S原子中电子的激发形成 sp^3d^2 杂化，产生六个等效的杂化轨道，且每个杂化轨道指向正八面体对应的顶点。

表9A.1 轨道杂化类型

配位数	构型	组成
2	线形	sp , pd , sd
	角形	sd
3	平面三角形	sp^2 , p^2d
	非对称平面形	spd
	三角锥形	pd^2
	四面体形	sp^3 , sd^3
4	不规则四面体形	spd^2 , p^3d , dp^3
	平面正方形	p^2d^2 , sp^2d
	三角双锥形	sp^3d , spd^3
5	四角锥形	sp^2d^2 , sd^4 , pd^4 , p^3d^2
	平面五边形	p^2d^3
	八面体形	sp^3d^2
6	三角棱柱形	spd^4 , pd^5
	三角反棱柱形	p^3d^3

概念清单

- ☐

1. 当一个原子的原子轨道中的电子与另一个原子的原子轨道中的电子的自旋配对时可以形成键。
- ☐

2. σ 键绕核间轴呈圆柱形对称。
- ☐

3. 共振是核排布相同但电子分布不同的结构的叠加。
- ☐

4. π 键与垂直于核间轴的p轨道对称性相同。
- ☐

5. 激发指电子进入空轨道以便形成额外的键的一种概念上的描述。
- ☐

6. 杂化指同一个原子上的多个原子轨道的混合，其目的是为了得到有合适方向的轨道并增强原子轨道间的重叠。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
价键波函数	$\Psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$	自旋必须配对*	9A.2
共振	$\Psi = \Psi_{\text{covalent}} + \lambda \Psi_{\text{ionic}}$	离子 - 共价共振	9A.3
杂化	$\lambda \Psi_{\text{ionic}} h = as + bp$	同一原子上的所有原子轨道： 正文中有具体形式	9A.5, 9A.7, 9A.8

* 自旋贡献为 $\sigma_{-}(1, 2) = \frac{1}{2^{1/2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ 。

分子轨道理论：氢分子离子

► 为何需要学习这部分内容？

在单个分子和固体中，分子轨道理论是几乎所有化学键描述的基础。

► 核心思想是什么？

分子轨道是分布在分子中所有原子上的波函数，通常表示为原子轨道的线性组合。

► 需要哪些预备知识？

需要熟悉原子轨道的形状（专题8A）及如何利用波函数计算能量（专题7C）。整个讨论都是在玻恩-奥本海默近似的框架内（参见本主题引言）。

在分子轨道理论（molecular orbital theory, MO理论）中，电子不属于特定的键，而是遍布于整个分子中。该理论比价键理论（专题9A）更为成熟，它提供了现代讨论化学键时广泛使用的一些术语。为介绍这一理论，我们沿用专题8A的策略（以单电子H原子为基本物质讨论原子结构，进而对多电子原子的结构进行解释）。本专题将以最简单的氢分子离子 H_2^+ 为例介绍该理论的基本特征，然后在后续章节中应用于描述更复杂体系的结构。

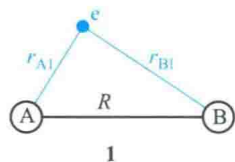
9B.1 原子轨道的线性组合

H_2^+ 中单电子哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right) \quad (9B.1)$$

式中 r_{A1} 和 r_{B1} 是电子与两个原子核A和B的距离（1）， R 是两个原子核之间的距离。在 V 的表达式中，括号中的前两项

代表电子与原子核之间的作用产生的吸引贡献，剩下的一项是原子核之间的排斥作用。基本常数的组合 $e^2/4\pi\epsilon_0$ 在本专题中广泛出现，将其记作 j_0 。



求解薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 得到的单电子波函数称为分子轨道（molecular orbitals）。分子轨道 ψ 通过 $|\psi|^2$ 的值给出电子在分子中的分布。分子轨道与原子轨道类似，只是分子轨道遍布于整个分子。

（a）线性组合的构建

对于 H_2^+ ，在玻恩-奥本海默近似下，薛定谔方程可被解析求解，但波函数是非常复杂的函数；此外，求解不能推广到多原子系统。这里，我们将采用更简单的方法，尽管更为近似，但可以容易地推广到其他分子中。

如果一个电子既可以在原子A的原子轨道 ψ_A 中出现，也可以在原子B的原子轨道 ψ_B 中出现，那么总的波函数就是这两个原子轨道的叠加：

$$\psi_{\pm} = N_{\pm} (\psi_A \pm \psi_B) \quad \text{原子轨道的线性组合} \quad (9B.2)$$

对 H_2^+ 而言，式（9B.2）中 ψ_A 和 ψ_B 分别是原子A和原子B上的1s原子轨道， $N_{\pm}$ 是归一化因子。式（9B.2）表示的叠加类型可以用原子轨道的线性组合（linear combination of atomic orbitals, LCAO）这一术语表示，由原子轨道的线性组合形成的近似分子轨道称为LCAO-MO。正如我们所讨论的，围绕核间轴呈圆柱形对称的分子轨道被称为 σ 轨道，因为当沿轴观察时，其类似于一个s轨道；更为确切说，其绕核间轴的轨道角动量为零。

例题 9B.1 分子轨道的归一化

将式 (9B.2) 中的分子轨道 ψ_+ 归一化。

整理思路 我们需要找到归一化常数 N_+ , 以使 $\int \psi^* \psi d\tau = 1$, 其积分区域为整个空间范围。为此, 需要将 LCAO 代入积分式中, 并利用原子轨道都各自归一化的这一事实。

解: 将波函数代入得到

$$\int \psi^* \psi d\tau = N_+^2 \left(\underbrace{\int \psi_A^2 d\tau}_1 + \underbrace{\int \psi_B^2 d\tau}_1 + 2 \underbrace{\int \psi_A \psi_B d\tau}_S \right) = 2(1+S)N_+^2$$

式中 $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$, 其值取决于核间距离的大小(该“重叠积分”将在之后的讨论中发挥重要作用)。为了使积分等于 1, 则

$$N_+ = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

对于在其平衡键长下的 H_2^+ , $S \approx 0.59$, 因此 $N_+ = 0.56$ 。

自测题 9B.1 当 $S = 0.59$ 时, 将式 (9B.2) 中的轨道 ψ_- 归一化并求解 N_- 的值。

$$N_- = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}}$$

图 9B.1 给出了式 (9B.2) 中的分子轨道 ψ_+ 的振幅等值线。使用商业化软件可以容易地获得这样的图形, 且计算相当简捷, 因为只需要输入两个原子轨道的数学形式, 剩余的工作由软件完成。

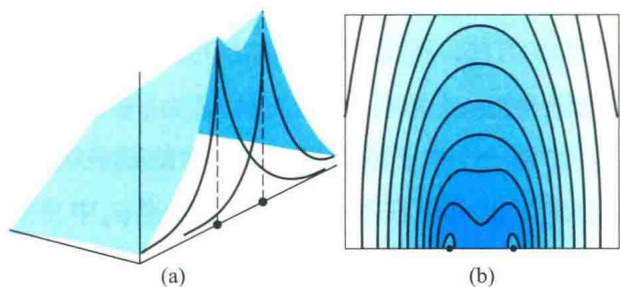


图 9B.1 (a) 氢分子离子在包含两个核的平面中的成键分子轨道振幅。(b) 振幅的等值线表示

简要说明 9B.1

图 9B.2 所示的等幅面是用下面两个 $H1s$ 轨道计算得到的:

$$\psi_A = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{A1}/a_0} \quad \psi_B = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r_{B1}/a_0}$$

并且我们注意到 r_{A1} 和 r_{B1} 不是相互独立的 (1)。当以基于原子 A 的笛卡儿坐标 (2) 表示时, 半径可写作 $r_{A1} = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ 和 $r_{B1} = [x^2 + y^2 + (z-R)^2]^{1/2}$, 其中 R 是键长。对 ψ_- 的重复计算结果如图 9B.3 所示。

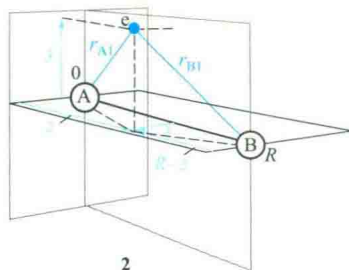


图 9B.2 氢分子离子波函数 ψ_+ 的等幅面

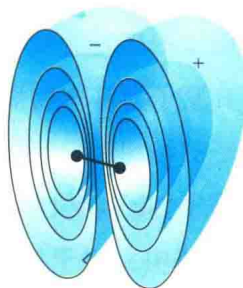


图 9B.3 氢分子离子波函数 ψ_+ 的等幅面

(b) 成键轨道

根据玻恩理论的解释, 在 H_2^+ 内每个点上电子的概率密度与该点波函数模的平方成正比, 对应于式 (9B.2) 中 (实) 波函数 ψ_+ 的概率密度为

$$\psi_+^2 \propto \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B \quad \text{成键概率密度} \quad (9B.3)$$

图 9B.4 表示了这种概率密度。在核间区域, 一个明显的特征是两个原子轨道具有相似的振幅。根据式 (9B.3), 总概率密度与以下各项的总和成正比:

- ψ_A^2 , 电子在原子 A 周围的概率密度项;
- ψ_B^2 , 电子在原子 B 周围的概率密度项;
- $\psi_A\psi_B$, 两个原子轨道对概率密度的额外贡献。

其中, 最后一项 **重叠密度 (overlap density)** 是至关重要的, 因为它表示电子出现在核间区域的概

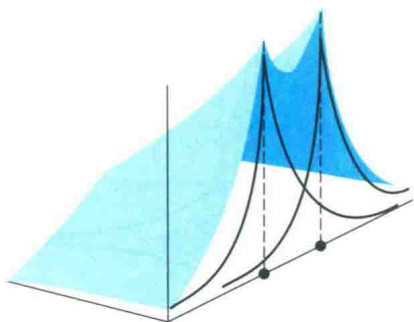


图9B.4 通过形成用于构建图9B.2的波函数的平方所计算的电子密度(注意在核间区域电子密度的累积)

率增大。概率密度的增强可以追溯到两个原子轨道的相长干涉: 每个原子轨道在核间区域都具有正振幅, 因此总振幅大于电子被限制在单个原子周围时的振幅。该现象总结为

原子轨道重叠并产生相长干涉时, 电子密度的积累形成了键。

这一现象可以基于核间电子密度的积累使电子处于一个可以同时与两核强烈相互作用的位置这一概念来进行常规解释。因此, 分子的能量低于两个孤立原子的能量, 而在孤立原子中, 每个电子仅可以与一个核强烈地相互作用。然而, 这种传统的解释也存在争议, 因为将电子从一个核移至核间区域会增加其势能。现代对此的解释(仍存在争议)并不是来自这里给出的简单LCAO处理。看来好像在电子进入核间区域的同时, 原子轨道也在缩小。这种轨道收缩增大了电子与核之间的吸引, 超过了由于电子移至核间区域导致的吸引力减小值, 因此产生了净的势能降低。同时, 由于波函数的曲率发生了变化, 电子的动能也发生改变, 但动能的变化是由势能的变化主导的。在下面的讨论中, 化学键的强度归因于核间区域电子密度累积的程度。在比 H_2^+ 更复杂的分子中, 能量降低的真正来源可能就是这种电子密度的累积或某一间接但相关的作用。

刚刚所描述的 σ 轨道是**成键轨道**(bonding orbital)的一个例子, 当成键轨道填充电子时, 它将促进两个原子结合。一个占据 σ 轨道的电子称为 σ 电子(σ electron), 如果分子中仅存在一个电子

(如在 H_2^+ 的基态中), 则分子的组态为 σ^1 。

σ 轨道的能量 E_σ 为¹

$$E_\sigma = E_{\text{H}1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j+k}{1+S} \quad \text{成键轨道的能量} \quad (9\text{B.4})$$

式中 $E_{\text{H}1s}$ 是 $\text{H}1s$ 轨道的能量, j_0/R 是两个原子核之间的排斥势能(记得 j_0 是 $e^2/4\pi\epsilon_0$ 的简写), 且有

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0} \quad (9\text{B.5a})$$

$$j = j_0 \int \frac{\psi_A^2}{r_B} d\tau = \frac{j_0}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right] \quad (9\text{B.5b})$$

$$k = j_0 \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_B} d\tau = \frac{j_0}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0} \quad (9\text{B.5c})$$

需要注意的是

$$\begin{aligned} \frac{j_0}{a_0} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{\pi m_e e^2}{\epsilon_0 h^2} \\ &= \frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 h^2} = 2hc\tilde{R}_\infty \end{aligned} \quad (9\text{B.5d})$$

$2hc\tilde{R}_\infty$ 的数值(以电子伏特作为单位时)为27.21 eV。积分如图9B.5所示, 对其解释如下:

- 三个积分均为正值, 并且在核间距增大时衰减至趋向于零(S 和 k 是由于指数项, j 则是由于因子 $1/R$)。在专题9C中将更详细地讨论积分 S 。
- 积分 j 是一个核与以另一个核为中心的电子密度之间相互作用的一种度量。
- 积分 k 是一个核与由重叠引起的核间区域过剩电子密度之间相互作用的一种度量。

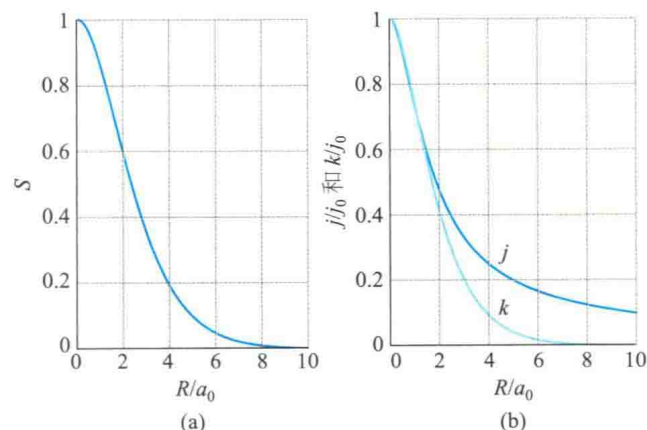


图9B.5 H_2^+ 中积分(a) S 、(b) j 及 k 与核间距离的关系

1 对于式(9B.4)的推导, 请参阅本网站上的“深入了解4”。

简要说明9B.2

结果表明(见下),在 $R = 2.49a_0$ 处, E_σ 有最小值。在该核间距下,有

$$S = \left(1 + 2.49 + \frac{2.49^2}{3}\right) e^{-2.49} = 0.46$$

$$j = \frac{j_0/a_0}{2.49} (1 - 3.49e^{-4.98}) = 0.39j_0/a_0$$

$$k = \frac{j_0}{a_0} (1 + 2.49)e^{-2.49} = 0.29j_0/a_0$$

因此,当 $j_0/a_0 = 27.21 \text{ eV}$ 时, $j = 10.7 \text{ eV}$, $k = 7.9 \text{ eV}$ 。成键分子轨道与 $\text{H}1s$ 原子轨道之间的能量差值(请谨慎对待修约)是 $E_\sigma - E_{\text{H}1s} = -1.76 \text{ eV}$ 。

图9B.6显示了相对于孤立原子能量的 E_0 对 R 的曲线关系。随着核间距离从大变小, σ 轨道的能量也逐渐减小,因为随着原子轨道之间的相长干涉增加,电子密度在核间区域累积(图9B.7)。然而,在核间距较小的情况下,两核之间的空间太小,无法产生明显的电子积累。此外,核与核之间的排斥(与 $1/R$ 成正比)变大。因此,在核间距很小时,分子轨道的能量增大,从而使势能曲线存在深度为 $hc\tilde{D}_e$ 的最小值。对 H_2^+ 的计算可得 $R_e = 2.49a_0 = 132 \text{ pm}$, $hc\tilde{D}_e = 1.76 \text{ eV}$ ($171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),而实验值分别为 106 pm 和 2.6 eV ,因此,用这种简单的LCAO-MO描述分子虽然不十分精确,但也并非荒诞不经。

(c) 反键轨道

式(9B.2)中的线性组合 ψ_- 比 ψ_+ 的能量更高,我们将其记作 σ^* (因为它也是一个 σ 轨道)。

σ^* 轨道有一个垂直于核间轴并通过键的中点的节面(这里 ψ_A 和 ψ_B 完全抵消)的节面(如图9B.8及图9B.9所示)。 σ^* 轨道的概率密度表示如下:

$$\psi_-^2 \propto \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B \quad \text{反键轨道的概率密度} \quad (9B.6)$$

“ $-2\psi_A\psi_B$ ”项的存在导致原子核之间的概率密度有所降低(参见图9B.10)。物理学上,当两个原子轨道重叠时会发生相消干涉。 σ^* 轨道即为反键轨道(antibonding orbital)的一个例子,当一个反键轨道被占据时,将会减少两个原子之间的结合

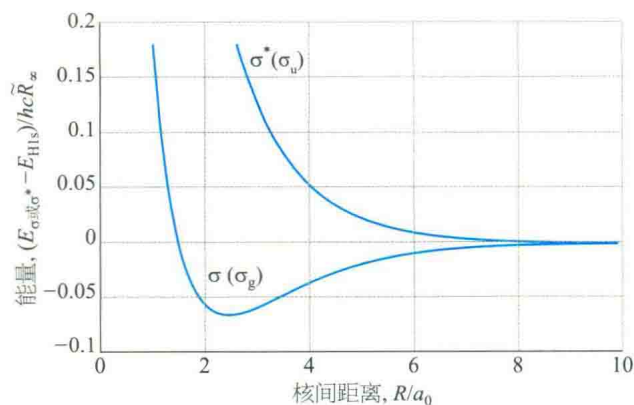


图9B.6 计算得到的氢分子离子的分子势能曲线; 这些曲线显示了成键轨道和反键轨道的能量随核间距的变化。 E_σ 是 σ 轨道的能量, E_{σ^*} 是 σ^* 轨道的能量

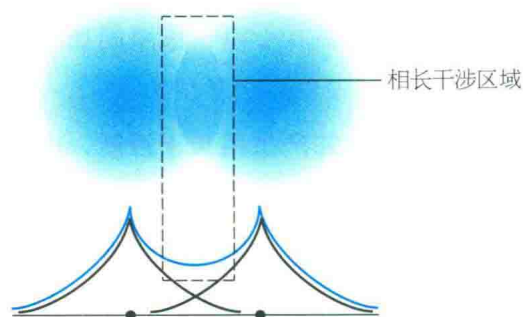


图9B.7 当两个 $\text{H}1s$ 轨道重叠并形成成键 σ 轨道时发生相长干涉

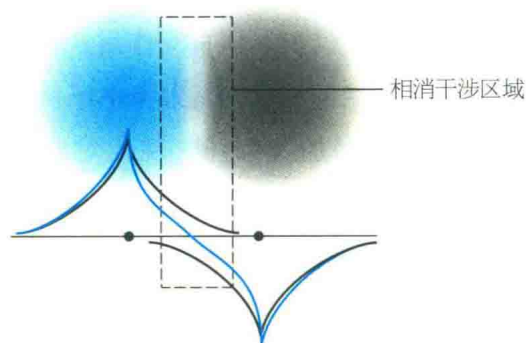


图9B.8 当两个 $\text{H}1s$ 轨道重叠并形成反键 σ 轨道时发生相消干涉

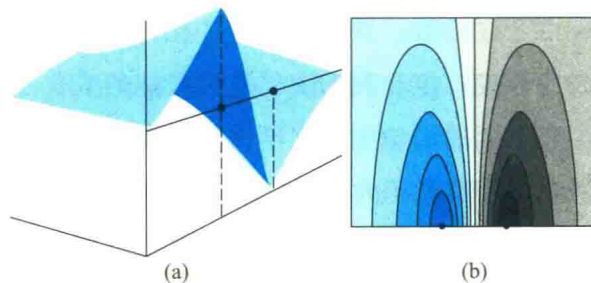


图9B.9 (a) 含有两个原子核的平面中氢分子离子的反键分子轨道的振幅。(b) 振幅的等值线表示(注意核间节面)

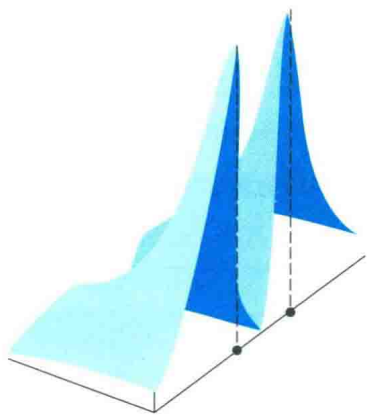


图 9B.10 由图 9B.9 中的波函数的平方来计算的电子密度（注意在核间区域电子密度的降低）

力，从而增加分子相对于孤立原子的能量。

σ^* 反键轨道的能量 E_{σ^*} 为¹

$$E_{\sigma^*} = E_{\text{H}1s} + \frac{j_0}{R} - \frac{j-k}{1-S} \quad (9B.7)$$

式中积分 S 、 j 和 k 与式 (9B.5) 中相同。 E_{σ^*} 随 R 的变化如图 9B.6 所示，其反映了一个反键电子的去稳定性作用。导致这一效应的部分原因是反键电子被排除在核间区域以外，因而主要分布在键合区域的外面。实际上，成键电子是把两个原子核拉在一起，而反键电子则使原子核分开（图 9B.11）。下面的简要说明还反映了另一个特征，即 $|E_{\sigma^*} - E_{\text{H}1s}| > |E_{\sigma} - E_{\text{H}1s}|$ ，它表明反键轨道的反键作用大于成键轨道的成键作用。这一重要结论部分来源于核-核间排斥作用 (j_0/R) 的存在，这一项提高了两个分子轨道的能量。

简要说明 9B.3

在 $R = 2.49a_0$ 处，成键轨道的能量达到最小值。根据“简要说明 9B.2”可知， $S = 0.46$ ， $j = 10.7 \text{ eV}$ ， $k = 7.9 \text{ eV}$ 。因此，在该核间距下，反键轨道相对于氢原子 $1s$ 轨道的能量是

$$(E_{\sigma^*} - E_{\text{H}1s})/\text{eV} = \frac{27.2}{2.49} - \frac{10.7 - 7.9}{1 - 0.46} = 5.7$$

也就是说，在该核间距下，反键轨道的能量位于成键轨道能量上方 $(5.7 + 1.76)\text{eV} = 7.5 \text{ eV}$ 处。

1 这一结果可通过应用本书网站上的“深入了解 4”中的方法来获得。

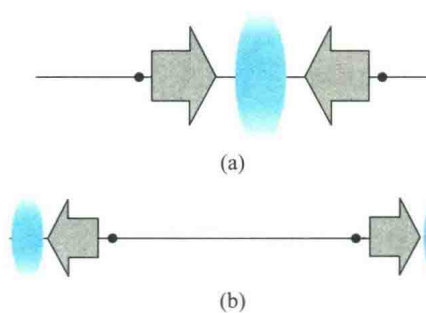


图 9B.11 成键和反键作用起因的部分解释。(a) 在成键轨道中，原子核被吸引以累积核间区域的电子密度。(b) 在反键轨道中，原子核被吸引以累积核间区域外的电子密度

9B.2 轨道符号

事实证明，对于同核双原子分子（由相同元素的两个原子组成的分子，如 N_2 ），根据其反演对称性（inversion symmetry），即当其通过分子中心（更为正式地，应是对称中心，参见专题 10A）的反演后波函数的行为，来对分子轨道进行标记是有帮助的。因此，成键 σ 轨道上的任一点通过分子中心投影至另一边的相同距离处导致相同数值（和符号）的波函数（参见图 9B.12），这个所谓的偶态对称性（gerade symmetry，来自“偶”的德文单词）用下标 g 来表示，如 σ_g 。同样的程序应用于反键 σ^* 轨道将得到波函数振幅相同但符号相反。这种奇态对称性（ungerade symmetry，“奇对称”）用下标 u 表示，如 σ_u 。

反演对称性分类不适用于异核双原子分子（由两个不同元素的原子形成的双原子分子，如 CO ），因为这些分子没有对称中心。

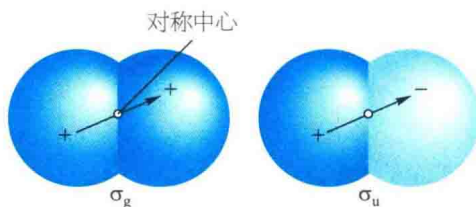


图 9B.12 如果通过分子对称中心进行反演操作后其波函数不变，则轨道奇偶性为偶对称性 (g)，但如果波函数改变符号则为奇对称性 (u)。异核双原子分子没有对称中心，所以 g 、 u 的分类对它们来说是不恰当的

概念清单

- ☐ 1. 分子轨道是由原子轨道的线性组合构成的。
- ☐ 2. 成键轨道起因于相邻原子轨道的相长干涉重叠。
- ☐ 3. 反键轨道起因于相邻原子轨道的相消干涉重叠。
- ☐ 4. σ 轨道绕核间轴呈圆柱形对称并且轨道角动量为零。
- ☐ 5. 同核双原子分子中的分子轨道根据其在反演对称操作下的行为被标记为“中心对称”(g)或“中心反对称”(u)。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
原子轨道的线性组合	$\psi_{\pm} = N_{\pm}(\psi_A \pm \psi_B)$	同核双原子分子	9B.2
由两个 1s 原子轨道形成的 σ 轨道的能量	$E_{\sigma} = E_{H1s} + j_0/R - (j + k)/(1 + S)$		9B.4
	$E_{\sigma^*} = E_{H1s} + j_0/R - (j - k)/(1 - S)$		9B.7
	$S = \int \psi_A \psi_B d\tau$		9B.5a
分子积分	$j = j_0 \int (\psi_A^2 / r_B) d\tau$		9B.5b
	$k = j_0 \int (\psi_A \psi_B / r_B) d\tau$		9B.5c

分子轨道理论：同核双原子分子

► 为何需要学习这部分内容？

几乎所有重要的化学分子都含有不止一个电子，所以需要知道如何构建它们的电子组态。本专题将展示如何在含有不止一个电子的分子中使用分子轨道理论。

► 核心思想是什么？

每一个分子轨道最多可以容纳两个电子，分子基态是能量最低的一种电子组态。

► 需要哪些预备知识？

需要熟悉专题9B中有关原子轨道成键和反键的讨论，以及原子的构造原理（详见专题8B）。

正如类氢原子轨道和构造原理可以用作讨论和预测多电子原子基态电子组态的一个基础，专题9B中介绍的单电子的氢分子离子(H_2^+)的分子轨道和专题8B中介绍的构造原理可以拓展用于解释含多个电子的双原子分子与离子的电子组态。

9C.1 电子组态

在处理双原子分子（和离子）中的成键问题时，分子轨道理论的出发点是将分子轨道构建为可用原子轨道的线性组合。一旦分子轨道形成，就可以使用类似针对原子的构造原理来建立它们的基态电子组态（专题8B），即

- 在遵循泡利不相容原理（单个轨道最多容纳两个电子，且它们的自旋必须成对）的基础上，原子提供的电子均填充于分子轨道中，以使分子总能量最低。
- 如果有多个简并的分子轨道，在任一轨道填满之前，电子将成单地填充于不同的分子轨道中，因为这样将减小电子间的排斥能。
- 依据洪特最大多重度规则（专题8B），如果两个电子确实占据不同的简并轨道，则当这两个电子自旋平行时，所得能量更低。

(a) σ 轨道与 π 轨道

以 H_2 这一最简单的多电子双原子分子为例。

每一个H原子提供一个1s轨道（如同 H_2^+ ），两个轨道组合形成成键 σ 与反键 σ^* 轨道（如专题9B所述）。在平衡核间距离下，这两个轨道的能量如图9C.1所示，该图被称作分子轨道能级图（molecular orbital energy level diagram）。需要注意的是，两个原子轨道组合形成了两个分子轨道。总的来说，由 N 个原子轨道可形成 N 个分子轨道。

在 H_2 分子中，有两个电子需要填入分子轨道；根据泡利原理（正如在原子中，专题8B），这两个电子通过自旋配对可以填入同一 σ 轨道。所以， H_2 分子的基态电子组态即为 σ^2 ，氢原子间所形成的键即由成键 σ 轨道上的一个电子对构成。这一方法同时也说明了，作为Lewis化学键理论核心的一个电子对，代表了能进入成键分子轨道的最大电子数。

这一论点可以直接拓展用于解释氮为什么不

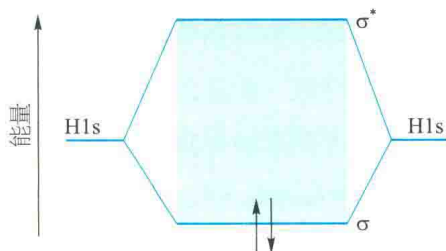


图9C.1 由 $1s$ 轨道重叠所形成的分子轨道的能级图。图两侧的横线表示原子轨道的能量，图中间的横线则表示所形成分子轨道的能量。 H_2 分子基态电子组态即为两个电子填充于能量最低的空轨道（即成键轨道）中

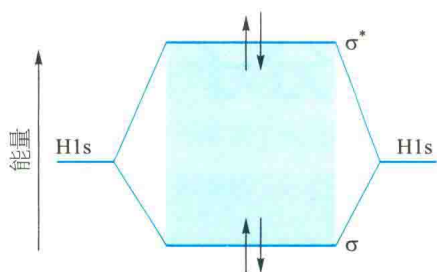


图9C.2 假想的四电子分子 He_2 （在任意核间距下）的基态电子组态中有两个成键电子和两个反键电子，其能量比单独的原子更高，所以是不稳定的

能形成双原子分子。这是因为每个 He 原子贡献一个 $1s$ 轨道，因此可以构建 σ 与 σ^* 分子轨道。虽然这些轨道在细节上与 H_2 中的轨道不同，但它们的一般形状是相同的，在讨论中可以使用相同的定性性能级图。当 He 形成双原子分子时，将有四个电子须填充于分子轨道中。两个可以进入 σ 轨道，但当 σ 轨道填满后，剩下的两个电子必须进入 σ^* 轨道（图9C.2）。因此， He_2 的基态电子组态即为 $\sigma^2\sigma^{*2}$ 。由于 σ^* 较分离的原子其能量的升高值大于 σ 较分离的原子其能量的降低值。所以， He_2 分子的能量高于分离的原子，因此相对于分离的原子，氦双原子分子是不稳定的，所以没有 He_2 分子形成。

迄今所引入的概念一般也适用于其他同核双原子分子。在这里所用的基本处理中，只有价层的轨道用于形成分子轨道。因此，对于由第二周期元素原子形成的分子，仅考虑 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道。

分子轨道理论的一般原理是

所有对称性匹配的原子轨道都可以形成分子轨道。

因此， σ 轨道是围绕核间轴呈圆柱形对称的所有原子轨道线性组合而建立的。这些轨道包括每个原子上的 $2s$ 轨道和两个原子上的 $2p_z$ 轨道（图9C.3；每个原子的 z 轴沿着核间轴，并指向相邻原子）。

所以，可以形成的 σ 轨道的一般形式为

$$\psi = c_{A2s}\psi_{A2s} + c_{B2s}\psi_{B2s} + c_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\psi_{B2p_z} \quad (9C.1)$$

通过选择合适的系数 c ，可以由这四个原子轨道形成四个 σ 对称性的分子轨道。

由于每个原子上的 $2s$ 与 $2p$ 轨道的能量差距较

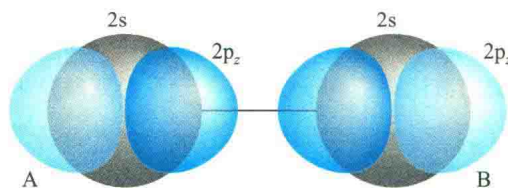


图9C.3 根据分子轨道理论，所有对称性匹配的原子轨道都可以组成 σ 分子轨道。对第二周期的同核双原子分子而言，这意味着两个 $2s$ 轨道和两个 $2p_z$ 轨道可以组成分子轨道，由这四个原子轨道可以形成四个分子轨道

大，所以可以将两者分开处理（该近似将在后面移去）。即四个 σ 轨道可大致分为两组，一组为由两个 $2s$ 轨道组合形成的两个分子轨道：

$$\psi = c_{A2s}\psi_{A2s} + c_{B2s}\psi_{B2s} \quad (9C.2a)$$

另一组由 $2p_z$ 轨道线性组合形成的两个分子轨道：

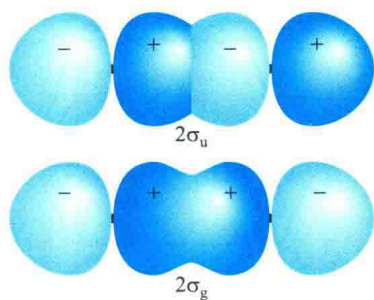
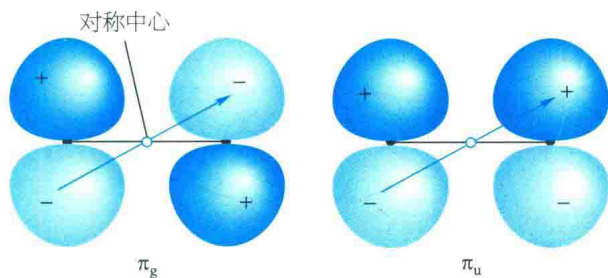
$$\psi = c_{A2p_z}\psi_{A2p_z} + c_{B2p_z}\psi_{B2p_z} \quad (9C.2b)$$

在同核双原子分子中，A、B 两原子上 $2s$ 轨道的能量是相同的，所以它们的系数是相同的（除了符号可能不同外）。每个原子上的 $2p_z$ 轨道也是如此。因此，两组分子轨道的形式即为 $\psi_{A2s} \pm \psi_{B2s}$ 与 $\psi_{A2p_z} \pm \psi_{B2p_z}$ 。在每组轨道中，中间的“+”号代表成键轨道，“-”号则代表反键轨道。

在这里，采用一个更正式的系统来表示分子轨道是有益的。首先，如专题9B所述，用 g 和 u 标记轨道以指示它们的反演对称性；然后，对具有相同反演对称性的每组轨道分别编号。因此，由 $2s$ 轨道形成的 σ 轨道被标记为 $1\sigma_g$ ，由相同原子轨道形成的 σ^* 轨道被标记为 $1\sigma_u$ 。

沿着核间轴方向的两个 $2p_z$ 轨道也可以发生强烈重叠。它们可以发生相长干涉或相消干涉，产生比 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 轨道能量更高的成键或反键 σ 轨道，这是由于已经假设 $2p$ 原子轨道的能量明显高于 $2s$ 轨道（图9C.4）。这两个 σ 轨道分别标记为 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 。需要注意的是，编号随着能量升高而增大，且具有不同对称性的轨道需要分开标记。

现在考虑每个原子的 $2p_x$ 与 $2p_y$ 轨道，这些轨道垂直于核间轴，当原子相互靠近时，它们肩并肩侧向重叠。这种重叠可能是相互增强或相互削弱的，从而产生成键或反键 π 轨道（图9C.5）。 π

图 9C.4 由 p 轨道重叠形成的成键和反键 σ 轨道的示意图图 9C.5 π 成键和反键分子轨道的中心对称性和中心反对称性

轨道类似于原子中的 p 轨道：当沿着分子键轴观察时， π 轨道看起来像 p 轨道，并且有一个单位的绕核间轴的轨道角动量。两个相邻的 $2p_x$ 轨道重叠形成一个成键和反键 π_x 轨道，两个 $2p_y$ 轨道重叠形成两个 π_y 轨道。 π_x 和 π_y 成键轨道是简并的，它们的反键轨道也是简并的。如图 9C.5 所示，成键 π 轨道具有中心反对称性(u)，反键 π 轨道具有中心对称性(g)。两个较低能量的二重简并成键轨道记为 $1\pi_u$ ，而两个较高能量的反键轨道则记为 $1\pi_g$ 。

(b) 重叠积分

如在氢分子离子 (H_2^+) 中，我们已经讨论了相邻原子轨道的相长干涉或相消干涉所导致的分子轨道能量的降低与升高与轨道重叠的程度相关。如在专题 9B 中所解释的，两个原子轨道重叠的程度可以通过重叠积分 (overlap integral, S) 来进行量度：

$$S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau \quad \text{重叠积分 [定义]} \quad (9C.3)$$

如果原子 A 的原子轨道 ψ_A 较小，而原子 B 的原子轨道 ψ_B 较大 (或是相反)，那么它们振幅的乘积就会到处都减小，且重叠积分 (即乘积总和) 也小 (图 9C.6)。如果波函数 ψ_A 与 ψ_B 在空间某一区域内都很大，那么重叠积分 S 就会趋近于 1。如

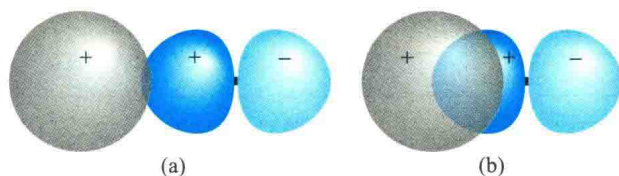


图 9C.6 (a) 当原子中两个轨道的距离很远时，两轨道波函数的重叠就很小，所以重叠积分值 S 很小。(b) 当原子接近时，两个轨道都有明显的振幅叠加， S 可能接近 1。需要注意的是，当两个原子之间的距离小于此值时， S 将再次减小，因为 p 轨道振幅为负的区域开始与 s 轨道振幅为正的区重叠。当原子中心重合时， $S = 0$

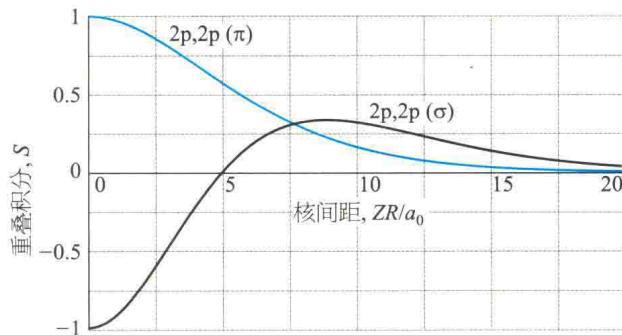
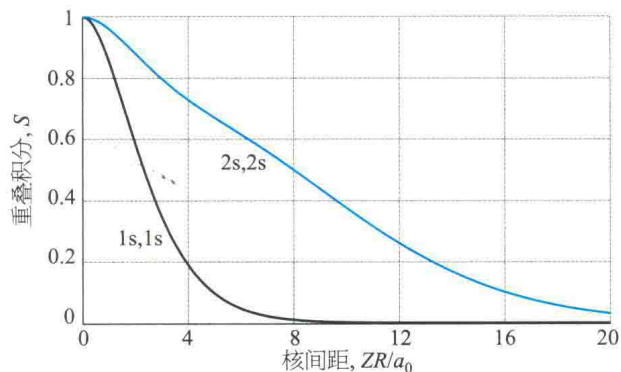


图 9C.7 两个类氢轨道之间的重叠积分 S 随核间距离的变化曲线。当 S 为负值时，它对应于一个 2p 轨道的正值区域与另一个 2p 轨道的负值区域的重叠贡献大于两个具有相同符号区域之间的重叠贡献

果两个归一化的原子轨道是相同的 (例如，同一个核上的 1s 轨道)，那么 $S = 1$ 。在某些情况下，可以得到重叠积分的简单形式 (表 9C.1) 或曲线 (图 9C.7)。

现在考虑这样一种排布，即一个 s 轨道散布进入另一个原子 p_x 轨道的同一空间区域 (图 9C.8)。在波函数的乘积为正的区域的积分，正好抵消了乘积为负的区域上的积分，所以总的重叠积分 S 正好为零。因此，在这种情况下，s 轨道和 p_x 轨道之间没有净的重叠。

由重叠积分度量的轨道重叠程度表明了不同类型的轨道重叠在成键时的贡献，但这一积分值需要慎重对待。 $2p_x$ 或 $2p_y$ 轨道肩并肩产生的重叠

表 9C.1 类氢轨道间的重叠积分

轨道	重叠积分
$1s, 1s$	$S = \left[1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 \right] e^{-ZR/a_0}$
$2s, 2s$	$S = \left[1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{12} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{240} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^4 \right] e^{-ZR/2a_0}$
$2p_x, 2p_x(\pi)$	$S = \left[1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{10} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^3 \right] e^{-ZR/2a_0}$
$2p_z, 2p_z(\sigma)$	$S = - \left[1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{20} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{60} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^3 - \frac{1}{240} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^4 \right] e^{-ZR/2a_0}$

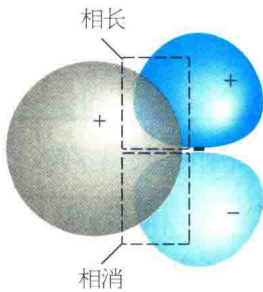


图 9C.8 处在这里所显示方位的一个 p 轨道与 s 轨道在所有核间距离下，净的重叠积分 S 均为零

积分通常大于 $2p_z$ 轨道头碰头的重叠积分，表明 σ 键比 π 键弱。然而，在 σ 相互作用中，原子核间及键轴上的相长重叠更大，其对成键的影响大于总的重叠程度。因此，在相同分子中， $1\pi_u$ 和 $1\pi_g$ 轨道能量差值有可能小于 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 轨道之间的能量差值。所以，这些轨道的相对能量可能如图 9C.9 所示，并且占据 π 轨道的电子对成键的作用可能不如那些占据由相同 p 轨道衍生的 σ 轨道的电子更为有效。

(c) 第二周期双原子分子

为了构造第二周期同核双原子分子的分子轨道能级图，我们用 8 个价层原子轨道（每个原子 4 个）形成 8 个分子轨道。根据轨道重叠程度不同所得到的分子轨道能级顺序如图 9C.10 所示。然而，需要注意的是，这种情况必须假设 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道形成的是两组不同的分子轨道。但实际上，这四个原子轨道都具有相同的围绕核间轴的对称性，并

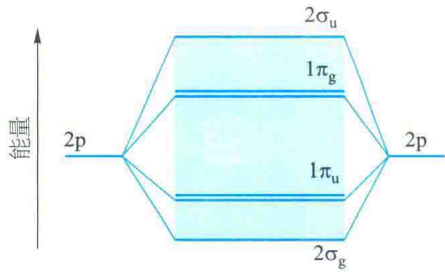


图 9C.9 如文中所述，同一分子中， $1\pi_u$ 和 $1\pi_g$ 轨道间的能量差值可能小于 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 轨道间的能量差值，从而导致图中显示的相对能量

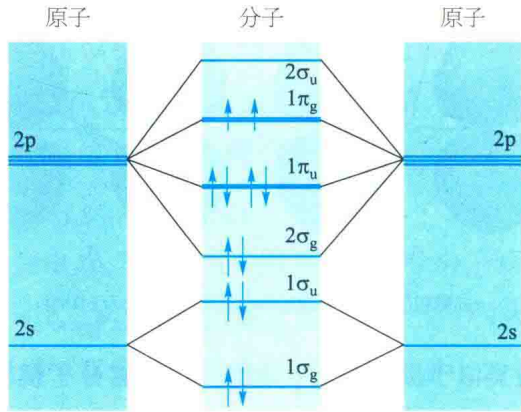


图 9C.10 同核双原子分子的分子轨道能级图。中间的横线表示可由原子轨道重叠形成的分子轨道的能量（能量向上逐渐增加）。如文中所述，此图适用于 O_2 分子（即为图示组态）和 F_2 分子

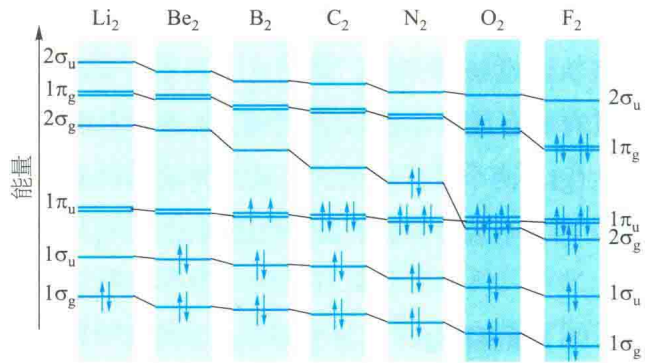


图 9C.11 第二周期同核双原子分子的轨道能量变化

且对 4 个 σ 轨道都有贡献。因此，不能保证所有第二周期同核双原子分子都是遵循这个能级顺序，具体的计算表明分子轨道能级顺序沿着第二周期变化（图 9C.11）。图 9C.12 所示的顺序适用于 N_2 分子及在其之前的第二周期同核双原子分子，而图 9C.10 所示能级分布适用于 O_2 分子和 F_2 分子。相对能级顺序是由原子中 $2s$ 和 $2p$ 轨道的能量差值决定的；同一周期从左到右， $2s$ 与 $2p$ 能量差值逐渐增大。而 $1\pi_u$ 和 $2\sigma_g$ 轨道能级的顺序在 N_2 分子附近发生变化。

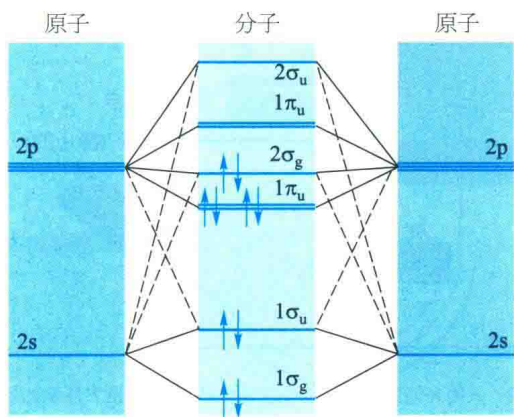


图 9C.12 同核双原子分子的另一种分子轨道能级图（能量向上逐渐增加）。正如在文本中指出的，这个图适用于 N_2 分子（即图示组态）及在其之前的第二周期同核双原子分子

在建立分子轨道能级图的基础上，依据构造原理，向轨道中填充适当数量的电子，就可以推导出分子可能的基态电子组态。阴离子物种（如过氧化物离子， O_2^{2-} ）需要比母体中性分子填充更多的电子，阳离子物种（如 O_2^+ ）则需要填充更少的电子。

以有 10 个价电子的 N_2 分子为例，两个电子成对并占据 $1\sigma_g$ 轨道，接下来两个占据并填充于 $1\sigma_u$ 轨道。剩余 6 个电子，此时还有两个 $1\pi_u$ 轨道，可以容纳 4 个电子。最后两个电子进入 $2\sigma_g$ 轨道。因此， N_2 的基态电子组态为 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ 。为了便于理解，有时用 * 来表示反键轨道，这时基态电子组态可以表示为 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ 。

双原子分子中净的成键可以用**键级**（bond order） b 来进行量度：

$$b = \frac{1}{2}(N - N^*) \quad \text{键级定义式} \quad (9C.4)$$

式中 N 代表成键轨道中的电子数， N^* 代表反键轨道中的电子数。

简要说明 9C.1

成键轨道中每增加一对电子，则分子的键级将增加 1，而当反键轨道中每增加一对电子时，分子的键级就减小 1。对 H_2 分子，其键级 $b = 1$ ，对应于两个原子之间的一个 $H-H$ 单键。在 He_2 分子中，键级 $b = 0$ ，所以两个 He 原子之间没有成键。在 N_2 分子中，键级 $b = \frac{1}{2} \times (8 - 2) = 3$ ，该键级与分子的 Lewis 结构式 ($:N \equiv N:$) 相符合。

O_2 分子有 12 个价电子，基于图 9C.10，其基态电子构组态为 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ （或者是 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$ ），键级 $b = \frac{1}{2} \times (8 - 4) = 2$ 。依据构造原理，2 个 $1\pi_g$ 电子将分别占据 $1\pi_{g,x}$ 与 $1\pi_{g,y}$ 两个不同的轨道；由于这两个电子处于不同的轨道中，它们的自旋是平行的。因此，可以预测 O_2 分子具有净的自旋角动量 ($S = 1$)，根据专题 8C 中的表述，此时 O_2 分子应处于三重态。由于电子自旋是分子磁矩的来源，因此也可以预测氧气具有顺磁性，是一种倾向于被吸入磁场的物质（参见专题 15C）。这一预测得到了实验的证实，但价键理论并没有做此预测。

F_2 分子比 O_2 分子多出了两个电子，其基态电子组态为 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4}$ ，键级 $b = 1$ 。所以， F_2 分子中只有一个单键，这与其 Lewis 结构式是一致的。假想的分子 Ne_2 比 F_2 又多出两个电子，故其基态电子组态应为 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*4} 2\sigma_u^{*2}$ ，键级 $b = 0$ 。键级为零与 Ne 是一种单原子气体的事实相符。

在讨论键的特征时，键级是一个有用的参数，因为它与键长及键的强度是相关的。对于给定的一对元素原子间的键，有

- 键级越大，键长越短。
- 键级越大，键强越强。

表 9C.2 列举了部分双原子分子与多原子分子的典型键长，键的强度可以通过键的解离能 ($hc\tilde{D}_0$ ，将两原子分离至无限远所需要的能量) 或者势能井深 ($hc\tilde{D}_e$ ， $hc\tilde{D}_0 = hc\tilde{D}_e - \frac{1}{2}\hbar\omega$) 来进行量度。表 9C.3 列举了一些实验测得的 $hc\tilde{D}_0$ 数据。

表 9C.2 键长*

键	键级	R_e/pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	154
	2	134
	3	120

*在本书的资源部分可以找到更多键长数据；斜体数值表示多原子分子中的平均值。

表 9C.3 键的解离能*

键	键级	$N_A hc\tilde{D}_0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	435
CC	1	368
	2	720
	3	962

* 在本书的资源部分可以找到更多键的解离能数据；斜体数值表示多原子分子中的平均值。

简要说明 9C.2

从图 9C.12 可以得到, N_2 与 N_2^+ 的电子组态及键级分别为

$$\text{N}_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \quad b = 3$$

$$\text{N}_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1 \quad b = 2\frac{1}{2}$$

由于阳离子的键级更小, 可以预测其具有更低的解离能。

实验数据表明, N_2 与 N_2^+ 解离所需要的能量分别为 $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $842 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

9C.2 光电子能谱

到目前为止, 分子轨道已经被认为是一种纯粹的理论构架, 但是是否有实验证据证明它们的存在呢? **光电子能谱** (photoelectron spectroscopy, PES) 能测量当电子吸收已知能量的光子并从不同轨道逃逸时分子的电离能, 并利用该信息推断分子轨道的能量。

由于当光子电离一个样品时, 能量是守恒的, 故样品的电离能与被激发出来的电子 (即**光电子**, photoelectrons) 动能的总和必定与入射光子的能量 $h\nu$ 相等 (图 9C.13), 即

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + I \quad (9C.5)$$

这个等式可以从两个方面进行理解。首先, 光电子可能来源于许多不同轨道中的一个, 并且每一个轨道都具有不同的电离能。因此, 可以获得一系列具有不同动能的光电子, 每个光电子均满

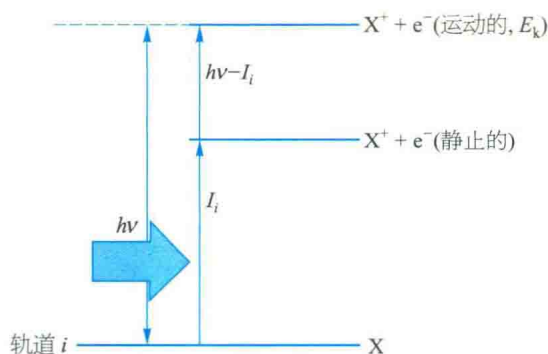


图 9C.13 入射光能量为 $h\nu$, 将电子从分子轨道 i 上激发所需的能量为 I_i , 两者之间的差值即为被激发的电子的动能

足 $h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + I_i$, 其中 I_i 是电子从轨道 i 逃逸时的电离能。因此, 通过测定光电子的动能及入射光的频率 ν , 就可以求得不同分子轨道对应的电离能。光电子能谱可以用一种称为 **Koopmans 定理** (Koopmans' theorem) 的近似来解释, 该定理认为电离能 I_i 等于失去电子的轨道能量 (形式上: $I_i = -\epsilon_i$)。也就是说, 电离能的大小可以通过轨道能量的高低进行判定。该定理本身是经过近似处理的, 因为它忽略了当电离发生时剩余电子将调整其分布这一事实。

即使对于价电子, 分子的电离能也有几个电子伏特, 因此必须至少在光谱的紫外区进行试验, 并且激发光波长应小于 200 nm 。大量研究工作是利用氦气放电产生的辐射进行的: He(I) 线 ($1s^2 2p^1 \rightarrow 1s^2$) 位于 58.43 nm , 相当于 21.22 eV 的光子能量, 这催生了**紫外光电子能谱** (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 技术。当研究靠近原子核的电子时, 则需要更高能量的光子 (X 射线) 来进行激发, 这项技术用 XPS 表示。

光电子的动能可以通过使用静电偏转器来测量, 当光电子在带电板之间通过时, 其将在静电场的作用下产生不同的偏转 (图 9C.14)。当带电板之间的场强增加时, 不同速率 (也即不同动能) 的电子可以到达探测器。记录不同场强下的电子通量并将其对动能作图, 就可以获得光电子能谱 (图 9C.15)。

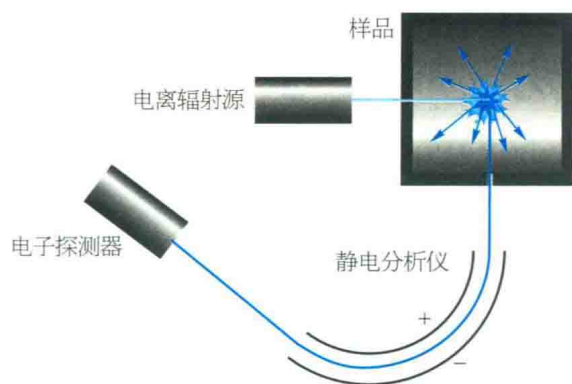


图 9C.14 光电子能谱仪由电离辐射源（如在 UPS 中的氦放电灯及 XPS 中的 X 射线源）、静电分析仪和电子探测器组成，由分析仪造成的电子路径的偏转取决于电子的运动速度

简要说明 9C.3

利用 He(I) 辐射的光谱仪从 N_2 激发出的最高动能的光电子，其动能为 5.63 eV 。因为氦 (I) 辐射的光子具有 21.22 eV 的能量，故有 $21.22 \text{ eV} = 5.63 \text{ eV} + I_i$ ，即 $I_i = 15.59 \text{ eV}$ 。此电离能即为将电子从 N_2 分子能量最高的占有轨道，即 $2\sigma_g$ 成键轨道激发所需要的能量。也可以检测到动能为 4.53 eV 的光子，对应的电离能为 16.7 eV ，这些电子可能来源于 $1\pi_u$ 轨道。

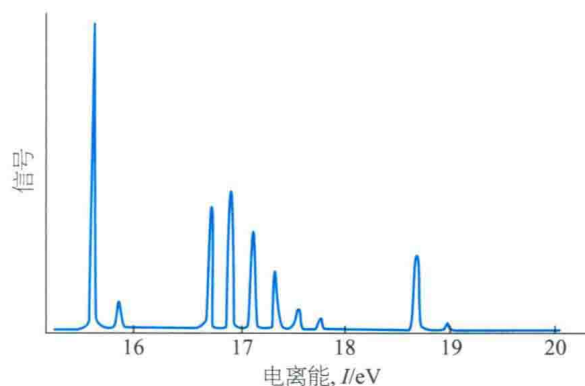


图 9C.15 使用 He(I) 为激发光源检测到的 N_2 分子的光电子能谱

光激发通常产生振动激发的阳离子，由于激发离子的不同振动状态需要不同的能量，所以光电子以不同的动能出现，其结果是产生**振动精细结构** (vibrational fine structure)，即一连串的谱线，其能量间隔对应于分子离子的振动频率。如图 9C.15 所示， N_2 分子的光电子能谱的精细结构发生在 16.7 eV 和 18 eV 之间。

概念清单

- ☐ 1. 分子轨道由所有对称性匹配的价层原子轨道线性组合而来。
- ☐ 2. 作为一级近似， σ 轨道是由价层 s 轨道与 p 轨道分别建立得到的。
- ☐ 3. π 轨道是由 p 轨道肩并肩重叠得到的。
- ☐ 4. 重叠积分是原子轨道重叠程度的一种量度。
- ☐ 5. 在遵循泡利不相容原理的基础上，根据构造原理，电子将占据许可分子轨道中，从而使整个系统的总能量最低。
- ☐ 6. 如果电子分占不同轨道，则当它们的自旋平行时能量最低。
- ☐ 7. 两个相同原子之间的分子或离子的**键级**越大，则键长越短，键强越强。
- ☐ 8. **光电子能谱**是一种用于检测分子轨道上电子能量的技术。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
重叠积分	$S = \int \psi_A^* \psi_B d\tau$	全空间积分	9C.3
键级	$b = \frac{1}{2}(N - N^*)$	N 和 N^* 分别是成键轨道和反键轨道中的电子数	9C.4
光电子谱	$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + I$	I 即为 I_i ，表示 i 轨道的电离能	9C.5

分子轨道理论：异核双原子分子

► 为何需要学习这部分内容？

大多数双原子分子都是异核的，所以需要了解它们与同核双原子分子电子结构的差异，以及如何定量处理这些差异。

► 核心思想是什么？

一个异核双原子分子的成键分子轨道，其大部分是由电负性更大的原子的原子轨道所组成，而反键分子轨道则主要由电负性更小的原子的原子轨道所构成。

► 需要哪些预备知识？

需要了解同核双原子分子的分子轨道（专题9C），以及归一化与正交性的概念（专题7C）。本专题少量用到了行列式（“化学家工具包23”）及微分法则（专题1C中“化学家工具包5”）。

在异核双原子分子中，共价键中的电子并非均匀地分布在两个原子上，因为当电子对更接近某一个原子而远离另一个原子时，能量上更有利。这种电子分布的不均衡产生了**极性键**（polar bond），即成键电子密度在两个键合原子之间不被均等共享的键。例如，在HF分子中，键是极性的，在F原子附近的成键电子密度比H原子附近的电子密度大。成键电子密度在F原子附近的累积导致该原子具有净的负电荷，称为**部分负电荷**（partial negative charge），表示为 δ^- 。在H原子上则有一个与之相匹配的**部分正电荷**（partial positive charge）表示为 δ^+ ，见图9D.1。

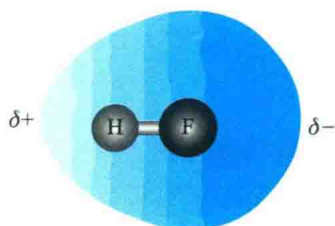


图9D.1 分子HF的电子密度图，使用专题9E中阐述的方法之一进行计算。不同的颜色显示出分子中静电势的变化，从而指示净电荷的分布。其中最浅色表示具有最大部分正电荷的区域，最深色表示具有最大部分负电荷的区域

9D.1 极性键与电负性

对极性键的描述是同核双原子分子分子轨道理论（专题9C）的一个直接扩展，主要区别是两个原子上的原子轨道具有不同的能量及空间范围。

极性键由成键分子轨道中的两个电子构成，其轨道形式为

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad \text{极性键的波函数} \quad (9D.1)$$

式中系数 c_A 与 c_B 是不同的。根据电子在某一位置出现的概率，原子轨道 ψ_A 对键的贡献应是 $|c_A|^2$ ，原子轨道 ψ_B 对键的贡献则为 $|c_B|^2$ 。对于非极性键而言，有 $|c_A|^2 = |c_B|^2$ ，而在一个纯离子键中，有一个系数等于0（对离子化合物 A^+B^- 而言，有 $c_A = 0$ ， $c_B = 1$ ）。能量低的原子轨道对成键分子轨道有更多的贡献，而反键轨道则相反，其主要组分来源于更高能量的原子轨道。

通常采用参与成键元素的**电负性**（electronegativity） χ 这一概念来对部分电荷的分布进行讨论。电负性是Linus Pauling为了量度键中某一原子吸引电子能力的大小而引入的一个参数。Pauling根据价键理论的观点，建议可依据键解离能 $hc\tilde{D}_0$ 来定义电负性的一个合理数值尺度，并提

出电负性的差异可以表示为

$$|\chi_A - \chi_B| = \{hc\tilde{D}_0(AB) - \frac{1}{2}[hc\tilde{D}_0(AA) + hc\tilde{D}_0(BB)]\}^{1/2}/\text{eV} \quad \text{Pauling 电负性 [定义]} \quad (9D.2)$$

式中 $hc\tilde{D}_0(XY)$ 为X—Y键的解离能。此表达式给出了电负性的差异，为了建立一个绝对标度，Pauling选择出与式(9D.2)一致性最好的个别数据。基于这一定义的电负性就被称为**Pauling电负性**(Pauling electronegativities, 见表9D.1)。电负性最大的元素是那些与F最接近的元素(稀有气体元素除外)。研究发现，两种元素的电负性差异越大，形成键的极性就越强。例如，HF分子中两原子电负性差值为1.8，而通常被认为几乎非极性的C—H键中，两原子电负性差值仅为0.4。

表9D.1 Pauling电负性*

元素	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0
Cl	3.2
Cs	0.79

*更多数据参见资源部分。

简要说明9D.1

H_2 、 Cl_2 、 HCl 分子中键的解离能分别为4.52 eV、2.51 eV和4.47 eV，则根据式(9D.2)，有

$$|\chi_P(H) - \chi_P(Cl)| = [4.47 - \frac{1}{2}(4.52 + 2.51)]^{1/2} = 0.98 \approx 1.0$$

光谱学家Robert Mulliken提出了电负性的另一种定义。他认为，如果元素具有较高的电离能(即不易释放电子)和较高的电子亲和势(能量上利于获得电子)，那么该元素很可能具有较高的电负性。因此，Mulliken**电负性标度**(Mulliken electronegativity scale)的定义式为

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E_{\text{ea}})/\text{eV} \quad \text{Mulliken 电负性 [定义]} \quad (9D.3)$$

式中 I 和 E_{ea} 分别为元素的电离能与电子亲和势。Mulliken电负性越大，则该原子对所形成键中电

子分布的贡献越大。有一点需要注意：式(9D.3)中的 I 和 E_{ea} 是原子处于特殊“价态”时的值，而不是真正的光谱态，但是这里忽略了该复杂性。Mulliken电负性和Pauling电负性标度基本上是一致的，两者之间可以通过下式进行合理转换：

$$\chi_P = 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37 \quad (9D.4)$$

9D.2 变分原理

变分原理(variation principle)提供了讨论键的极性和计算原子轨道线性组合成分子轨道时的系数的系统方法，即

如果以任意波函数计算分子能量，则计算的**能量值永远不小于其能量的真实值**。

变分原理

它可被这样来验证，即设定任意的“尝试函数”，计算其对应的能量值，并证明所得到的结果不小于真实能量(可能是相同的)。

如何完成? 9D.1 验证变分原理

任意函数都可以表示为某一分子确切哈密顿算符的本征函数 ψ_n 的线性组合。在本例中，考虑一个归一化的尝试波函数，写作线性组合 $\psi_{\text{trial}} = \sum_n c_n \psi_n$ ，并假设 ψ_n 本身是归一化的且相互正交。

步骤1 写出**能量真实值与计算值之间差异的表达式**

与归一化的尝试函数相关的能量是**期望值**：

$$E = \int \psi_{\text{trial}}^* \hat{H} \psi_{\text{trial}} d\tau$$

系统的最低能量为 E_0 ，即对应于 ψ_0 的哈密顿算符的本征值。计算值与真实值的差异为

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \int \psi_{\text{trial}}^* \hat{H} \psi_{\text{trial}} d\tau - E_0 \int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} d\tau \\ &= \int \psi_{\text{trial}}^* \hat{H} \psi_{\text{trial}} d\tau - \int \psi_{\text{trial}}^* E_0 \psi_{\text{trial}} d\tau \\ &= \int \psi_{\text{trial}}^* (\hat{H} - E_0) \psi_{\text{trial}} d\tau \\ &= \int \left(\sum_n c_n^* \psi_n^* \right) (\hat{H} - E_0) \left(\sum_{n'} c_{n'} \psi_{n'} \right) d\tau \\ &= \sum_{n, n'} c_n^* c_{n'} \int \psi_n^* (\hat{H} - E_0) \psi_{n'} d\tau \end{aligned}$$

步骤2 化简表达式

由于 $\int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \psi_n^* \psi_n d\tau$, 且 $\int \psi_n^* E_0 \psi_n d\tau = E_0 \int \psi_n^* \psi_n d\tau$, 即有

$$\int \psi_n^* (\hat{H} - E_0) \psi_n d\tau = (E_n - E_0) \int \psi_n^* \psi_n d\tau$$

所以有

$$E - E_0 = \sum_{n,n'} c_n^* c_{n'} \underbrace{(E_{n'} - E_0)}_{\substack{\text{如果 } n'=n \text{ 则为1,} \\ \text{否则为0}}} \int \psi_n^* \psi_{n'} d\tau$$

步骤3 分析最终表达式

本征函数 ψ_n 是正交的, 因此只有 $n' = n$ 的项对加和有贡献。因为每个本征函数都是归一化的, 所以每个幸存的积分其值都是1, 故能量差值为

$$E - E_0 = \sum_n c_n^* c_n \underbrace{(E_n - E_0)}_{\substack{\geq 0 \\ \geq 0}} \geq 0$$

$c_n^* c_n$ 必须是实数, 并且大于或等于零; 另外, 由于 E_0 是能量最低值, 故 $E_n - E_0$ 也必须大于或等于零。所以, 右边两个项的乘积大于或等于零, 即有 $E \geq E_0$, 这与断言相符。

变分原理是所有现代分子结构计算的基础。该原理意味着, 如果不断改变尝试波函数中的系数, 直至获得最低能量值(通过计算每种情况下波函数哈密顿算符的期望值), 那么这些系数即为该特定形式的尝试函数的最适系数。当采用更为复杂的波函数时, 可能可以获得更低的能量值, 例如, 可以采用每个原子上数个原子轨道的线性组合。然而, 对于由一给定基组(basis set), 即一组给定的原子轨道, 所构建的分子轨道, 变分原理可以给出该类型的最佳分子轨道。

(a) 变分法处理的一般过程

变分原理的实际运用可以通过将其应用于式(9D.1)中系数定义的尝试波函数来进行说明。

如何完成? 9D.2

变分原理在异核双原子分子中的运用

式(9D.1)中的尝试波函数是一个实函数, 但是由于其系数值可以任意选取, 所以该函数并未归一化。因

为该函数为实函数, 故有 $\psi^* = \psi$ 。为了使其归一化, 等式两边同时乘以 $N = 1/(\int \psi^* \psi d\tau)^{1/2}$, 所以, 从现在开始, 以 $\psi/(\int \psi^2 d\tau)^{1/2}$ 为尝试波函数, 接下来进行以下步骤:

步骤1 写出能量的表达式

使用归一化后的实尝试函数, 则哈密顿算符的期望值, 即能量为

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (9D.5)$$

分母项展开为

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int \psi_A^2 d\tau + c_B^2 \int \psi_B^2 d\tau + 2c_A c_B \int \psi_A \psi_B d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

由于每个原子轨道的波函数都已经归一化, 上式中第三个积分项即为重叠积分 S [参见式(9C.3), $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$]。分子项展开为

$$\begin{aligned} \int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \int (c_A \psi_A + c_B \psi_B) \hat{H} (c_A \psi_A + c_B \psi_B) d\tau \\ &= c_A^2 \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau + c_B^2 \int \psi_B \hat{H} \psi_B d\tau + \\ &\quad c_A c_B \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau + c_A c_B \int \psi_B \hat{H} \psi_A d\tau \end{aligned}$$

α_A 、 α_B 和 β (均为能量值) 的意义稍后讨论。由于哈密顿算符为厄米算符(专题7C), 上式中第三与第四个积分项是相同的, 所以有

$$\int \psi \hat{H} \psi d\tau = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

至此, 能量 E 的完整表达式为

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S}$$

步骤2 寻找能量的最小值

下面需要寻找尝试波函数的系数, 以使能量 E 的值最小。这是微积分中的一个典型问题, 要解决该问题, 就要使系数满足:

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

在简单应用一些微分规则(参见专题1C中“化学家工具包5”)之后, 可以得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_A} &= \frac{2[(\alpha_A - E)c_A + (\beta - SE)c_B]}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \\ \frac{\partial E}{\partial c_B} &= \frac{2[(\alpha_B - E)c_B + (\beta - SE)c_A]}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \end{aligned}$$

当导数为0时, 表达式中的分子, 特别是蓝色的部分必

须为 0, 即得到久期方程¹ (secular equations):

$$\begin{vmatrix} (\alpha_A - E)c_A + (\beta - SE)c_B = 0 \\ (\alpha_B - E)c_B + (\beta - SE)c_A = 0 \end{vmatrix} \quad \text{久期方程} \quad (9D.6a)$$

$$(9D.6b)$$

久期方程中 α_A 、 α_B 、 β 及 S 的值分别为

$$\alpha_A = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau \quad \alpha_B = \int \psi_B \hat{H} \psi_B d\tau \quad \text{库仑积分} \quad (9D.7a)$$

$$\beta = \int \psi_A \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B \hat{H} \psi_A d\tau \quad \text{共振积分} \quad (9D.7b)$$

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad \text{重叠积分} \quad (9D.7c)$$

参数 α 称为库仑积分 (Coulomb integral), 它是负值, 可以理解为当电子占据 ψ_A (对 α_A) 或 ψ_B (对 α_B) 时的能量。在同核双原子分子中, $\alpha_A = \alpha_B$ 。参数 β 称为共振积分 (resonance integral, 出于经典的原因)。当轨道不重叠时, $\beta = 0$; 平衡键长时, 它通常为负值。在专题 9C 中, 已经引入并讨论了重叠积分 S 。

为了求解这些关于系数的久期方程, 必须要知道能量 E , 然后在式 (9D.6) 中使用它的值。对于任意一组联立方程, 如果久期行列式 (secular determinant), 即系数的行列式, 等于 0, 则久期方程有解 (“化学家工具包 23”)。也就是说:

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - SE)^2 \\ = (1 - S^2)E^2 + [2\beta S - (\alpha_A - \alpha_B)]E + (\alpha_A\alpha_B - \beta^2) = 0 \quad (9D.8)$$

这是一个关于 E 的二次方程。形式为 $ax^2 + bx + c = 0$ 的二次方程有解为

$$x = \frac{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a}$$

在本例中, $a = 1 - S^2$, $b = 2\beta S - (\alpha_A + \alpha_B)$, $c = \alpha_A\alpha_B - \beta^2$, 故式 (9D.8) 的解 (即能量) 为

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S \pm \{[2\beta S - (\alpha_A + \alpha_B)]^2 - 4(1 - S^2)(\alpha_A\alpha_B - \beta^2)\}^{1/2}}{2(1 - S^2)} \quad (9D.9a)$$

根据变分原理, 对于在式 (9D.1) 中给出的尝试波函数形式, 这是最接近真实能量的近似值。

它们是由两个原子轨道形成的成键和反键分子轨道的能量。

式 (9D.9a) 可以简化。对于同核双原子分子, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, 故有

$$E_{\pm} = \frac{2\alpha - 2\beta S \pm \left[(2\beta S - 2\alpha)^2 - 4(1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2) \right]^{1/2}}{2(1 - S^2)} \\ = \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{(1 + S)(1 - S)} = \frac{(\alpha \pm \beta)(1 \mp S)}{(1 + S)(1 - S)}$$

也即

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, \quad E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad \text{同核双原子} \quad (9D.9b)$$

对 $\beta < 0$, E_+ 为能量更低的解。

对异核双原子分子, 将重叠积分 S 近似看作 0 (以使表达式更为简洁明了), 有

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}(\alpha_A - \alpha_B) \left[1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{原子轨道} \\ \text{无重叠近似} \quad (9D.9c)$$

库仑积分 α_A 和 α_B 的值可以通过如下方法来进行估算: 一个分子中 X 原子的极端情况有 (1) X^+ , 即它失去了对它所提供的电子的控制; (2) X , 如果它与它的键合伙伴均等地分享电子对; (3) X^- , 如果它控制了键中的两个电子。如果将 X^+ 的能量定义为 0, 则 X 能量为 $-I(X)$, X^- 能量为 $-[I(X) + E_{\text{ea}}(X)]$, 其中 I 是电离能, E_{ea} 为电子亲和势 (图 9D.2)。分子中电子的实际能量处于一个中间值, 在没有更加详细信息的情况下, 可以合理地将分子中电子的实际能量估计为最低值的一半, 即 $-\frac{1}{2}[I(X) + E_{\text{ea}}(X)]$ 。该量 (不考虑其符号) 应可看作电负性的 Mulliken 定义。

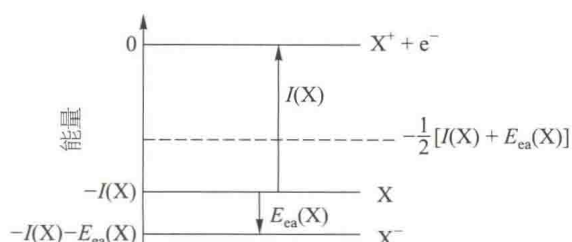


图 9D.2 通过电子亲和势和电离能估算库仑积分的过程示意图

1 “久期”名称衍生于年龄或年代的拉丁语, 该术语来自天文学, 在那里相同方程的出现与行星轨道的缓慢累积修正有关。

化学家工具包23 行列式

一个 2×2 行列式表达式为

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc \quad 2 \times 2 \text{ 行列式}$$

一个 3×3 行列式可以通过将其展开为多个 2×2 行列式的和进行计算；

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix} \quad 3 \times 3 \text{ 行列式}$$

$$= a(ei - fh) - b(di - fg) + c(dh - eg)$$

注意在交替列中的符号变化（扩展项中， b 为负值）。行列式

的一个重要特性是，如果互换任何两行或任何两列，则行列式将改变符号：

互换行：

$$\begin{vmatrix} b & a \\ d & c \end{vmatrix} = bc - ad = -(ad - bc) = - \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$$

互换列：

$$\begin{vmatrix} c & d \\ a & b \end{vmatrix} = cb - da = -(ad - bc) = - \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}$$

这意味着，如果任何两列或两行是相同的，则行列式为零。

简要说明9D.2

以HF分子为例，其分子轨道的一般形式是 $\psi = c_H\psi_H + c_F\psi_F$ ，其中 ψ_H 是H原子的一个1s轨道， ψ_F 是F原子的一个 $2p_z$ 轨道（ z 沿核间轴方向，这是针对线形分子的惯例）。相关数据如下：

	I/eV	E_{ea}/eV	$-\frac{1}{2}(I+E_{\text{ea}})/\text{eV}$
H	13.6	0.75	-7.2
F	17.4	3.34	-10.4

所以设定： $\alpha_A = \alpha_H = -7.2 \text{ eV}$ ， $\alpha_B = \alpha_F = -10.4 \text{ eV}$ 。取 β 为典型数值 -1.0 eV ，并为使计算简便，设重叠积分 $S = 0$ ，代入式(9D.9c)，有

$$E_{\pm}/\text{eV} = \frac{1}{2} \times (-7.2 - 10.4) \pm \frac{1}{2} \times (-7.2 + 10.4) \times \left[1 + \left(\frac{-2.0}{-7.2 + 10.4} \right)^2 \right]^{1/2}$$

$$= -8.8 \pm 1.9 = -10.7 \text{ 或 } -6.9$$

这些数值表示一个成键轨道位于 -10.7 eV ，一个反键轨道位于 -6.9 eV ，如图9D.3中所示。

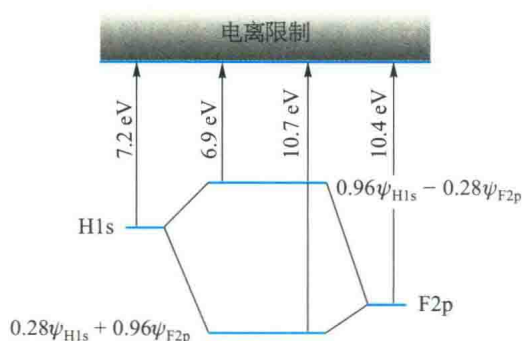


图9D.3 HF分子中，库仑积分 α 的估算值及其对应的分子轨道

(b) 解的特征

式(9D.9c)的一个重要特征是随着相互作用原子轨道之间的能量差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ 的增加，成键和反键效应减小（图9D.4）。当 $|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$ 时，可以通过这样的近似，即 $(1+x)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}x$ （参见专题5B中“化学家工具包12”）来得到：

$$E_+ \approx \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad E_- \approx \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} \quad (9D.10)$$

与上述表达式相对应，从图9D.4中可以看出，当能量差 $|\alpha_A - \alpha_B|$ 非常大时，所得分子轨道的能量与原子轨道的能量仅略有不同，这反过来表明成键和反键效应很小。也就是说：

当两个原子轨道的能量接近时，轨道的成键效应与反键效应最强。

轨道贡献判据

由于内层轨道和价层轨道之间能量差异巨大，所以可以忽略内层轨道对由价层原子轨道构成的

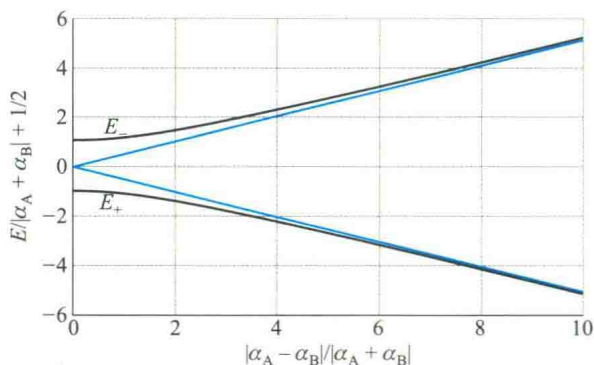


图9D.4 分子轨道能量随两原子轨道间能量差值的变化曲线。该图中 $\beta = -1 \text{ eV}$ ；蓝色线表示没有混合时的能量（即 $\beta = 0$ ）

分子轨道的贡献。尽管一个原子的内层轨道具有与另一个原子的内层轨道相似的能量, 因此可以预测两者的结合可能很强。但实际上内层轨道间的相互作用在很大程度上可以忽略不计, 因为内层轨道非常紧凑, 以至于它们之间的相互作用(可以通过 $|\beta|$ 的值来量度)可以忽略不计。这也是为什么可以分别处理s和 p_z 原子轨道对 σ 轨道贡献的原因(即专题9C中在讨论同核双原子分子时使用的一个近似)。

从久期行列式计算得到两个能量值, 代入久期方程即可求得式(9D.1)中的线性组合中的系数值。较低能量 E_+ 给出成键分子轨道的系数, 较高能量 E_- 给出反键分子轨道的系数。久期方程给出了系数比值的表达式, 因此, 由式(9D.6a)中两个久期方程中的第一个, 即 $(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$, 可以得到

$$c_B = -\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)c_A \quad (9D.11)$$

波函数同样需要归一化, 由于 $\int \psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S$, 所以归一化时只需要:

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1 \quad (9D.12)$$

将式(9D.11)代入式(9D.12), 可以得到

$$c_A = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)^2 - 2S\left(\frac{\alpha_A - E}{\beta - ES}\right)\right]^{1/2}} \quad (9D.13)$$

一旦将式(9D.9a)中给出的合理的 $E = E_+$ 值代入

后, 式(9D.13)与等式(9D.11)联立, 即可给出确切的系数表达式。

与之前相同, 这种表达式在两种情况下更加简洁明了。首先, 对于同核双原子, 有 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ 及式(9D.9b)中给出 E_+ , 结果为

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad c_A = \frac{1}{[2(1 + S)]^{1/2}} \quad c_B = c_A \quad \text{同核双原子} \quad (9D.14a)$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad c_A = \frac{1}{[2(1 - S)]^{1/2}} \quad c_B = -c_A \quad (9D.14b)$$

对于重叠积分 $S = 0$ 的异核双原子分子而言, 有

$$c_A = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\alpha_A - E}{\beta}\right)^2\right]^{1/2}} \quad \text{原子轨道无重叠近似} \quad (9D.15)$$

从式(9D.9c)中得到合适的 $E = E_+$ 值后, 系数 c_B 即可由式(9D.11)计算得到。

简要说明9D.3

再次以HF为例, 在之前的“简要说明”中给出, $\alpha_H = -7.2 \text{ eV}$, $\alpha_F = -10.4 \text{ eV}$, $\beta = -1.0 \text{ eV}$, $S = 0$ 时, 两个轨道能量分别为 $E_+ = -10.7 \text{ eV}$ 和 $E_- = -6.9 \text{ eV}$ 。将上述值代入式(9D.15), 可以求得以下系数:

$$E_+ = -10.7 \text{ eV} \quad \psi_+ = 0.28\psi_H + 0.96\psi_F$$

$$E_- = -6.9 \text{ eV} \quad \psi_- = 0.96\psi_H - 0.28\psi_F$$

需要注意的是, 能量较低的轨道($E_+ = -10.7 \text{ eV}$)中, 电负性较大的F原子中的F2p轨道贡献大于H1s轨道, 而能量较高的反键轨道则相反。

概念清单

- 1. **极性键**可看作是由于分子轨道更为集中在键上的某一个原子而造成的。
- 2. 元素的**电负性**是原子在键中吸引电子能力的一种量度。
- 3. 成键轨道中的电子对更有可能出现在电负性较大

的原子, 反键轨道中的电子则相反。

- 4. **变分原理**为优化尝试波函数提供了一种判据。
- 5. **基组**是构成分子轨道的一组原子轨道。
- 6. 当起作用的两个原子轨道具有相近的能量时, 成键和反键效应最强。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
分子轨道	$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$		9D.1
Pauling 电负性	$ \chi_A - \chi_B = \{hc\tilde{D}_0(AB) - \frac{1}{2}[hc\tilde{D}_0(AA) + hc\tilde{D}_0(BB)]\}^{1/2}/\text{eV}$		9D.2
Mulliken 电负性	$\chi = \frac{1}{2}(I + E_{\text{ea}})/\text{eV}$		9D.3
库仑积分	$\alpha_A = \int \psi_A \hat{H} \psi_A \text{d}\tau$	定义	9D.7a
共振积分	$\beta = \int \psi_A \hat{H} \psi_B \text{d}\tau$	定义	9D.7b
变分原理	$E = \int \psi_{\text{trial}}^* \hat{H} \psi_{\text{trial}} \text{d}\tau / \int \psi_{\text{trial}}^* \psi_{\text{trial}} \text{d}\tau;$ $\partial E / \partial c = 0$		

分子轨道理论：多原子分子

► 为何需要学习这部分内容？

化学中研究的大多数分子都是多原子分子，故讨论它们的电子结构很重要。尽管目前已经可以广泛地使用计算程序对其结构进行描述，但是要真正理解它们，仍需要从这里阐释的更原始的方法出发。

► 核心思想是什么？

分子轨道可以表示为对称性匹配的所有原子轨道的线性组合。

► 需要哪些预备知识？

本专题将专题 9D 中用于异核双原子分子的方法进行了深入拓展，特别是久期方程与久期行列式的概念。用到的主要数学技术是矩阵代数（详见“化学家工具包 24 和 25”）。应当熟悉使用数学软件来对矩阵进行数字运算。

多原子分子的分子轨道建立方法与双原子分子相同（专题 9D），唯一的区别在于更多的原子轨道被用来构建分子轨道。与双原子分子一样，多原子分子的分子轨道也是遍布整个分子。分子轨道的一般形式为

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i \quad \text{LCAO-MO 的一般形式} \quad (9E.1)$$

式中 ψ_i 是指一个原子轨道，该求和范围包括了分子中所有原子的价层轨道。与双原子分子讨论的方法相似（专题 9D），通过建立久期方程，然后解这些方程获得能量，就可以找到波函数中的系数值。具体步骤包括：建立久期行列式，并找到确保行列式等于 0 的能量值。最后将能量值代入久期方程，从而得到每一个分子轨道中原子轨道的系数。

双原子分子和多原子分子之间的主要区别在于多原子分子可取的形状范围更大：双原子分子必须是线形的，但是一个三原子分子，其可能是线形的，也可能是有一个特征键角的角状（弯曲）分子。多原子分子的形状（其键长和键角的确定）可以通过计算核位置不同时分子的总能量，然后寻找对应于最低能量的构象来预测。进行这种计算过程最好使

用软件，以自动处理最小化问题，并给出分子轨道系数。然而，采用更原始的方法可以为多原子分子的电子结构及其解释给出有用的见解。

在多原子分子分子轨道的构建中，对称性考虑起着核心作用，因为只有对称性匹配的原子轨道才具有非零重叠，并对分子轨道有贡献。为了充分讨论这些对称性要求，需要用到主题 10，尤其是专题 10C 中提出的方法。然而，有一种类型的对称性非常直观：共轭烃的平面对称性。该对称性提供了分子的 σ 轨道和 π 轨道之间的一个区别，在基本方法中，通常依据 π 轨道的特点来讨论这类分子，而 σ 轨道提供了决定分子一般形状的刚性框架。

9E.1 休克尔近似

共轭分子的 π 分子轨道能级图可以通过由 Erich Hückel 在 1931 年提出的一组近似来构建。在该近似下，所有的 C 原子都等同处理，故对 π 轨道有贡献的原子轨道的所有库仑积分 α （专题 9D）均设为相等。这里，以乙烯为例引入该近似方法，

该分子中 σ 键被看作是固定的, 计算可获得 π 成键和反键分子轨道的能量。

(a) 方法简介

π 轨道可以表示为垂直于分子平面的C2p轨道的线性组合。例如, 在乙烯分子中:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (9E.2)$$

式中 ψ_A 是原子A上的一个C2p轨道, ψ_B 则是原子B上的一个C2p轨道。随后, 可以根据专题9D中解释的变分原理找到最优的系数和能量。也就是说, 建立合适的久期行列式方程, 令其值等于0, 即可根据方程求得能量。对于乙烯分子, $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, 久期行列式为

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9E.3)$$

在现代计算中, 会将所有的共振积分和重叠积分都考虑在内。但是, 通过采用以下一些附加的休克尔近似 (Hückel approximations), 我们可以更容易地得到分子轨道能级图:

- 所有重叠积分值都设定为0;
- 所有不相邻原子之间的共振积分都设定为0;
- 所有剩余的共振积分均设为相等 (等于 β)。

这些近似显然是非常粗略的, 但它们至少给出了分子轨道能级的一个概貌。近似将导致久期行列式有以下结构:

- 所有对角元均为 $\alpha - E$;
- 相邻原子之间的非对角元为 β ;
- 所有其他元均为0。

这些近似使得式 (9E.3) 转变为

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = (\alpha - E + \beta)(\alpha - E - \beta) = 0 \quad (9E.4)$$

$a^2 - b^2 = (a + b)(a - b)$

式中行列式已按照专题9D中“化学家工具包23”中所解释的进行了展开。方程的根是 $E = \alpha \pm \beta$ 。其中加号对应于成键组合 (β 为负值), 而减号则对应于反键组合 (图9E.1)。

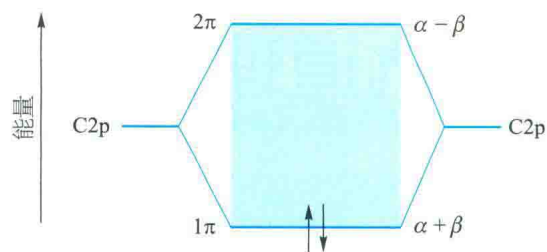


图9E.1 乙烯的休克尔分子轨道能级, 两个电子占据能量较低的 π 轨道

由于每个碳原子向 π 体系提供一个电子, 并且两个电子均可以占据成键轨道, 故构造原理给出的组态为 $1\pi^2$ 。乙烯中的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital), 即其HOMO, 是 1π 轨道; 最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital), 即其LUMO, 是 2π 轨道 (有时也称为 $2\pi^*$ 轨道)。这两个轨道共同构成了分子的前线轨道 (frontier orbitals)。前线轨道十分重要, 因为它们在很大程度上影响了乙烯分子或其他类似分子的众多化学性质和光谱性质。

简要说明9E.1

在休克尔框架内, 激发一个 $\pi^* \leftarrow \pi$ 跃迁所需的能量等于 1π 和 2π 轨道间的能量差值, 即 $2|\beta|$ 。已知该跃迁发生在 40000 cm^{-1} 附近, 对应于 5.0 eV 。因此, β 的合理值大约为 -2.5 eV ($-240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

(b) 方法的矩阵形式

采用矩阵形式 (参见“化学家工具包24”) 有利于休克尔理论在更大分子中的便捷应用。其出发点是专题9D中为异核双原子分子所发展的一对久期方程, 即

$$(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$$

$$(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$$

为了推广该表达式使其一般化, 令 $\alpha_J = H_{JJ}$ ($J = A$ 或 B), $\beta = H_{AB}$, 并用相应的原子对重叠积分进行标记, 所以 S 变为 S_{AB} 。令 $S_{JJ} = 1$, 并将 $\alpha_J - E$ 中的 E 用 ES_{JJ} 代替, 这样可以在方程中引入更多对称性 (这样更容易推广它们)。在此基础上, 上述两个方程转变为

$$(H_{AA} - ES_{AA})c_A + (H_{AB} - ES_{AB})c_B = 0$$

$$(H_{BA} - ES_{BA})c_A + (H_{BB} - ES_{BB})c_B = 0$$

我们需要对上述方程中的符号做进一步的改变。系数 c_j 取决于 E 值, 因此有必要区分对应于两个能量(用 E_n 表示, $n=1$ 和 2)的两个系数值集合, 即将系数写成 $c_{n,j}$, $n=1$ (能量 E_1 对应的系数 $c_{1,A}$ 和 $c_{1,B}$)或 $n=2$ (能量 E_2 对应的系数 $c_{2,A}$ 和 $c_{2,B}$)。通过这些符号变化, 这两个方程可以转化为

$$(H_{AA} - E_n S_{AA})c_{n,A} + (H_{AB} - E_n S_{AB})c_{n,B} = 0 \quad (9E.5a)$$

$$(H_{BA} - E_n S_{BA})c_{n,A} + (H_{BB} - E_n S_{BB})c_{n,B} = 0 \quad (9E.5b)$$

式中 $n=1$ 和 2 , 故总共得到四个方程。每对方程都可以写成如下矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E_n S_{AA} & H_{AB} - E_n S_{AB} \\ H_{BA} - E_n S_{BA} & H_{BB} - E_n S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{n,A} \\ c_{n,B} \end{pmatrix} = 0 \quad (9E.5c)$$

这可以通过将矩阵相乘得到式(9E.5a)和式(9E.5b)中的两个表达式来得到验证。现在, 引入

哈密顿矩阵(Hamiltonian matrix, H)和重叠矩阵(overlap matrix, S), 并将与能量 E_n 对应的系数写成列向量 c_n :

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \quad c_n = \begin{pmatrix} c_{n,A} \\ c_{n,B} \end{pmatrix} \quad (9E.6)$$

即有

$$H - E_n S = \begin{pmatrix} H_{AA} - E_n S_{AA} & H_{AB} - E_n S_{AB} \\ H_{BA} - E_n S_{BA} & H_{BB} - E_n S_{BB} \end{pmatrix}$$

那么可以将式(9E.5c)更简洁地表达为

$$(H - E_n S)c_n = 0 \quad \text{或} \quad Hc_n = Sc_n E_n \quad (9E.7)$$

$n=1$ 和 2 的两组方程可以合并为单个矩阵方程, 其形式为

$$Hc = ScE \quad (9E.8)$$

式中 c 、 E 分别表示矩阵:

$$c = (c_1 \quad c_2) = \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} \quad E = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (9E.9)$$

化学家工具包 24 矩阵

矩阵(matrix)是按一定行数和列数排列的数组, 行数和列数可能不同。行和列编号为 $1, 2, \dots$, 因此矩阵中每个位置的数字(称为**矩阵元**, matrix element)具有唯一的行和列索引。矩阵 M 中, 在第 r 行和第 c 列上的元表示为 M_{rc} 。例如, 一个 3×3 的矩阵为

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix}$$

一个矩阵的**迹(trace, $\text{Tr } M$)**为对角元之和, 在本例中:

$$\text{Tr } M = M_{11} + M_{22} + M_{33}$$

一个**单位矩阵(unit matrix)**的对角元等于 1 , 且所有其他元为零。因此, 一个 3×3 单位矩阵是

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

通过相加相应的矩阵元可以进行矩阵加和。因此, 将矩阵 A 和 B 相加, 可以得到 $S = A + B$, S 的每个元为

$$S_{rc} = A_{rc} + B_{rc}$$

只有相同阶数的矩阵可以相加。矩阵相乘得到积 $P = AB$; P 的每个元为

$$P_{rc} = \sum_n A_{rn} B_{nc}$$

只有当 A 矩阵的列数等于 B 矩阵的行数时, 才能相乘。方阵是

行数和列数相同的矩阵, 因此只有当两个方阵具有相同阶数时(即两者都是 $n \times n$)才能相乘。由于积 AB 和 BA 的结果不一定相同, 所以矩阵乘法一般不符合交换法则。一个 $n \times 1$ 矩阵(n 个元素在一列中)被称为**列向量(column vector)**。它可以通过乘以一个 $n \times n$ 方阵来生成一个新的列向量, 如

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix}$$

两个列向量的元素只需要一个索引来指定它们的行数。 P 矩阵中的每个元为

$$P_r = \sum_n A_{rn} B_n$$

一个 $1 \times n$ 矩阵(n 个元素在一行中)被称为**行向量**。它可以通过乘以一个 $n \times n$ 方阵来生成一个新的行向量, 如

$$(P_1 \ P_2 \ P_3) = (B_1 \ B_2 \ B_3) \times \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

在此情况下, 矩阵 P 中的元可以表示为

$$P_c = \sum_n B_n A_{nc}$$

需要注意的是, 列向量“从左”乘以方阵, 行向量“从右”乘以方阵。 A 矩阵的**逆(inverse)**矩阵(表示为 A^{-1})具有 $AA^{-1} = A^{-1}A = I$ 的性质, 其中 I 是与 A 具有相同阶数的单位矩阵。

如何完成? 9E.1 矩阵公式的验证

将式(9E.9)中定义的矩阵代入式(9E.8)中,可以得到

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

等式左边的乘积为

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{AA}c_{1,A} + H_{AB}c_{1,B} & H_{AA}c_{2,A} + H_{AB}c_{2,B} \\ H_{BA}c_{1,A} + H_{BB}c_{1,B} & H_{BA}c_{2,A} + H_{BB}c_{2,B} \end{pmatrix}$$

等式右边的乘积为

$$\begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,A} & c_{2,A} \\ c_{1,B} & c_{2,B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,A}E_1 & c_{2,A}E_2 \\ c_{1,B}E_1 & c_{2,B}E_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1S_{AA}c_{1,A} + E_1S_{AB}c_{1,B} & E_2S_{AA}c_{2,A} + E_2S_{AB}c_{2,B} \\ E_1S_{BA}c_{1,A} + E_1S_{BB}c_{1,B} & E_2S_{BA}c_{2,A} + E_2S_{BB}c_{2,B} \end{pmatrix}$$

比较两个等式的匹配项(如那些蓝色项),可以重新生成式(9E.5a)和式(9E.5b)给出的四个久期方程(每个 n 值对应两个方程)。

在休克尔近似中, $H_{AA} = H_{BB} = \alpha$, $H_{AB} = H_{BA} = \beta$, 通过设定 $S = 1$, 即 S 为单位矩阵(对角元为1, 其他都为0), 则可以忽略轨道的重叠。这样, 式(9E.6)中的前两个矩阵变为

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

由于 S 为一个单位矩阵, 所以乘以 S 对结果没有影响, 即式(9E.8)可以写成:

$$Hc = cE$$

在此基础上, 当将等式两边同时从左乘以逆矩阵 c^{-1} 时 ($cc^{-1} = 1$), 上式转变为

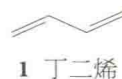
$$c^{-1}Hc = E \quad (9E.10)$$

矩阵 E 是对角化的, 其对角元为 E_n , 所以此方程可以理解为: 能量是通过哈密顿矩阵的变换来计算的, 其变换结果为 $c^{-1}Hc$, 这使得它成为对角矩阵。这个过程被称为矩阵对角化(matrix

diagonalization)。实现这一对角化的矩阵 c 的列是用作基组的轨道的系数, 并给出分子轨道的组成。

例题 9E.1 通过矩阵对角化找出分子轨道

对于丁二烯(1)的 π 轨道, 在休克尔近似下, 建立并求解矩阵方程。



整理思路 对于这个四原子系统, 矩阵是四阶的。需要用休克尔近似和系数 α 及 β 构造矩阵 H 。一旦建立了哈密顿矩阵, 就只需要找到可以使其对角化的矩阵 c (这一步一般采用数学软件进行操作)。具体操作见“化学家工具包25”。但需要注意的是, 如果 $H = \alpha 1 + M$, 其中 M 是非对角矩阵, 那么因为 $\alpha c^{-1}1c = \alpha c^{-1}c = \alpha 1$, 所以无论哪个矩阵 c 对角化 M , $\alpha 1$ 都保持不变。因此, 要实现 H 的整体对角化, 只需对角化 M 即可。

解: 将四个原子标记为 A、B、C、D, 则哈密顿矩阵 H 为

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ H_{BA} & H_{BB} & H_{BC} & H_{BD} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} & H_{CD} \\ H_{DA} & H_{DB} & H_{DC} & H_{DD} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{休克尔近似}} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

其可以写成

$$H = \alpha 1 + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

矩阵 M 的对角化形式(使用软件)为

$$\begin{pmatrix} +1.62 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.62 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.62 \end{pmatrix}$$

所以, 对角化的哈密顿矩阵为

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + 1.62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0.62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0.62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1.62\beta \end{pmatrix}$$

实现这一对角化的矩阵为

$$c = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & 0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & -0.372 \end{pmatrix}$$

式中每一列给出了相应分子轨道中原子轨道的系数。据此, 能量和分子轨道为

$$E_1 = \alpha + 1.62\beta$$

$$\psi_1 = 0.372\psi_A + 0.602\psi_B + 0.602\psi_C + 0.372\psi_D$$

$$E_2 = \alpha + 0.62\beta$$

$$\psi_2 = 0.602\psi_A + 0.372\psi_B - 0.372\psi_C - 0.602\psi_D$$

$$E_3 = \alpha - 0.62\beta$$

$$\psi_3 = 0.602\psi_A - 0.372\psi_B - 0.372\psi_C + 0.602\psi_D$$

$$E_4 = \alpha - 1.62\beta$$

$$\psi_4 = 0.372\psi_A - 0.602\psi_B + 0.602\psi_C - 0.372\psi_D$$

式中, C 的 2p 原子轨道表示为 $\psi_A, \dots, \psi_D$, 分子轨道是相互正交的, 且当忽略轨道重叠时, 分子轨道是归一化的。

说明 计算得到的 $\psi_1, \dots, \psi_4$ 即为与丁二烯相对应的四个分子轨道 $1\pi, \dots, 4\pi$ 。

自测题 9E.1 对丙烯自由基 ($\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 请重复上述计算。假定每一个碳原子均为 sp^2 杂化, 并将每个原子的一个面外 2p 轨道作为基。

$$\begin{aligned} & {}^{\circ}\text{H}00\text{S}^{\circ}0 + {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 - {}^{\circ}\text{H}00\text{S}^{\circ}0 = {}^{\circ}\text{H} \\ & {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 - {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 = {}^{\circ}\text{H} \quad {}^{\circ}\text{H}00\text{S}^{\circ}0 + {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 + \\ & {}^{\circ}\text{H}00\text{S}^{\circ}0 = {}^{\circ}\text{H} \quad {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 - {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 + {}^{\circ}\text{H}0\text{L}^{\circ}0 = {}^{\circ}\text{H} \end{aligned}$$

9E.2 应用

虽然休克尔方法非常原始, 但它可以用来解释共轭多烯的一些性质。

(a) π 电子结合能

从例题 9E.1 中可见, 丁二烯分子的四个 LCAO-MO 的能量为

$$E = \alpha \pm 1.62\beta, \quad \alpha \pm 0.62\beta \quad (9\text{E.11})$$

图 9E.2 画出了这些轨道及它们的能量。可见:

- 核间节点数越多, 轨道的能量就越高。
- 有四个电子要容纳, 故基态电子组态为 $1\pi^2 2\pi^2$ 。
- 丁二烯的前线轨道为 2π 轨道 (HOMO, 最

化学家工具包 25 用于求解本征方程的矩阵方法

一个本征方程 (eigenvalue equation) 的矩阵形式为

$$\mathbf{M}\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x} \quad \text{本征方程} \quad (1\text{a})$$

式中 $\mathbf{M}$ 是一个具有 n 行和 n 列的方阵, λ 是常数, 即本征值 (eigenvalue), $\mathbf{x}$ 是特征向量 (eigenvector), 为满足本征方程条件的一个 $n \times 1$ (列) 矩阵, 并且具有以下形式:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

一般来说, 对应本征向量 $\mathbf{x}^{(i)}$ 有 n 个本征值 $\lambda^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, n$ 。式 (1a) 可以改写为

$$(\mathbf{M} - \lambda\mathbf{1})\mathbf{x} = 0 \quad (1\text{b})$$

式中 $\mathbf{1}$ 是一个 $n \times n$ 单位矩阵, 并使用了性质 $\mathbf{1}\mathbf{x} = \mathbf{x}$ 。只有当矩阵 $\mathbf{M} - \lambda\mathbf{1}$ 对应的行列式 $|\mathbf{M} - \lambda\mathbf{1}|$ 为零时, 该方程才有一个解。因此, 可以从久期方程的解中找到 n 个本征值:

$$|\mathbf{M} - \lambda\mathbf{1}| = 0 \quad (2)$$

通过求解久期方程得到的 n 个本征值用来找出相应的特征向量。为此, 首先考虑一个 $n \times n$ 矩阵 $\mathbf{X}$, 其列由对应于所有本征值的特征向量形成。因此, 如果本征值是 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, 且相应的特征向量为

$$\mathbf{x}^{(1)} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} \\ x_2^{(1)} \\ \vdots \\ x_n^{(1)} \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}^{(2)} = \begin{pmatrix} x_1^{(2)} \\ x_2^{(2)} \\ \vdots \\ x_n^{(2)} \end{pmatrix} \quad \dots \quad \mathbf{x}^{(n)} = \begin{pmatrix} x_1^{(n)} \\ x_2^{(n)} \\ \vdots \\ x_n^{(n)} \end{pmatrix} \quad (3\text{a})$$

那么, 矩阵 $\mathbf{X}$ 即为

$$\mathbf{X} = (\mathbf{x}^{(1)} \mathbf{x}^{(2)} \dots \mathbf{x}^{(n)}) = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(n)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_n^{(1)} & x_n^{(2)} & \dots & x_n^{(n)} \end{pmatrix} \quad (3\text{b})$$

类似地, 构建一个 $n \times n$ 矩阵 $\mathbf{A}$, 其中, 本征值 λ 在对角线上, 其他位置则为零:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} \quad (4)$$

现在, 所有本征方程 $\mathbf{M}\mathbf{x}(i) = \lambda_i\mathbf{x}(i)$ 可被组合为单个矩阵方程:

$$\mathbf{M}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{A} \quad (5)$$

最后, 由 $\mathbf{X}$ 形成 $\mathbf{X}^{-1}$, 并将式 (5) 两边从左边同乘以 $\mathbf{X}^{-1}$, 得到

$$\mathbf{X}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{X}\mathbf{A} = \mathbf{A} \quad (6)$$

形式 $\mathbf{X}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{X}$ 的结构称为相似变换 (similarity transformation)。在这种情况下, 相似变换 $\mathbf{X}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{X}$ 使 $\mathbf{M}$ 对角化 (因为 $\mathbf{A}$ 是对角化的)。因此, 如果已知可以使 $\mathbf{X}^{-1}\mathbf{M}\mathbf{X}$ 对角化的矩阵 $\mathbf{X}$, 那么问题就可以迎刃而解了: 这样产生的对角矩阵拥有本征值作为其仅有的非零元, 并且用于产生变换的矩阵 $\mathbf{X}$ 具有相应的特征向量作为其列。在实际过程中, 人们使用数学软件来获得本征值和特征向量。

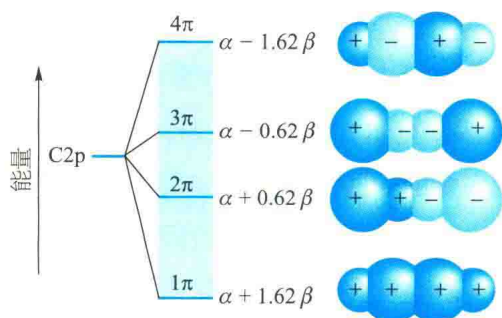


图9E.2 丁二烯的休克尔分子轨道能级和对应 π 轨道的俯视图。四个 p 电子（每个C原子提供一个）占据两个较低的 π 轨道（注意：所有轨道都是离域的）

高占有轨道，其大部分成键）与 3π 轨道（LOMO，最低空轨道，其大部分反键）。

“大部分成键”意即该轨道在各种邻居之间既有成键相互作用也有反键相互作用，但成键效应占主导地位。“大部分反键”则表示反键效应占主导地位。

通过计算总的 π 电子结合能（ π -electron binding energy, E_π ，各个 π 电子能量的加和），并将其与乙烯的值进行比较，可以得到一个重要的信息。在乙烯中， π 电子结合能为

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

在丁二烯中，则为

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

因此，丁二烯分子的能量比两个单独的 π 键的总和（注意 β 为负值）低 0.48β （约 $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。与一组局域的 π 键相比，共轭体系的这种额外稳定化能称为分子的离域能（delocalization energy）。

一个紧密相关的量是 π 键形成能（ π -bond formation energy, E_{bf} ，即一个 π 键形成时所释放的能量）。由于 α 在分子中的贡献与原子中的贡献相同，故 π 键形成能可以通过下式由 π 电子结合能来计算：

$$E_{\text{bf}} = E_\pi - N_C \alpha \quad \text{[定义]} \quad (9\text{E.12})$$

式中 N_C 为分子中碳原子的数目。例如，在丁二烯中， π 键形成能即为 4.48β 。

例题 9E.2 离域能的估算

利用休克尔近似方法计算环丁二烯分子中 π 轨道的能量，并估算其离域能。

整理思路 先用与丁二烯相同的基建立哈密顿矩阵，但要注意现在原子A和D也是相邻的。然后，对矩阵进行对角化以计算能量值；离域能则可以通过将总 π 键能减去两个单独 π 键的能量来获得。

解：哈密顿矩阵为

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$= \alpha \mathbf{1} + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{对角化}} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

对角化后可以解出轨道能量为

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta$$

由于必须容纳四个电子，两个电子占据能量最低轨道（能量为 $\alpha + 2\beta$ ），两个电子占据能量为 α 的双重简并轨道。因此，总能量即为 $4\alpha + 4\beta$ 。两个独立 π 键的能量同样为 $4\alpha + 4\beta$ 。因此，在这种情况下，离域能为零。

自测题 9E.2 对苯重复上述计算（使用软件！）。

° 对苯重复上述计算（使用软件！）。

(b) 芳烃稳定性

通过离域赋予额外稳定性的最著名例子是苯和基于其结构的芳烃分子。在基础计算中，苯和其他芳香化合物的结构通常用价键理论和分子轨道理论的混合来表示，其中以典型的价键术语（专题9A）描述其 σ 骨架，而以分子轨道术语描述其 π 电子。

首先，考虑芳烃结构中的价键成分。在苯环中，六个C原子被认为是 sp^2 杂化的，且都具有一个未杂化的垂直的 $2p$ 轨道。一个H原子通过（ $\text{Csp}^2, \text{H}1s$ ）重叠与每个C原子键合，其余杂化轨道相互重叠，形成正六边形结构（图9E.3）。六边形的内角为 120° ，因此 sp^2 杂化是形成 σ 键最理想的状态。在这种情况下，苯的六边形形状使得 σ 键不存在应力。

现在考虑分子结构中的分子轨道成分。六个

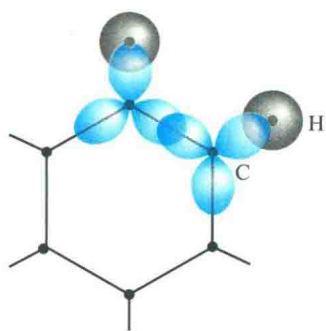


图9E.3 Csp^2 杂化轨道的重叠形成苯的 σ 骨架, 该骨架适合形成无应力的六边形排列

$\text{C}2\text{p}$ 轨道重叠, 产生六个 π 轨道, 这些轨道遍布在整个六元环上。通过哈密顿矩阵对角化, 可以在休克尔近似下计算它们的能量:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$= \alpha I + \beta \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{对角化}} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

分子轨道的能量, 即这个矩阵的对角元, 为

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta \quad (9\text{E.13})$$

如图9E.4所示。专题10B中给出了这些轨道对称性的标记。注意, 最低能量轨道是所有相邻原子之间的成键, 最高能量轨道是每对相邻原子之间形成的反键轨道。中间能量的轨道则是相邻原子间成键、非键和反键特征的复合。

现在, 将构造原理应用到 π 体系中。分子中有六个电子需要容纳 (每个C原子提供一个电子), 所以三个最低轨道 (a_{2u} 和双简并的 e_{1g}) 被完全填满, 得到基态电子组态为 $a_{2u}^2 e_{1g}^4$ 。需要注意的是, 所占据的分子轨道是那些具有净成键特征的分子轨道 (应当注意与专题9B中强键合的 N_2 分子的类似性)。

苯分子的 π 电子结合能为

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

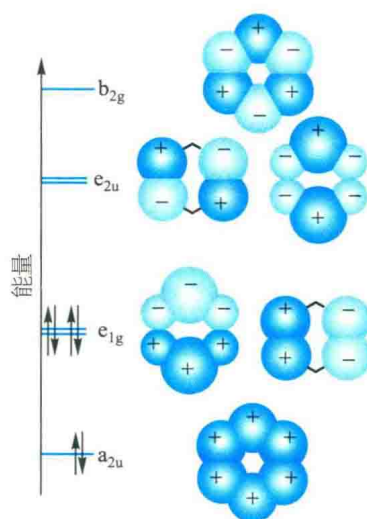


图9E.4 苯分子的休克尔轨道及其对应能级, 图中涉及轨道标记将在专题10B中进行介绍。离域轨道的成键与反键特性体现了分子中原子之间的节点数, 在基态电子组态中, 电子只填充在成键分子轨道中

如果忽略电子的离域, 且认为分子中有三个孤立 π 键, 则 π 电子能仅为 $3 \times (2\alpha + 2\beta) = 6\alpha + 6\beta$ 。因此, 可以计算得到离域能为 $2\beta \approx -480 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远大于丁二烯。苯分子中的 π 键形成能为 8β 。

这一讨论表明, 芳香化合物的稳定性主要源于两个贡献: 首先, 正六边形的形状有助于形成强的 σ 键 (σ 骨架处于松弛状态, 不存在应力); 第二, 这样的 π 轨道使得所有电子均可以填充在成键轨道上, 离域能较大。

简要说明9E.2

环丁二烯的四个分子轨道的能量为 $E = \alpha \pm 2\beta, \alpha, \alpha$ (见例题9E.2)。在 C_4H_4 分子中需要容纳四个 π 电子, 因此总的 π 电子结合能为 $2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4(\alpha + \beta)$ 。而两个定域 π 键的能量为 $4(\alpha + \beta)$, 因此, 环丁二烯分子中离域能为零, 所以该分子不具有芳香性。在 $\text{C}_4\text{H}_4^{2+}$ 中只有两个 π 电子, 因此总的 π 电子结合能为 $2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$ 。单个定域 π 键的能量为 $2(\alpha + \beta)$, 故离域能为 2β , 该分子 $^+$ 离子具有芳香性。

9E.3 计算化学

现阶段, 休克尔方法采用的严重假设可以很容易地通过使用系列软件包加以避免, 这些软件包不仅可用于计算分子轨道的形状和能量, 而且

可以合理精度预测分子的结构和反应性。分子电子结构的全面解析已经引起化学家们极大关注, 且成为现代化学研究的重点。然而, 计算是非常复杂的, 本节只做简要的介绍¹。在各种情况下, 程序软件都着重于计算或估算像 H_{ij} 和 H_{ij} 这样的积分, 而不是令它们等于常数 α 或 β , 甚至完全忽略它们。

在所有情况下, 薛定谔方程都是通过迭代和自洽法求解的, 正如对原子的自洽场 (SCF) 方法 (专题8B) 一样。对于出现在分子中的电子, 以 LCAOs 的形式形成分子轨道。然后选择一个分子轨道, 所有其他分子轨道都用于建立所选轨道中一个电子的势能表达式。接下来, 对产生的薛定谔方程进行数值求解, 从而得到所选分子轨道及其能量的一个更优版本。对所有的分子轨道重复该过程, 并计算分子的总能量。重复该过程, 直至计算的轨道和能量恒定在某一可容忍的范围内。

(a) 半经验和从头算方法

在半经验方法 (semi-empirical method) 中, 许多积分值是借助于光谱数据或诸如电离能等物理性质来估算的, 并采用一系列规则来将某些积分设置为零。专题9D的“简要说明9D.1”中使用了这一程序的原始形式, 在那里积分 α 被识别为原子的电离能和电子亲和势的组合。在从头算方法 (ab initio method) 中, 需要尝试计算所有积分, 包括重叠积分。这两个程序需要大量的计算。所需的积分涉及的原子轨道一般集中在不同的原子核上。因此可以理解, 如果有几十个原子轨道用于建立分子轨道, 那么将有数以万计的这种形式的积分要计算 (需要计算的积分的数量按基中原子轨道数目的四次方增加, 所以即使对于一个只有10个原子的分子, 也有 10^4 个积分需要计算)。所以有必要采取某种近似方案。

在计算化学的早期, 使用的一种严格的半经

验近似称为全略微分重叠 (complete neglect of differential overlap, CNDO), 在这种近似下, 所有形式如下的分子积分值都设定为零:

$$\int_0 \int \psi_A(r_1) \psi_B(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_C(r_2) \psi_D(r_2) d\tau_1 d\tau_2$$

除非 ψ_A 和 ψ_B 是以相同核为中心的相同轨道, 对于 ψ_C 和 ψ_D 也同样如此。然后调整剩余的积分值, 直到能级与实验结果较好吻合, 或者计算得到化合物的生成焓与实验结果相符。较新的半经验方法减少了需要忽略的积分假定, 但它们都沿袭了早期的 CNDO 方法。

商业软件包也可用于从头算方法。就像上面显示的那样, 这里的问题是如何尽可能有效地计算由两个电子之间的库仑相互作用而产生的数千个积分, 有可能是每个原子轨道都集中在一个不同的原子上, 这就是所谓的“四中心积分”。将在 LCAOs 中使用的原子轨道表示为高斯轨道的线性组合, 可以使该问题得到有效解决。高斯型轨道 (Gaussian type orbital, GTO) 是形式为 e^{-r^2} 的函数。GTOs 相对于正确轨道 (对于类氢系统而言, 它与形式为 e^{-r} 的指数函数成正比) 的优点在于, 两个高斯函数的乘积本身就是位于两个贡献函数的中心之间的一个高斯函数 (图9E.5)。这样, 四中心积分转变为两中心积分, 其形式为

$$\int_0 \int X(r_1) \frac{1}{r_{12}} Y(r_2) d\tau_1 d\tau_2$$

式中 X 是对应于乘积 $\psi_A \psi_B$ 的高斯函数, Y 是 $\psi_C \psi_D$

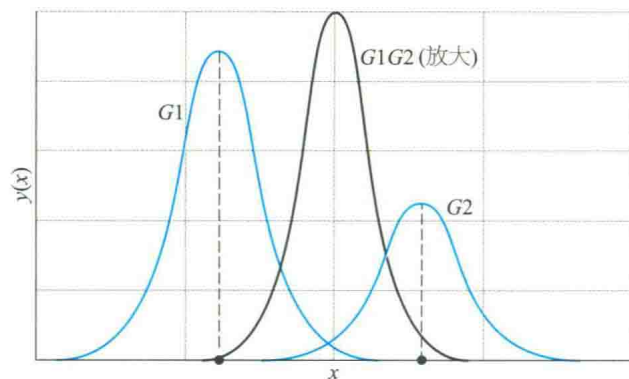


图9E.5 两个中心位置不同的高斯函数的乘积是一个中心位于两个原始高斯函数中心之间的高斯函数。相对于两个原始函数, 乘积值增大了

1 拥有详细例子的完整介绍请参见 *Physical chemistry: Quantal matter, and change* (2014) 一书。

的对应高斯函数。这种形式的积分在数值计算上比原来的四中心积分要更容易也更快捷。虽然该过程中必须使用更多的GTOs来模拟原子轨道,但是计算速度总体上是增加的。

简要说明 9E.3

以一个一维“同核”系统为例,其形式为 e^{-ax^2} 的高斯轨道位于0和R处,那么,必须要计算的积分之一将包括下面这一项:

$$\psi_A(r_1)\psi_B(r_1) = e^{-ax^2} e^{-a(x-R)^2} = e^{-2ax^2 + 2axR - aR^2}$$

接下来,注意到 $-2a\left(x - \frac{1}{2}R\right)^2 = -2ax^2 + 2axR - \frac{1}{2}aR^2$,故有

$$\psi_A(r_1)\psi_B(r_1) = e^{-2a(x-R/2)^2 - aR^2/2} = e^{-2a(x-R/2)^2} e^{-aR^2/2}$$

上式与中心在核间距中点位置,即 $x = \frac{1}{2}R$ 处的单个高斯函数(蓝色字体部分)成正比。

(b) 密度泛函理论

近年来**密度泛函理论**(density functional theory, DFT)得到了长足发展,并成为广泛应用于分子结构计算的技术之一。其优点包括计算量较少、计算时间较短,并且在某些情况下(特别是对d区金属配合物),该方法的计算结果比采用其他方法计算得到的数据更符合实验值。

DFT的核心要点是电子密度 ρ ,而不是波函数 ψ 。这个名称的“泛函”部分来源于分子的能量是电子密度的函数,写作 $E[\rho]$,而电子密度本身是位置的函数, $\rho(r)$:在数学中,函数的函数叫作“泛函”。占据轨道可以通过式(9E.14)构造电子密度,并根据修正后的薛定谔方程,即Kohn-Sham方程(Kohn-Sham equations)进行计算。

$$\rho(r) = \sum_{m, \text{占据轨道}} |\psi_m(r)|^2 \quad \text{电子概率密度} \quad (9E.14)$$

Kohn-Sham方程可通过迭代和自洽求解。首先,推测电子密度。对于这个步骤,通常使用原子电子密度的叠加。接着,求解该电子密度下的Kohn-Sham方程以获得初始轨道组。这组轨道用于求解更符合真实电子密度的近似结果,并且重复这个过程,直至密度和计算的能量恒定在某一

可容忍的范围内。

(c) 图形表示

计算化学最重要的发展之一是引入分子轨道和电子密度的图形表示。分子结构计算原始的输出数据是每个分子轨道中原子轨道的系数及这些轨道能量的列表。在分子轨道的图形表示中,使用程式化的形状来表示基组,然后将它们的尺寸进行缩放以表明线性组合中的系数。不同符号的波函数用不同的颜色来表示。

一旦这些系数已知,就可以通过标注哪些轨道被电子填充,然后计算这些轨道波函数的平方来构建分子中电子密度的图形表示。分子中任一点处的总电子密度是该点处波函数的平方和。结果通常表示为**等密度面**(isodensity surface),即一个总电子密度相同的表面(图9E.6)。如图所示,等密度表面可有几种方式表示,如实心表面、透明表面(内部的球棍模型代表分子结构)及网格表面。一个与此相关的表示是**溶剂可接近表面**(solvent-accessible surface),这里想象当代表溶剂分子的球体在分子表面移动时,通过绘制该球体中心的位置所产生的曲面来表示这一分子的形状。

除了几何形状之外,分子的另一个重要性质是其表面上的电荷分布,通常表述为**静电势表面**(electrostatic potential surface, 即“elpot表面”)。通过考虑一个假想正电荷Q与原子核的相互作用及整个分子的电子密度,计算某一点处的势能 E_p 。因为 $E_p = Q\phi$,其中 ϕ 是电势,所以可以将势能理解为电势并通过适当的颜色加以描述(图9E.7)。富电子区的电势通常为负值,而缺电子区的电势

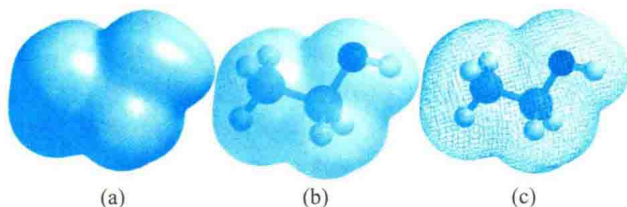


图9E.6 乙醇等密度面的各种表示: (a) 实心表面, (b) 透明表面, (c) 网格表面

通常为正值。

在这里所展示的图形表示在多个领域中有至关重要的作用。例如，它们可以用来识别分子的缺电子区域，这些缺电子区域易受到另一分子的富电子区域的影响或化学攻击。这些考虑对于评估潜在药物的药理活性具有重要的意义。

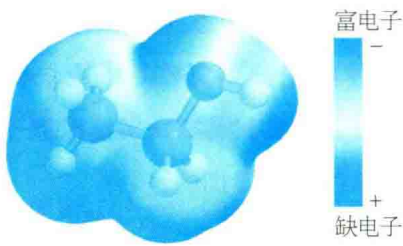


图9E.7 乙醇分子的“elpot”图。这里的分子取向与图9E.6中的分子相同，浅蓝色表示负的静电势区域，深蓝色区域的静电势为正值（如在“O—H”中）

概念清单

- ☐ 1. 休克尔方法忽略了非相邻原子上轨道之间的重叠和相互作用。

☐ 2. 最高占有轨道（HOMO）与最低空轨道（LUMO）是一个分子的前线轨道。

☐ 3. 通过引入矩阵，可以用简洁的方式来表示休克尔方法。

☐ 4. π 键形成能是 π 键形成时释放的能量。

☐ 5. π 电子结合能是每个 π 电子能量的加和。

☐ 6. 离域能是 π 电子结合能与拥有定域 π 键的相同分子
- 的能量之差。

☐ 7. 苯的稳定性来源于环的几何结构和其较大的离域能。

☐ 8. 半经验计算法通过使用经验数据来近似估算积分；从头算方法计算所有积分值。

☐ 9. 密度泛函理论发展了基于电子密度而不是波函数本身的方程。

☐ 10. 图形技术可用于绘制基于电子结构计算的各种表面。

公式清单

性质	公式	说明	公式编号
LCAO – MO	$\psi = \sum_i c_i \psi_i$	ψ_i 为原子轨道	9E.1
休克尔公式	$Hc = ScE$	休克尔近似；除相邻原子外 $H_{AB} = 0; S = 1$	9E.8
对角化	$c^{-1}Hc = E$		9E.10
π 电子结合能	$E_{\pi} = \pi \text{ 电子能量之和}$	定义	
π 键形成能	$E_{bf} = E_{\pi} - N_C \alpha$	定义； N_C 为碳原子数目	9E.12
π 离域能	$E_{deloc} = E_{\pi} - N_C (\alpha + \beta)$		

主题 9 分子结构——讨论题、练习题、问题及综合题

专题 9A 价键理论

讨论题

D9A.1 讨论玻恩 - 奥本海默近似在价键理论计算分子势能曲线或势能面中的作用。

D9A.2 为什么在价键理论中引入激发和杂化？

D9A.3 描述各种类型的杂化轨道及它们是如何描述烷烃、烯烃和炔烃中的成键的。如何用杂化来解释在丙二烯

(CH₂=C=CH₂) 分子中，两个 CH₂ 基团位于两个相互垂直的平面内？

D9A.4 为什么在键的形成过程中，自旋配对是一个普遍的特征？（运用价键理论知识。）

D9A.5 共振的结果是什么？

练习题

E9A.1(a) 写出 HF 分子中单键的价键波函数。

E9A.1(b) 写出 N₂ 分子中三键的价键波函数。

E9A.2(a) 写出共振杂化分子 “HF ↔ H⁺F⁻ ↔ H⁻F⁺” 的价键波函数（每种结构的贡献可以不同）。

E9A.2(b) 写出共振杂化分子 “N₂ ↔ N⁺N⁻ ↔ N⁻N⁺ ↔ 能量相近结构” 的价键波函数。

E9A.3(a) 用价键理论描述 P₂ 分子的结构，解释为何 P₄ 分子较 P₂ 分子更加稳定？

E9A.3(b) 用价键理论描述 SO₂ 与 SO₃ 的分子结构。

E9A.4(a) 解释为什么 N 元素可以形成四个键（如在 NH₄⁺ 中）。

E9A.4(b) 解释为什么 P 元素可以形成五个键（如在 PF₅ 中）。

E9A.5(a) 用杂化轨道描述 1, 3 - 丁二烯中的成键。

E9A.5(b) 用杂化轨道描述 1, 3 - 戊二烯中的成键。

E9A.6(a) 用杂化轨道描述甲胺分子 (CH₃NH₂) 中的成键。

E9A.6(b) 用杂化轨道描述吡啶 (C₅H₅N) 中的成键。

E9A.7(a) 证明线性组合 $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ 与 $h_2 = s - p_x - p_y + p_z$ 是相互正交的。

E9A.7(b) 证明线性组合 $h_1 = (\sin \zeta)s + (\cos \zeta)p$ 与 $h_2 = (\cos \zeta)s - (\sin \zeta)p$ 对所有角度 ζ 的取值都是相互正交的。

E9A.8(a) 将 sp² 杂化轨道 $h = s + 2^{1/2}p$ 归一化，假定 s 和 p 轨道均已归一化。

E9A.8(b) 将练习题 E9A.7(b) 中的线性组合归一化，假定 s 和 p 轨道均已归一化。

问题

P9A.1 利用 H1s 轨道的波函数，根据每个电子的笛卡儿坐标写出形式为 $\Psi(1, 2) = A(1)B(2) + A(2)B(1)$ 的价键波函数，假定核间距离（沿 z 轴）为 R。

P9A.2 一个 sp² 杂化轨道位于 xy 平面，并与 x 轴形成 120° 角，其形式为

$$\psi = \frac{1}{3^{1/2}} \left(s - \frac{1}{2^{1/2}} p_x + \frac{3^{1/2}}{2^{1/2}} p_y \right)$$

使用图形论证证明该函数指向指定的方向。提示：将 p_x 和 p_y 轨道用沿 x 和 y 的单位向量表示。

P9A.3 验证式 (9A.7) 中的杂化轨道间的夹角为 120°。请参阅问题 P9A.2 中的提示。

P9A.4 证明：如果形式为 sp^λ 的两个等价杂化轨道间的夹角为 θ，则有 $\lambda = \pm (-1/\cos \theta)^{1/2}$ 。将 λ 对 θ 作图，并验证当杂化轨道中不包含 s 轨道时，θ = 180°；以及当 λ = 2 时，θ = 120°。

专题 9B 分子轨道理论：氢分子离子

讨论题

D9B.1 讨论玻恩 - 奥本海默近似在分子轨道理论计算分子的势能曲线和势能面中的作用。

D9B.2 分子轨道理论的什么特征是化学键形成的原因？

D9B.3 为什么在键形成过程中，自旋配对是一个普遍的特征？（运用分子轨道理论知识解释。）

练习题

E9B.1(a) 根据参数 λ 和重叠积分 S，将分子轨道 $\psi = \psi_A + \lambda \psi_B$ 归一化，假定 ψ_A 和 ψ_B 均已归一化。

E9B.1(b) 对于练习题 E9B.1(a) 中的分子，通过在线性组合中引入每一个原子上的更多轨道，可更好地对其描述，请根据参数 λ 和 λ' 及适当的重叠积分，将分子轨道 $\psi = \psi_A + \lambda \psi_B + \lambda' \psi'_B$ 归一化，式中 ψ_B 和 ψ'_B 是 B 原子中相互正交且归一化的轨道。

E9B.2(a) 假设一个分子轨道具有 0.145A + 0.844B（非归一化）

形式，找出与该分子轨道正交的轨道 A 和 B 的线性组合，并计算 S = 0.250 时两种线性组合的归一化常数。

E9B.2(b) 假设一个分子轨道具有 0.727A + 0.144B（非归一化）形式，找到与该组合正交的轨道 A 和 B 的线性组合，并计算 S = 0.117 时两个组合的归一化常数。

E9B.3(a) 式 (9B.4) 给出了核间距为 R 时 H₂⁺ 的能量，各项贡献的值如下表所示。根据数据，绘制分子的势能曲线，计算键的

解离能（以电子伏特为单位）及平衡键长。

R/a_0	0	1	2	3	4
j/j_0	1.000	0.729	0.472	0.330	0.250
k/j_0	1.000	0.736	0.406	0.199	0.092
S	1.000	0.858	0.587	0.349	0.189

上表中， $j_0 = 27.2\text{ eV}$ ， $a_0 = 52.9\text{ pm}$ ， $E_{\text{H}1s} = -\frac{1}{2}j_0$ 。

问 题

- P9B.1 计算 H_2 中两个氢原子核之间距离为 74.1 pm 时的（摩尔）静电排斥能。该计算所得结果是必须通过核与成键电子的吸引来克服的能量。那核之间的万有引力是否起重要的作用呢？提示：两个物体的重力势能为 $-Gm_1m_2/r$ ，重力常数 G 列在本书封二。
- P9B.2 假设有一个插入基态 H_2^+ 分子离子中的电子敏感探针（体积为 1.00 pm^3 ）。计算它在下列位置所记录的概率：（a）在原子核A上；（b）在原子核B上；（c）在A和B之间距离的一半处；（d）在位于沿键的方向距离A 20 pm ，垂直方向距离 10 pm 的一点上。在电子被激发进入反键LCAO-MO后的瞬间，对分子离子重复上述计算。取 $R = 2.00a_0$ 。
- P9B.3 检验在 H_2^+ 中，当一个电子占据成键轨道时带来的成键效应大，还是占据反键轨道时带来的成键效应大。你的结论在所

- E9B.3(b) 上一题中的相同数据可用来计算由式（9B.7）给出的反键轨道的分子势能曲线。请绘制曲线。
- E9B.4(a) 指出由p原子轨道肩并肩重叠形成的 π 成键与反键分子轨道的对称性特征（g或u）。
- E9B.4(b) 指出由d原子轨道面对面重叠形成的 δ 成键与反键分子轨道的对称性特征（g或u）。

- 有核间距下都正确吗？
- P9B.4 使用数学软件或电子表格程序进行以下操作：（a）在不同的核间距离下，绘制 σ 波函数沿z轴的振幅[式（9B.2），“简要说明9B.1”中给出的原子轨道]，指出导致成键的轨道特征。（b）在不同的核间距离下，绘制 σ^* 波函数沿z轴的振幅[式（9B.2），“简要说明9B.1”中给出的原子轨道]，指出形成反键的 σ^* 轨道特征。
- P9B.5（a）计算核间距为 $2a_0 = 106\text{ pm}$ 时，两个H1s轨道组合可能形成的归一化的成键与反键LCAO-MO轨道的总振幅。绘制分子轴上核间区域内、外处的两个振幅。（b）绘制两个轨道的概率密度。然后形成差分密度，即 ψ^2 与 $\frac{1}{2}(\psi_A^2 + \psi_B^2)$ 之差。

专题 9C 分子轨道理论：同核双原子分子

讨论题

- D9C.1 画出可以形成成键和反键分子轨道的相邻原子上的p轨道和d轨道的各种取向。
- D9C.2 简要概述同核双原子分子的构造原理。

练习题

- E9C.1(a) 指出下列分子的基态电子组态与键级：（i） Li_2 ，（ii） Be_2 ，（iii） C_2 。
- E9C.1(b) 指出下列分子及离子的基态电子组态与键级：（i） F_2^- ，（ii） N_2 ，（iii） O_2^{2-} 。
- E9C.2(a) 依据 B_2 与 C_2 的基态电子组态，预测哪个分子具有更大的解离能？
- E9C.2(b) 依据 Li_2 与 Be_2 的基态电子组态，预测哪个分子具有更大的解离能？
- E9C.3(a) 哪一个的解离能更大？ F_2 还是 F_2^+ ？
- E9C.3(b) 将 O_2^{2+} 、 O_2 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 四个物种按照键长的长短排序。

问 题

- P9C.1 在考虑原子的成键能力时，熟悉重叠积分的大小是有用的，类氢原子轨道对它们的值给出了一个指示。（a）两个类氢2s轨道之间的重叠积分为
- $$S(2s, 2s) = \left[1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{12} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{240} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^4 \right] e^{-ZR/2a_0}$$
- 绘制出上述表达式对应的曲线。（b）在核间距为多少时，重叠积分 $S(2s, 2s) = 0.50$ ？（c）原子序数为Z的原子的两个2p轨道肩并肩重叠的重叠积分值为

$$S(2p, 2p) = \left[1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{10} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{120} \left(\frac{ZR}{a_0} \right)^3 \right] e^{-ZR/2a_0}$$

- 绘制上述表达式对应的曲线。（d）计算在（b）中核间距下，重叠积分 $S(2p, 2p)$ 的值为多少？
- P9C.2 在进行计算之前，绘制示意图说明如何可以预期一个1s轨道和一个指向它的2p轨道之间的重叠取决于它们的间距。一个H1s轨道和指向它的一个H2p轨道之间的重叠积分（核间距为R）为 $S = (R/a_0) [1 + (R/a_0) + \frac{1}{3}(R/a_0)^2] e^{-R/a_0}$ 。绘制上述表达式对应的曲线，并计算重叠程度达到最大值时对应的核间距。
- P9C.3 利用 $2p_x$ 和 $2p_z$ 类氢原子轨道构建 $2p\sigma$ 和 $2p\pi$ 分子轨道的简单LCAO表示。（a）作一概率密度图以及 $2p_x\sigma$ 和 $2p_z\sigma$ 分子轨

道 xz 平面振幅的表面和等值线图。(b) 绘制 $2p_x\pi$ 和 $2p_z\pi$ 分子轨道波函数在 xz 平面内的振幅。上述图形均在核间距 R 为 $10a_0$ 和 $3a_0$ 的两种情况下绘制(其中 $a_0 = 52.9 \text{ pm}$)。阐释该图形,并解释这样的图形信息大有裨益的原因。

专题 9D 分子轨道理论: 异核双原子分子

讨论题

D9D.1 概述 Pauling 电负性与 Mulliken 电负性标度, 并说明为何两者具有相近的含义。

D9D.2 为什么电离能和电子亲和势在估算用于分子轨道计算的原子轨道能量时都发挥着重要作用?

练习题

E9D.1(a) 指出下列分子及离子的基态电子组态: (i) CO, (ii) NO, (iii) CN^- 。

E9D.1(b) 指出下列分子及离子的基态电子组态: (i) XeF, (ii) PN, (iii) SO^- 。

E9D.2(a) 画出 XeF 的分子轨道能级图并推导其基态电子组态, XeF 的键长是否比 XeF^+ 的键长短?

E9D.2(b) 画出 IF 的分子轨道能级图并推导其基态电子组态, IF 的键长是否比 IF^+ 或 IF^- 的键长短?

E9D.3(a) 通过 NO^- 和 NO^+ 的电子组态预测哪个离子的键长更短?

E9D.3(b) 通过 SO^- 和 SO^+ 的电子组态预测哪个离子的键长更短?

E9D.4(a) 式(9D.4)给出了 Mulliken 电负性和 Pauling 电负性标度之间的一个合理可靠转换。使用本书资源部分中的表 9D.1 来评估对第二周期元素, 该转换公式的合理程度。

问题

P9D.1 在忽略轨道重叠的情况下, (a) 如果分子轨道表示为两个原子轨道的线性组合, 形式为 $\psi = \psi_A \cos \theta + \psi_B \sin \theta$, 其中 θ 是在 0 和 π 之间变化的参数, ψ_A 和 ψ_B 均正交归一, 证明 ψ 也归一化。(b) 在同核双原子分子中, 成键轨道和反键轨道对应 θ 的值是什么?

P9D.2 (a) 假设构建异核双原子分子分子轨道的基组包含 A、B 和 C 轨道, 其中 B 和 C 都位于一个原子上。建立系数值的久

P9C.4 在采用 21.21 eV 光子的光电能谱中, 电子以 11.01 eV、8.23 eV 和 15.22 eV 的动能逸出。绘制分子轨道能级图, 并给出三个不同轨道的电离能。

D9D.3 讨论用变分原理计算系统能量时所涉及的步骤, 并说明该过程中是否有任何假设?

D9D.4 库仑积分与共振积分的物理意义是什么?

E9D.4(b) 式(9D.4)给出了 Mulliken 电负性和 Pauling 电负性标度之间的一个合理可靠转换。使用本书资源部分中的表 9D.1 来评估对第三周期元素, 该转换公式的合理程度。

E9D.5(a) 估算在计算 HCl 分子轨道时所用的轨道能量。有关数据请参阅表 8B.4 和表 8B.5。取 $\beta = -1.00 \text{ eV}$ 。

E9D.5(b) 估算在计算 HBr 分子轨道时所用的轨道能量。有关数据请参阅表 8B.4 和表 8B.5。取 $\beta = -1.00 \text{ eV}$ 。

E9D.6(a) 用练习题 E9D.5(a) 中的计算结果来估算 HCl 中的分子轨道能量, 假定 $S = 0$ 。

E9D.6(b) 用练习题 E9D.5(b) 中的计算结果来估算 HBr 中的分子轨道能量, 假定 $S = 0$ 。

E9D.7(a) 重复练习题 E9D.6(a) 的计算过程, 取 $S = 0.20$ 。

E9D.7(b) 重复练习题 E9D.6(b) 的计算过程, 取 $S = 0.20$ 。

期方程和对应的久期行列式。(b) 现令 $-\alpha_A = 7.2 \text{ eV}$, $\alpha_B = -10.4 \text{ eV}$, $\alpha_C = -8.4 \text{ eV}$, $\beta_{AB} = 1.0 \text{ eV}$, $\beta_{AC} = -0.8 \text{ eV}$, 计算当 S_{AB} 与 S_{AC} 的值均为 (i) 0, (ii) 0.2 时的轨道能量及对应系数(注意: 对于在同一原子上的两个轨道, 有 $S_{BC} = 0$)。

P9D.3 作为前一个问题的变体, 探究增大 ψ_A 和 ψ_B 轨道的能量差值后的结果(在计算过程中认为 S_{AB} 和 S_{AC} 等于 0)。你认为在任何情况下忽略轨道 ψ_C 都是合理吗?

专题 9E 分子轨道理论: 多原子分子

讨论题

D9E.1 讨论休克尔方法所采用近似的使用范围、结果和局限性。

D9E.2 区分离域能、 π 电子结合能和 π 键形成能。解释如何使用每个概念。

D9E.3 概述电子结构计算中自洽场方法中使用的计算步骤。

练习题

E9E.1(a) 在休克尔近似下, 对下列分子建立久期行列式: (i) 线性 H_3 分子, (ii) 环状 H_3 分子。

E9E.1(b) 在休克尔近似下, 对下列分子建立久期行列式: (i) 线性 H_4 分子, (ii) 环状 H_4 分子。

E9E.2(a) 预测下列离子的电子组态, 并估算 π 电子结合能:

D9E.4 解释为什么使用高斯型轨道通常优于使用基组中的类氢轨道。

D9E.5 简述在电子结构计算中半经验方法、从头算方法和密度泛函理论的主要特征。

(i) 苯阴离子, (ii) 苯阳离子。

E9E.2(b) 预测下列离子和自由基的电子组态, 并估算 π 电子结合能: (i) 丙烯自由基 ($\cdot\text{CH}_2\text{CHCH}_2$), (ii) 环丁二烯阳离子 (C_4H_4^+)。

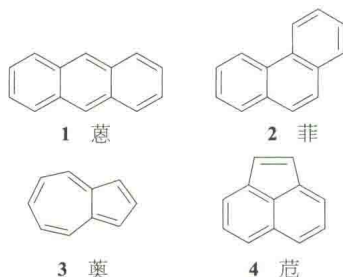
E9E.3(a) 计算下列离子的离域能和 π 键形成能: (i) 苯阴离

子, (ii) 苯阳离子。

E9E.3(b) 计算下列物质的离域能和 π 键形成能: (i) 丙烯自由基($\cdot\text{CH}_2\text{CHCH}_3$), (ii) 环丁二烯阳离子(C_4H_4^+)。

E9E.4(a) 在休克尔近似下, 建立(i)蒽(1), (ii)菲(2)的久期行列式, 使用面外 $\text{C}2\text{p}$ 轨道作为基组。

E9E.4(b) 在休克尔近似下, 建立(i)萘(3), (ii)苊(4)的久期行列式, 使用面外 $\text{C}2\text{p}$ 轨道作为基组。



问题

P9E.1 建立并求解平面三角形 CO_3 的 π 电子休克尔久期方程。用库仑积分 α_o 、 α_c 和共振积分 β 表示能量, 估算离子的离域能。

P9E.2 对于单环共轭多烯(如环丁二烯和苯), N 个碳原子中的每一个都贡献 2p 轨道中的一个电子, 运用简单的休克尔理论, 可以得到 π 分子轨道的能量 E_k 表达式如下(除 k 取最小值与最大值外, 剩余轨道均是双重简并的):

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{N} \quad k=0, 1, \dots, N/2 \quad (N \text{ 为偶数})$$

$$k=0, 1, \dots, (N-1)/2 \quad (N \text{ 为奇数})$$

(a) 计算苯和环辛四烯(5)的 π 分子轨道能量, 并说明是否存在简并的能级。(b) 计算并比较苯(使用上述表达式)和己三烯(见问题P9E.11)的离域能。从结果中可得出什么结论?(c) 计算并比较环辛四烯和十八碳烯的离域能, 你认为这里的结论与在(b)中计算得到的结论相同吗?



5 环辛四烯

P9E.3 假设构建异核双原子分子分子轨道的基组为 ψ_A 、 ψ_B 和 ψ_C , 其中 ψ_B 和 ψ_C 都位于一个原子上(例如, 可以设想为 HF 中的 $\text{F}2s$ 和 $\text{F}2p$)。建立可获得最优系数值的久期方程及相应的久期行列式。

P9E.4 建立乙烯、丁二烯、己三烯、辛三烯等同系物的久期行列式, 并用数学软件对它们进行对角化。用你的结果说明线性多烯的 π 分子轨道遵循下列规律:

- 最低能量的 π 分子轨道在链中所有碳原子上离域。
- $\text{C}2\text{p}$ 轨道之间的节面数随着 π 分子轨道能量的增加而增加。

P9E.5 建立环丁二烯、苯和环辛四烯的久期行列式, 并用数学软件对它们进行对角化。利用你的结果证明具有偶数个碳原子的单环多烯的 π 分子轨道遵循以下规律:

- 最低能量和最高能量的 π 分子轨道是非简并的。
- 剩下的 π 分子轨道是简并的。

P9E.6 分子的电子激发可以削弱或加强某些键, 因为HOMO和LUMO之间成键和反键特性不同。例如, 线性聚烯中的碳碳键

E9E.5(a) 用数学软件在休克尔近似下估算(i)蒽(1), (ii)菲(2)的 π 电子结合能。

E9E.5(b) 用数学软件在休克尔近似下估算(i)萘(3), (ii)苊(4)的 π 电子结合能。

E9E.6(a) 写出 HeH^+ 的电子哈密顿算符。

E9E.6(b) 写出 LiH^{2+} 的电子哈密顿算符。

可能在HOMO中具有成键特性, 而在LUMO中具有反键特征。因此, 相对于电子基态, 电子从HOMO至LUMO的激发削弱了电子激发态中的这个碳碳键。参考图9E.2和图9E.4, 详细讨论在丁二烯和苯中伴随 $\pi^* \leftarrow \pi$ 紫外吸收的任何键级变化。

P9E.7 在练习题E9E.1(a)中, 需要建立线性和环状 H_3 的休克尔久期行列式。相同的久期行列式适用于分子离子 H_3^+ 和 D_3^+ 。分子离子 H_3^+ 早在1912年就被J. J. Thomson发现, 但其等边三角形结构近期才被M. J. Gaillard等人证实[*Phys. Rev.*, **A17**, 1797(1978)]。分子离子 H_3^+ 是已被确认存在的最简单的多原子物种, 并在星际云中的化学反应中发挥重要作用, 这些化学反应可能导致水、一氧化碳和乙醇的形成。在木星、土星和天王星的大气中也发现了 H_3^+ 。(a) 根据参数 α 和 β , 求解 H_3 系统能量的休克尔久期方程, 绘制轨道能级图, 并确定 H_3^+ 、 H_3 和 H_3^+ 的结合能。(b) G. D. Carney和R. N. Porter通过精确的量子力学计算[*J. Chem. Phys.*, **65**, 3547 (1976)]给出了过程 $\text{H}_3^+ \longrightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}^+$ 的解离能为 $849 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据此信息和表9C.3中的数据, 计算反应 $\text{H}^+(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_3^+(\text{g})$ 的焓变。(c) 从方程和已知信息, 计算 H_3^+ 中共振积分 β 的值, 然后继续计算(a)中其他 H_3 物种的结合能。

P9E.8 有迹象表明, 除 H_3 和 D_3 物种外, 其他氢环化合物和离子可能在星际化学中起作用。J. S. Wright和G. A. DiLabio[*J. Phys. Chem.*, **96**, 10793(1992)]的研究表明, H_5^+ 、 H_6^+ 和 H_7^+ 是特别稳定的, 而 H_4^+ 和 H_8^+ 则不稳定, 通过休克尔计算证实上述结果。

P9E.9 使用适当的电子结构软件和你或导师选择的基组, 对 H_2 和 F_2 的电子基态进行自洽场计算。确定基态能量和平衡几何结构。将计算的平衡键长与实验值进行比较。

P9E.10 采用适当的半经验方法计算(a)乙醇、(b)1,4-二氯苯的平衡键长和标准生成焓。与实验值进行比较, 并思考产生差异的原因。

P9E.11 (a) 对于一个线性共轭多烯, N 个碳原子中的每一个都向 2p 轨道贡献一个电子, 所得 π 分子轨道的能量 E_k 形式为

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{N+1} \quad k=0,1,\dots,N$$

利用这个表达式,对由乙烯、丁二烯、己三烯和辛三烯组成的同系物的共振积分 β 作出合理的经验估算。已知上述分子从HOMO到LUMO的 $\pi \leftarrow \pi$ 紫外吸收分别发生在 $61\,500\text{ cm}^{-1}$ 、 $46\,080\text{ cm}^{-1}$ 、 $39\,750\text{ cm}^{-1}$ 和 $32\,900\text{ cm}^{-1}$ 处。(b)计算辛三烯的 π 电子离域能 $E_{\text{deloc}} = E_{\pi} - n(\alpha + \beta)$,其中 E_{π} 是总的 π 电子结合能, n 是 π 电子的总数。(c)根据这个休克尔模型, π 分子轨道可以写成碳2p轨道的线性组合,第 k 个分子轨道中,第 j 个原

子轨道的系数为

$$c_{kj} = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{1/2} \sin \frac{jk\pi}{N+1} \quad j=1,2,\dots,N$$

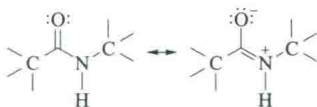
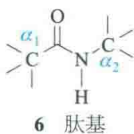
计算己三烯六个 π 分子轨道中六个2p轨道的系数。将每组系数(即每个分子轨道)与用分子轨道[(a)中的表达式]计算的能值进行匹配。简述分子轨道的能量与其“形状”(可以从描述分子轨道的线性组合中系数的大小和符号推断)相关的趋势。

主题9 分子结构

综合题

19.1 在讨论不饱和有机化合物结构时,通常将价键理论和分子轨道理论结合起来。在由适当杂化的 CH_2 或 CH 片段形成分子的基础上,建立乙烯的分子轨道能级图。

19.2 这里发展了肽基(6)的一个分子轨道理论处理,该肽基连接蛋白质中的氨基酸,并建立了稳定其平面构象的特性。(a)从基础化学课程中可以了解到,价键理论通过 π 键在氧原子、碳原子和氮原子上的共振离域来解释平面构象:



因此,通过由垂直于O、C和N原子所定义平面的2p轨道构造LCAO-MO,可以利用分子轨道理论来模拟肽基。三种组合形式如下:

$$\psi_1 = a\psi_O + b\psi_C + c\psi_N$$

$$\psi_2 = d\psi_O - e\psi_N$$

$$\psi_3 = f\psi_O - g\psi_C + h\psi_N$$

其中系数 a 到 h 均为正值。绘制轨道 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 ,并将它们标记为成键、非键或反键轨道。在一非键分子轨道中,一对电子填充在一个主要局限于一个原子的轨道中,且不明显地参与键的形成。(b)证明这种处理仅与肽链的平面构象一致。(c)绘图表示这些分子轨道的相对能量并标出轨道填充情况。提示:在分子轨道中分布有四个电子。(d)考虑肽链的非平面构象,其中O2p和C2p轨道垂直于O、C和N原子所定义的平面,但N2p轨道位于该平面内。则LCAO-MOs为

$$\psi_4 = a\psi_O + b\psi_C$$

$$\psi_5 = e\psi_N$$

$$\psi_6 = f\psi_O - g\psi_C$$

依据前述方法,绘制这些分子轨道并将它们标记为成键、非键或反键轨道。此外,绘制能级图并标明轨道的填充情况。(e)为什么原子轨道的这种排列与肽链的非平面构象一致?(f)平面构象对应的分子轨道与非平面构象对应的分子轨道是否具有相同的能量?如果不是,哪种成键分子轨道能量较低?对非键和反键分子轨道,重复上述分析。(g)使用来自(a)~(f)的结果,构建可以证明肽链为平面构型的论点。

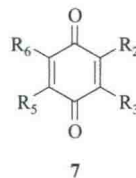
19.3 分子电子结构方法可用于估算气相中分子的标准生成焓。(a)使用你或导师选择的半经验方法来计算气相中乙烯、丁二烯、己三烯和辛三烯的标准生成焓。(b)对于(a)中的每个

分子,查阅热化学数据库,计算标准生成焓的计算值与实验值之间的差值。(c)一个好的热化学数据库也将报告标准生成焓实验值的不确定性。将实验不确定度与(b)中计算得到的相对误差进行比较,并讨论你所选择的用于估算线性多烯热化学性质的半经验方法的可靠性。

19.4 氧化还原电对的标准电极电势是原子、离子或分子接受电子的热力学倾向的一种量度(专题6D)。研究表明,LUMO能量的高低与芳烃的标准电极电势之间有一定的相关性。当LUMO能量降低时,你认为标准电势应该增加还是减少?解释你的答案。

19.5 分子轨道计算可用于预测生物电子转移反应中所涉及的共轭分子(如醌和黄素)的标准电势的变化趋势。通常认为,降低LUMO能量可以提高分子

接受电子进入LUMO的能力,同时伴随着分子标准电势值的增加。此外,许多研究表明,LUMO能量与芳烃的还原电势之间存在线性关系。(a)在pH=7条件下,甲基取代的1,4-苯醌(7)还原成它们各自的半醌自由基阴离子的标准电势为



R_2	R_3	R_5	R_6	E°/V
H	H	H	H	0.078
CH_3	H	H	H	0.023
CH_3	H	CH_3	H	-0.067
CH_3	CH_3	CH_3	H	-0.165
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	-0.260

使用你或导师选择的计算方法(半经验方法、从头算方法或密度泛函理论方法)来计算 E_{LUMO} ,即每个取代后的1,4-苯醌的LUMO能量,并将 E_{LUMO} 对 E° 作图。你的计算支持 E_{LUMO} 和 E° 之间的线性关系吗?(b) $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ 和 $R_5 = R_6 = \text{OCH}_3$ 对应的1,4-苯醌是泛醌(呼吸电子传递链中的一个组分)的一种合适模型。确定该醌的 E_{LUMO} ,然后使用来自(a)的结果估算其标准电极电势。(c) $R_2 = R_3 = R_5 = \text{CH}_3$ 和 $R_6 = \text{H}$ 对应的1,4-苯醌是质子醌(光合作用中的电子载体)的一种合适模型。确定该醌的 E_{LUMO} ,然后使用来自(a)的结果估算其标准电极电势;根据结果说明质子醌是否比泛醌具有更好或更差的氧化性?

19.6 基于半经验方法、从头算方法和DFT方法的分子轨道计算比简单的休克尔理论能更好地描述共轭分子的光谱性质。(a)使用你或导师选择的计算方法(半经验方法、从头算方

法或密度泛函法)，计算乙烯、丁二烯、己三烯和辛三烯的HOMO和LUMO之间的能量差值。(b) 将HOMO-LUMO能量差值对这些分子的 $\pi^* \leftarrow \pi$ 紫外吸收的实验波数（分别为 $61\,500\text{ cm}^{-1}$ 、 $46\,080\text{ cm}^{-1}$ 、 $39\,750\text{ cm}^{-1}$ 和 $32\,900\text{ cm}^{-1}$ ）作图。使用数学软件拟合出最适合的多项式方程。(c) 使用(b)中的多项式拟合，从计算的HOMO-LUMO能量差值中估计癸五烯的 $\pi^* \leftarrow \pi$ 紫外吸收的波数和波长。(d) 讨论为什么需要(b)中的校准步骤。

19.7 变分原理可用来获得原子和分子中电子的波函数。假设氢

原子1s轨道的尝试波函数为 $\psi_{\text{trial}} = N(\alpha)e^{-\alpha r}$ ，其中 $N(\alpha)$ 为归一化常数， α 为可调节的参数，证明轨道能量为

$$E(\alpha) = \frac{3\alpha\hbar^2}{2\mu} - 2e^2\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/2}$$

式中 e 是基本电荷， μ 是原子的折合质量。与这个尝试波函数对应的最小能量值是多少？