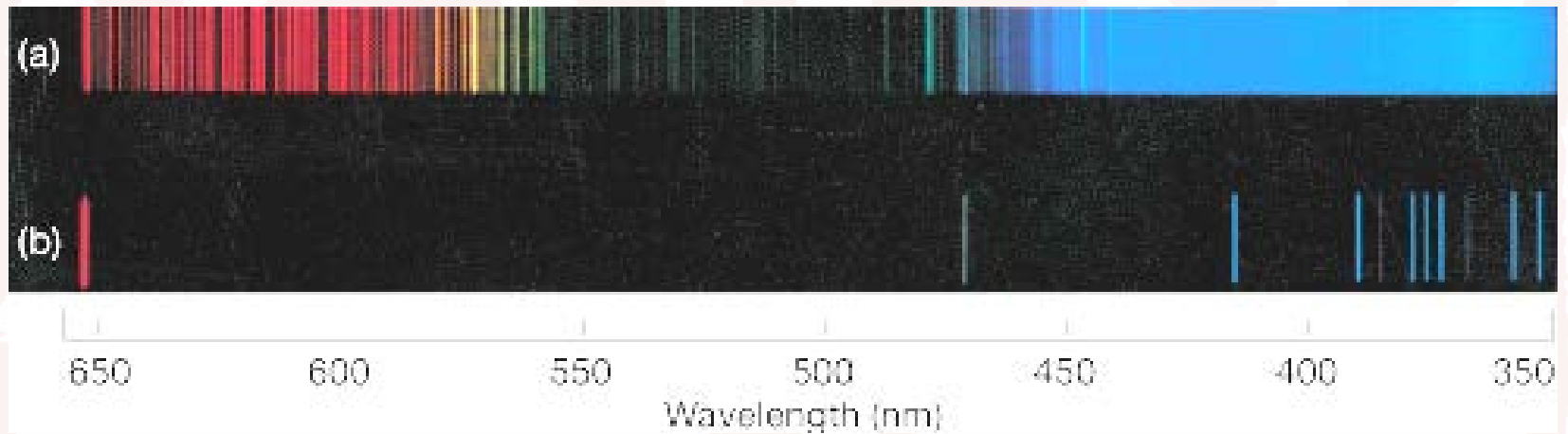
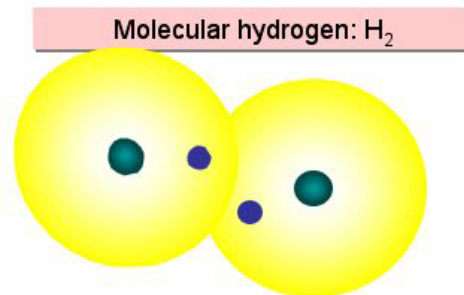


物质世界主要是由比原子更复杂的分子组成的，分子是物质保持其化学性质的最小单元。

§ 5.1 分子能级结构和光谱概述



Hydrogen Spectra (a) The spectrum of molecular hydrogen. (b) The spectrum of atomic hydrogen

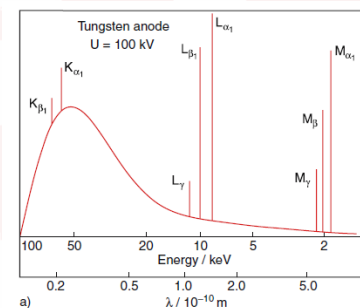
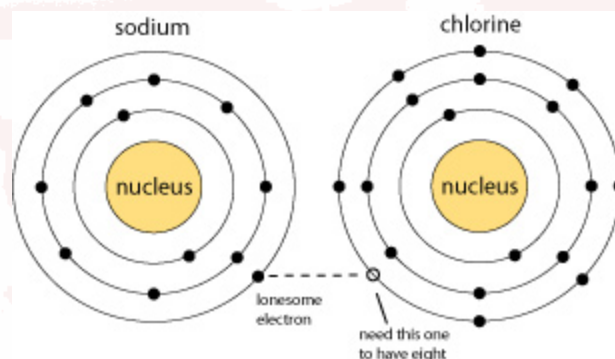


分子平衡构型

原子核在分子中的相对位置基本固定

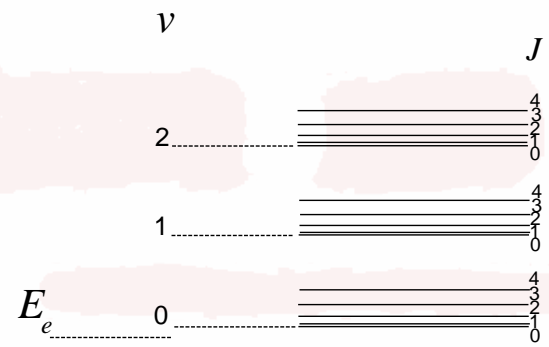
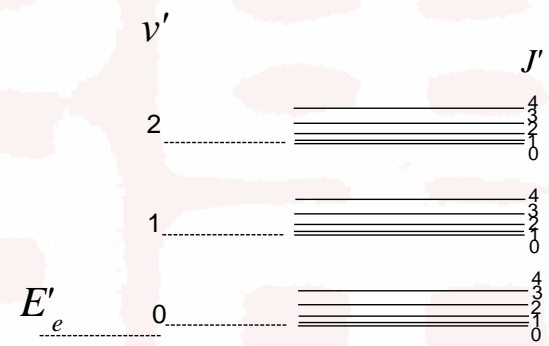
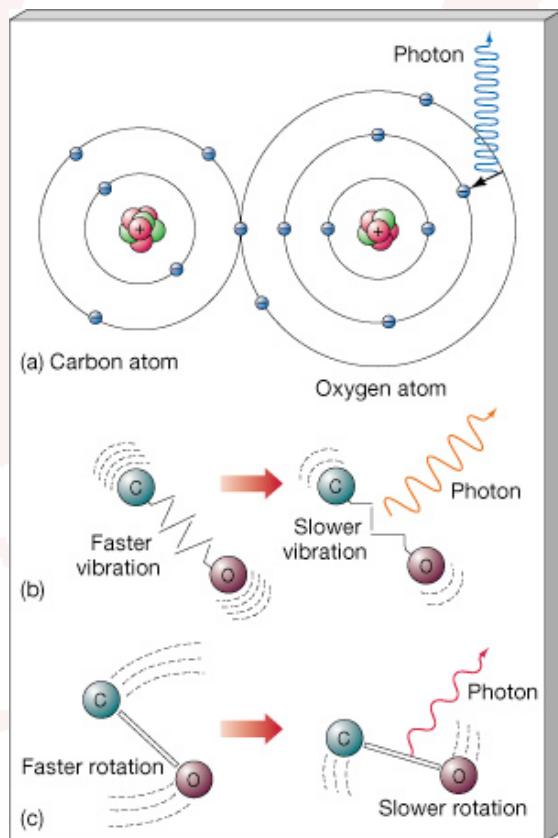
中性 H_2 分子的平衡核间距为 0.074 nm ，
中性 O_2 分子的平衡核间距为 0.121 nm 。

化学键



当原子结合形成分子时，内壳层电子几乎不受影响，仍然局域在每个原子上。而外价壳层的电子则分布在整个分子中，价电子的电荷分布提供了分子形成的相互作用力，这在化学上称为化学键。

§ 5.1 分子能级结构和光谱概述





§ 5.1 分子能级结构和光谱概述

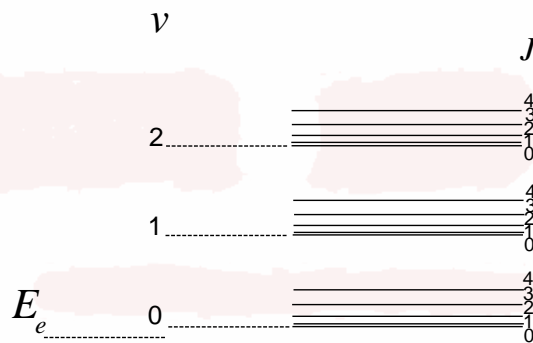
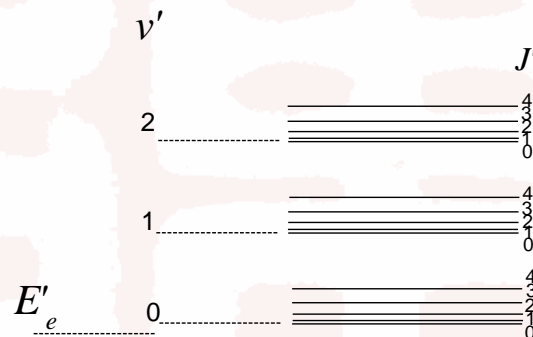
价电子的能量估算

设 R_0 是分子中原子核之间的平均距离

不确定关系 $p_e \sim \hbar / R_0$

$$\rightarrow E_e = p_e^2 / 2m_e \sim \hbar^2 / 2m_e R_0^2$$

取 $R_0 = 0.1 \text{ nm}$, 则 $E_e \sim 1-10 \text{ eV}$



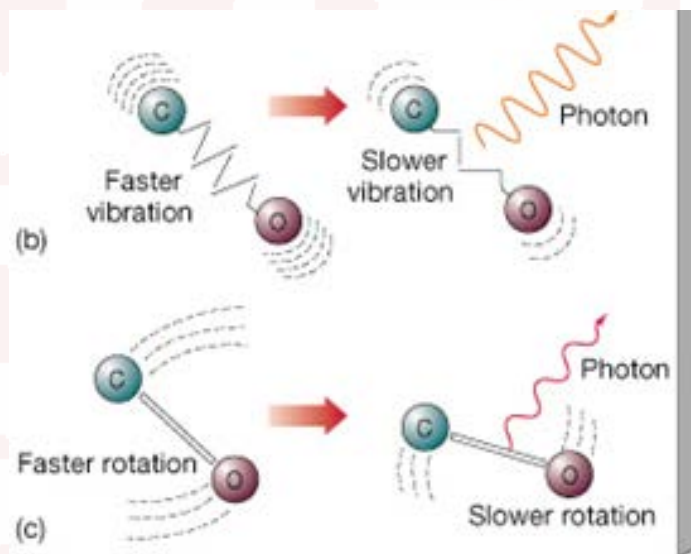
显然，价电子低激发态能级间隔与孤立原子是同一数量级，电偶极跃迁产生的光谱在紫外和可见光区。

§ 5.1 分子能级结构和光谱概述



核运动

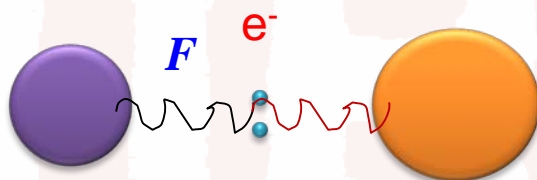
- 在平衡构型下整体的平动和转动 + 原子核在平衡位置附近的振动。
- 平动可以通过引入质心系分离出来，所以只要考虑原子核的振动与转动。



§ 5.1 分子能级结构和光谱概述



核振动的能量估计



设电子通过作用力 F 束缚于分子，则原子核受到大小相等方向相反的力。设这个力是简谐力，力常数为 k 。

电子运动的频率为 $\nu_e = (k / m_e)^{1/2} / 2\pi$

核振动的频率为 $\nu_N = (k / M)^{1/2} / 2\pi$ M 是原子核的质量

电子运动与核振动能量之比为 $h\nu_e / h\nu_N \sim (M / m_e)^{1/2}$



$$E_v \sim (m_e / M)^{1/2} E_e$$

$$m_e / M \sim 10^{-3} - 10^{-5}$$

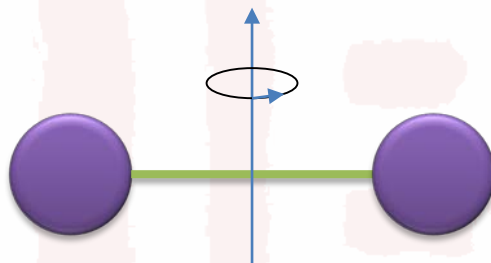
$$E_v \sim 10^{-2} E_e$$

$$\sim 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ eV}$$

§ 5.1 分子能级结构和光谱概述



核转动的能量估计



设核质量为 M ，间距为 R_0 ，把分子看作一个刚性的转子，

其转动惯量为 $I = MR_0^2 / 2$

转子的能量为 $E_r = L^2 / 2I = L^2 / MR_0^2$

L 是转动角动量

取 $L \sim \hbar$

则 $E_r \sim \hbar^2 / MR_0^2 \sim (m_e / M) E_e$

$m_e / M \sim 10^{-3} - 10^{-5}$

$E_r \sim 10^{-4} E_e$

$\sim 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ eV}$

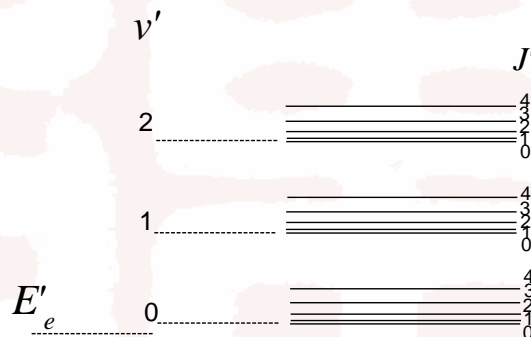


§ 5.1 分子能级结构和光谱概述

分子能级的复杂性导致了分子光谱的复杂结构。

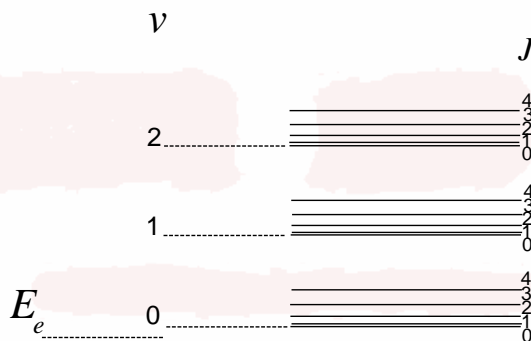
纯转动光谱

只在转动能级间跃迁而没有电子能级和振动能级的跃迁，所产生的光谱在远红外和微波区域，波长为毫米或厘米的数量级。



纯振动光谱或振转光谱

如果分子在振动能级间跃迁而没有电子能级的跃迁，所产生的光谱在近红外区域，波长为几微米数量级。



分子光谱带系

如果分子在电子能级之间发生跃迁，所产生的光谱一般在可见和紫外区域。电子能级的跃迁必然伴随转动和振动能级的跃迁，分子光谱形成光谱带系。

双原子分子能级示意图

§ 5.2 分子的化学键



A **chemical bond** is an attraction between atoms that allows the formation of chemical substances that contain two or more atoms.

组成分子或晶体的相邻原子之间的相互吸引作用，这种相互作用称为化学键。参与化学键的主要是原子的价电子。根据性质的不同，化学键主要有离子键、共价键和金属键。



§ 5.2 分子的化学键

1 Group IA		2 Group IIA		New Notation Previous IUPAC Form CAS Version										13 IIIB IIIA	14 IVB IVA	15 VB VA	16 VIB VIA	17 VIIB VIIA	18 VIIIA VIIIA	Shell																
1 H 1.00794 1																		2 He 4.002602 2	K																	
3 Li 6.941 2-1	4 Be 9.012182 2-2													5 B 10.811 2-3	6 C 12.0107 2-4	7 N 14.0067 2-5	8 O 15.9994 2-6	9 F 18.9984032 2-7	10 Ne 20.1797 2-8	K-L																
11 Na 22.989770 2-8-1	12 Mg 24.3050 2-8-2	3 IIIA IIIB	4 IVA IVB	5 VA VB	6 VIA VIB	7 VIIA VIIB	8 VIIIA VIII	9 VIIIA VIII	10 VIIIA VIII	11 IIB IB	12 IIB IB	13 Al 26.981538 2-8-3	14 Si 28.0855 2-8-4	15 P 30.973761 2-8-5	16 S 32.065 2-8-6	17 Cl 35.453 2-8-7	18 Ar 39.948 2-8-8	19 K 39.0983 8-8-1	20 Ca 40.078 8-8-2	21 Sc 44.955910 8-9-2	22 Ti 47.867 8-10-2	23 V 50.9415 8-11-2	24 Cr 51.9961 8-13-1	25 Mn 54.938049 8-13-2	26 Fe 55.845 8-14-2	27 Co 58.933200 8-15-2	28 Ni 58.6934 8-16-2	29 Cu 63.546 8-18-1	30 Zn 65.409 8-18-2	29 Cu 69.723 8-18-3	30 Zn 72.64 8-18-4	31 Ga 74.92160 8-18-5	32 Ge 78.96 8-18-6	33 As 79.904 8-18-7	34 Se 83.798 8-18-8	K-L-M
37 Rb 85.4678 18-8-1	38 Sr 87.62 18-8-2	39 Y 88.90585 18-9-2	40 Zr 91.224 18-10-2	41 Nb 92.90638 18-12-1	42 Mo 95.94 18-13-1	43 Tc (98) 18-13-2	44 Ru 101.07 18-15-1	45 Rh 102.90550 18-16-1	46 Pd 106.42 18-18-0	47 Ag 107.8682 18-18-1	48 Cd 112.411 18-18-2	49 In 114.818 18-18-3	50 Sn 118.710 18-18-4	51 Sb 121.760 18-18-5	52 Te 127.60 18-18-6	53 I 126.90447 18-18-7	54 Xe 131.293 18-18-8	35 Br 79.904 8-18-7	36 Kr 83.798 8-18-8	L-M-N																
55 Cs 132.90545 18-8-1	56 Ba 137.327 18-8-2	57* La 138.9055 18-9-2	72 Hf 178.49 32-10-2	73 Ta 180.9479 32-11-2	74 W 183.84 32-12-2	75 Re 186.207 32-13-2	76 Os 190.23 32-14-2	77 Ir 192.217 32-15-2	78 Pt 195.078 32-17-4	79 Au 196.96655 32-18-1	80 Hg 200.59 32-18-2	81 Tl 204.3833 32-18-3	82 Pb 207.2 32-18-4	83 Bi 208.98038 32-18-5	84 Po (209) 32-18-6	85 At (210) 32-18-7	86 Rn (222) 32-18-8	57* La 138.9055 18-9-2	58 Ce 140.116 19-9-2	59 Pr 140.90765 21-8-2	60 Nd 144.24 22-8-2	61 Pm (145) 23-8-2	62 Sm 150.36 24-8-2	63 Eu 151.964 25-8-2	64 Gd 157.25 25-9-2	65 Tb 158.92534 27-8-2	66 Dy 162.500 28-8-2	67 Ho 164.93032 29-8-2	68 Er 167.259 30-8-2	69 Tm 168.93421 31-8-2	70 Yb 173.04 32-8-2	71 Lu 174.967 32-9-2	M-N-O			
87 Fr (223) 18-8-1	88 Ra (226) 18-8-2	89** Ac (227) 18-9-2	104 Rf (261) 32-10-2	105 Db (262) 32-11-2	106 Sg (266) 32-12-2	107 Bh (272) 32-13-2	108 Hs (277) 32-14-2	109 Mt (276) 32-15-2	110 Ds (281) 32-16-2	111 Rg (280)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Uuq (289)	115 Uup (288)	116 Uuh (292)	117 Uus (293)	118 Uuo (294)	87 Fr (223) 18-8-1	88 Ra (226) 18-8-2	89** Ac (227) 18-9-2	90 Th 232.0381 18-10-2	91 Pa 231.03588 20-9-2	92 U 238.02891 21-9-2	93 Np (237) 24-8-2	94 Pu (244) 24-8-2	95 Am (243) 25-8-2	96 Cm (247) 25-9-2	97 Bk (247) 27-8-2	98 Cf (251) 28-8-2	99 Es (252) 29-8-2	100 Fm (257) 30-8-2	101 Md (258) 31-8-2	102 No (259) 32-8-2	103 Lr (262) 32-8-3	N-O-P	
* Lanthanides		58 Ce 140.116 19-9-2	59 Pr 140.90765 21-8-2	60 Nd 144.24 22-8-2	61 Pm (145) 23-8-2	62 Sm 150.36 24-8-2	63 Eu 151.964 25-8-2	64 Gd 157.25 25-9-2	65 Tb 158.92534 27-8-2	66 Dy 162.500 28-8-2	67 Ho 164.93032 29-8-2	68 Er 167.259 30-8-2	69 Tm 168.93421 31-8-2	70 Yb 173.04 32-8-2	71 Lu 174.967 32-9-2			N-O-P																		
** Actinides		90 Th 232.0381 18-10-2	91 Pa 231.03588 20-9-2	92 U 238.02891 21-9-2	93 Np (237) 24-8-2	94 Pu (244) 24-8-2	95 Am (243) 25-8-2	96 Cm (247) 25-9-2	97 Bk (247) 27-8-2	98 Cf (251) 28-8-2	99 Es (252) 29-8-2	100 Fm (257) 30-8-2	101 Md (258) 31-8-2	102 No (259) 32-8-2	103 Lr (262) 32-8-3			O-P-Q																		

The new IUPAC format numbers the groups from 1 to 18. The previous IUPAC numbering system and the system used by Chemical Abstracts Service (CAS) are also shown. For radioactive elements that do not occur in nature, the mass number of the most stable isotope is given in parentheses. Elements 113-116 and 118 have been reported but not yet confirmed.

VIIIA族元素是惰性气体元素，如氦、氖、氩、氪等，惰性元素原子的最外支壳层被填满(氦原子为 $2s^2$ 电子组态，其它为 np^6 组态)，因而性质非常稳定。

§ 5.2 分子的化学键



1916年路易斯(G. N. Lewis)指出在形成化学键的时候, 元素原子趋于获得类似惰性原子的电子组态。



G.N. Lewis
(1875-1946)

共价键

原子通过共用价电子获得惰性原子的电子组态

Cl原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



共用价电子



L. Pauling
(1901-1994)

§ 5.2 分子的化学键



离子键

原子通过转移电子获得惰性原子的电子组态

Na原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

很低的电离能 (5.14 eV), 很容易失去3s价电子而获得惰性原子的电子组态。

Cl原子: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

很高的电子亲和势 (3.62 eV), 很容易得到电子而获得惰性原子的电子组态。

电子亲和势: 基态的中性原子俘获一个电子成为一价负离子而释放出的能量, 亲和势越大表示原子获得电子的倾向越强。

NaCl分子:



转移价电子



G.N. Lewis
(1875-1946)



L. Pauling
(1901-1994)

§ 5.2 分子的化学键



电负性

为了统一标度原子在形成化学键时吸引电子的能力，鲍林(L. Pauling)引入了电负性的概念，将电子亲和势很大的F原子的电负性定义为4，而将电离能很小的Li原子的电负性定义为1。

- 电负性差别很大的原子形成分子时，通常通过交换电子而以离子键结合；
- 电负性差别小或相同(例如同核双原子分子)的原子则通常通过共用电子而以共价键结合。



G.N. Lewis
(1875-1946)



L. Pauling
(1901-1994)

§ 5.2 分子的化学键- 离子键



离子键

电子完全从一个原子转移给另一个原子而形成正负离子，通过离子间的静电库仑吸引力形成化学键，这种成键的原理基于经典物理的图像就可以理解。



转移价电子

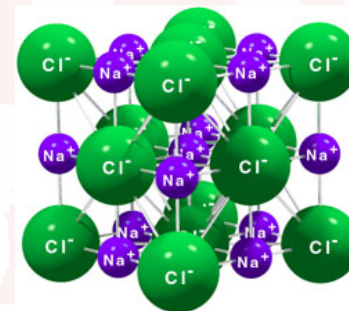
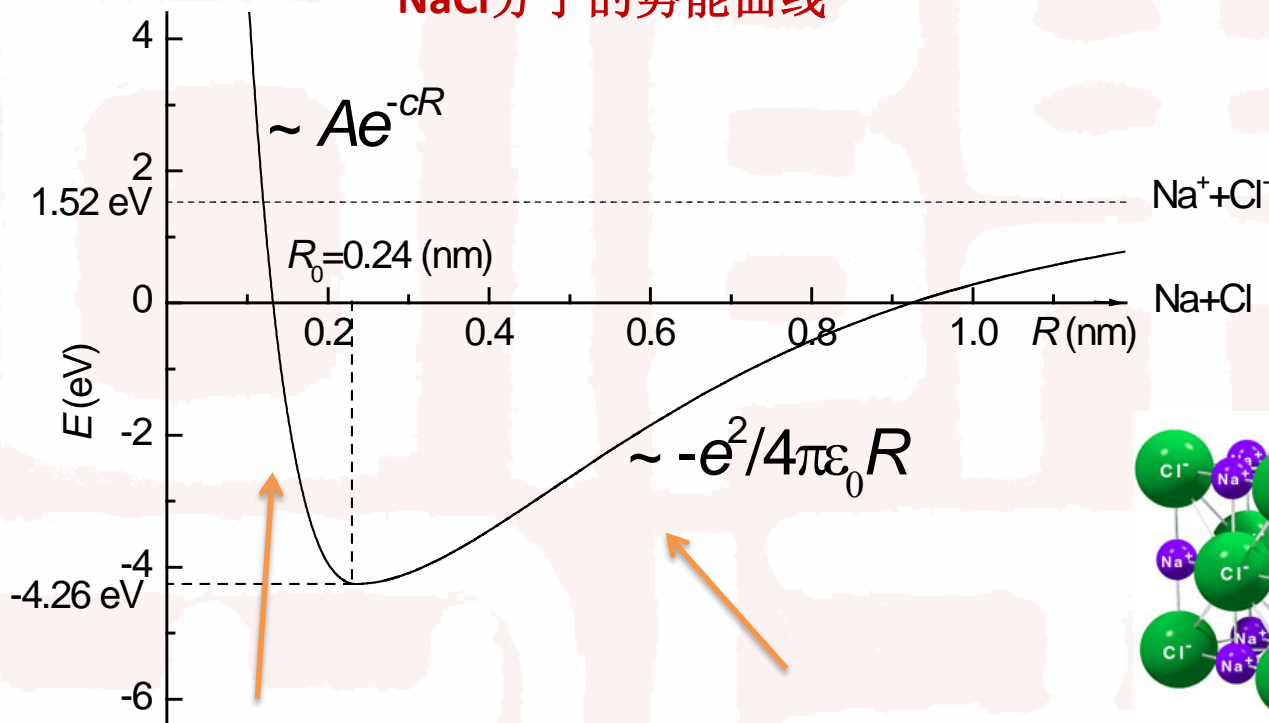
Na 电离能 5.14 eV, Cl 电子亲和势 3.62 eV。

$\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ 需要花费 $5.14 - 3.62 = 1.52$ eV 的能量。

§ 5.2 分子的化学键- 离子键



NaCl分子的势能曲线



泡利斥力(或简并力)

库仑力吸引力

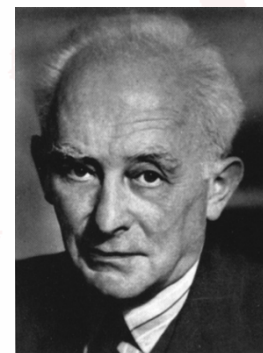
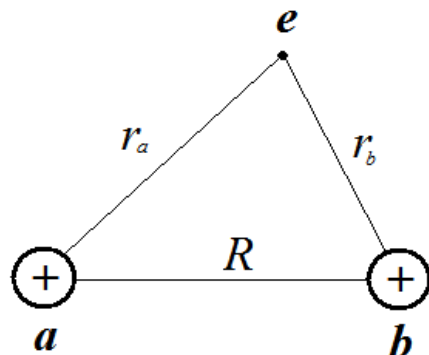
Na原子和Cl原子通过离子键形成NaCl分子时，能量降低了4.26 eV，我们称这一能量为NaCl分子离子键的**键能**，显然该能量也是中性Na原子和Cl原子形成NaCl分子时的**结合能**，或是NaCl分子解离成中性Na原子和Cl原子时的**解离能**。

极性分子

§ 5.2 分子的化学键-共价键



H_2^+ 分子离子



Max Born

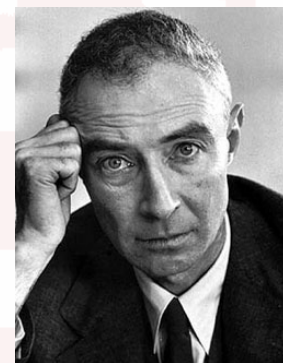
波恩—奥本海默(Born-Oppenheimer)近似:

电子的运动与核运动由于能量相差很大可以分开处理。

假设两个质子的间距 R 保持不变。

体系的哈密顿量为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$



Robert Oppenheimer

§ 5.2 分子的化学键-共价键



H_2^+ 分子离子基态

考虑两个极端的情形:

(1) 电子在质子 a 附近运动, 即 $r_a \ll r_b$, $r_a \ll R$,

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}$$

H原子 a 的薛定谔方程, 基态波函数:

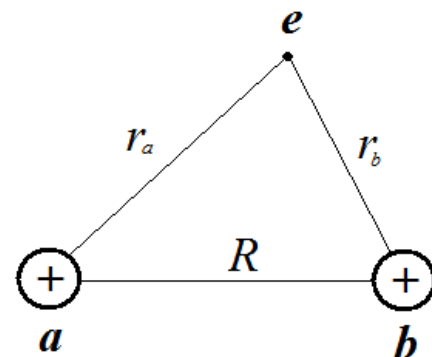
$$u_{1s}(r_a) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}}$$

(2) 电子在质子 b 附近运动, 即 $r_b \ll r_a$, $r_b \ll R$,

$$\hat{H} \approx -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}$$

H原子 b 的薛定谔方程, 基态波函数:

$$u_{1s}(r_b) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}}$$



§ 5.2 分子的化学键-共价键



分子轨道表示为原子轨道的线性组合

即LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)近似

$$\psi = c_a u_{1s}(r_a) + c_b u_{1s}(r_b)$$

量子力学的变分方法，得到

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} [u_{1s}(r_a) + u_{1s}(r_b)]$$

$$E_g = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} [u_{1s}(r_a) - u_{1s}(r_b)]$$

$$E_u = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

其中角标 g 和 u 表示 ψ 关于两个质子连线中点的空间反演对称性，即宇称，相应的分子轨道称为偶轨道和奇轨道。

§ 5.2 分子的化学键-共价键



库仑积分

$$\alpha = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_a) d\tau = E_{1s} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \int \frac{e^2 |u_{1s}(r_a)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} d\tau$$

交换积分

$$\beta = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_b) d\tau$$

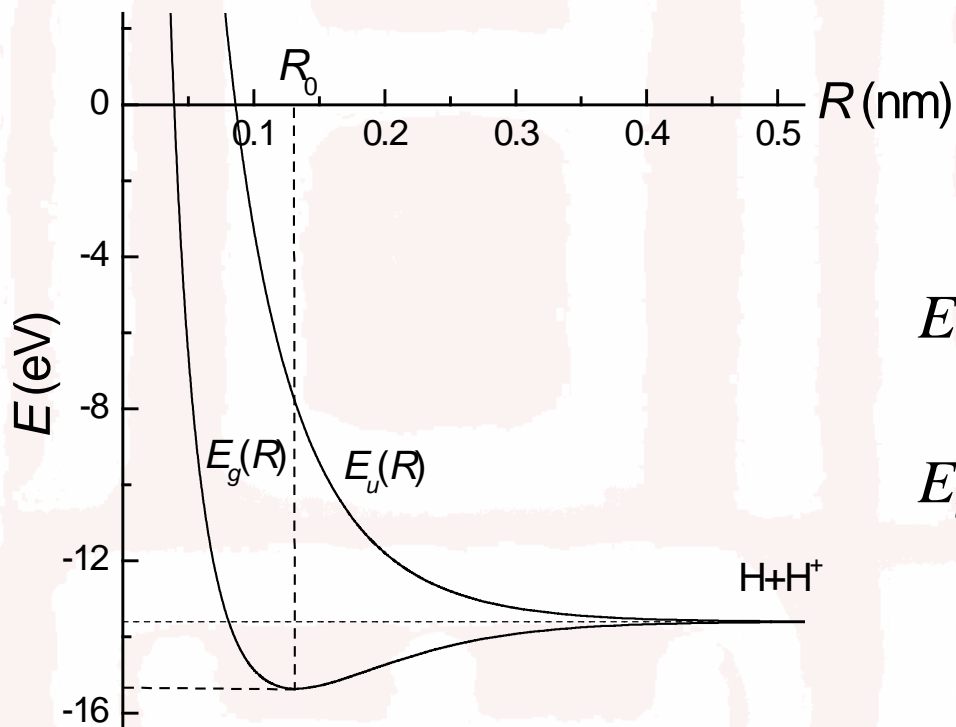
重叠积分

$$S = \int u_{1s}(r_a) u_{1s}(r_b) d\tau$$

表示原子轨道的重叠程度

$$0 < S < 1$$

§ 5.2 分子的化学键-共价键



$$E_g = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = E_g(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} E_{1s}$$

$$E_u = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = E_u(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} E_{1s}$$

成键轨道 ψ_g : 在 $R_0 = 0.132$ nm 处有一个极小, $E_g(R_0) = -15.37$ eV。

反键轨道 ψ_u : 势能曲线则随 R 的增大一直单调下降

成键的关键: 交换积分 $\beta = \int u_{1s}(r_a) \hat{H} u_{1s}(r_b) d\tau < 0$

§ 5.2 分子的化学键-共价键



令 $S = 0$

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(r_a) + u_{1s}(r_b)]$$

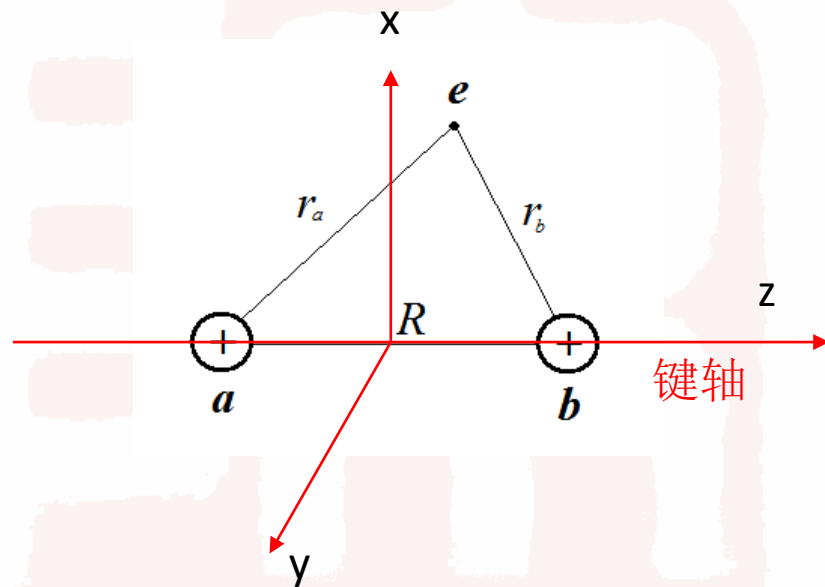
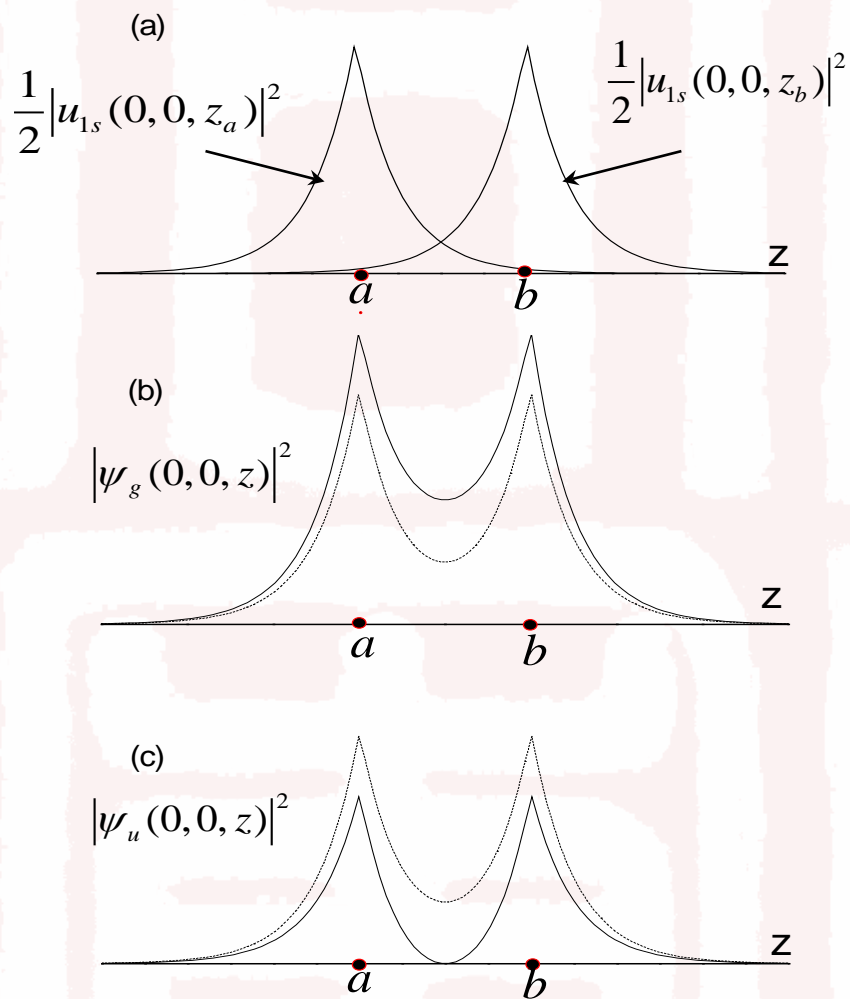
$$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(r_a) - u_{1s}(r_b)]$$

$$|\psi_{g,u}|^2 = \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2]$$

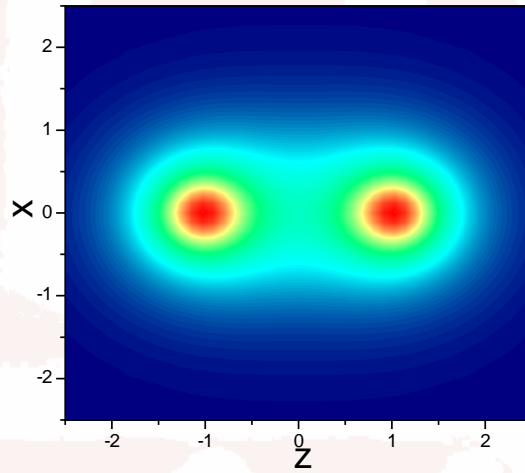
$$|\psi_g|^2 = \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2 + 2u_{1s}(r_a)u_{1s}(r_b)]$$

$$|\psi_u|^2 = \frac{1}{2} [|u_{1s}(r_a)|^2 + |u_{1s}(r_b)|^2 - 2u_{1s}(r_a)u_{1s}(r_b)]$$

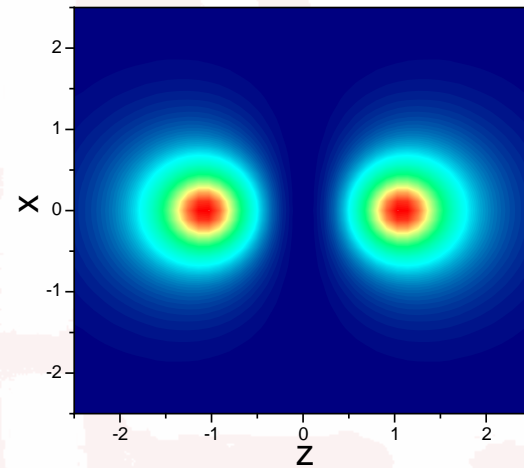
§ 5.2 分子的化学键-共价键



§ 5.2 分子的化学键-共价键



$$|\psi_g(x, 0, z)|^2$$



$$|\psi_u(x, 0, z)|^2$$

§ 5.2 分子的化学键-共价键



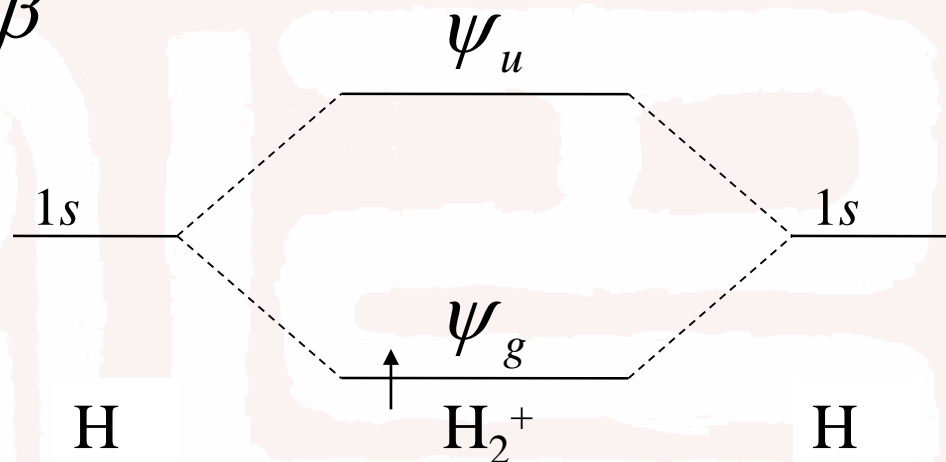
精确值: $R_0 = 0.106 \text{ nm}$

此时: $E_g = E_{1s} - 2.79 \text{ eV}$

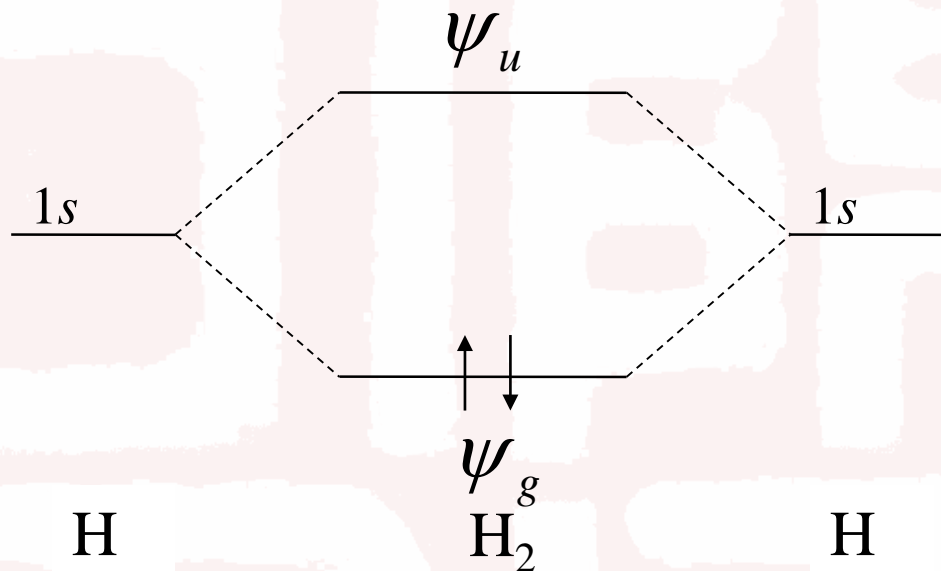
$$\alpha = 0.97 E_{1s} \sim E_{1s}$$

$$\text{令 } S = 0 \quad E_g = E_{1s} + \beta$$

$$E_u = E_{1s} - \beta$$



§ 5.2 分子的化学键-共价键



$$R_0 = 0.074 \text{ nm}$$

$$E_g = E_{1s} - 4.7 \text{ eV}$$

非极性分子