

第八讲：多原子分子

价键理论与杂化轨道

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

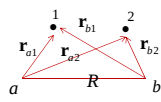
1). S方程

$$H = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}}$$

$$H\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

2). 价键理论观点

原子=原子实+价电子, 价电子自旋配对, 形成化学键
整体波函数=空间波函数×自旋波函数, 满足交换反对称



► 2

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

3). 波函数: 空间部分 (2电子)

$R \rightarrow \infty$ 时, 无相互作用, $\phi_1 = 1s_a(1)1s_b(2), \phi_2 = 1s_a(2)1s_b(1)$
线性组合: $\varphi(1,2) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1)$
 c_1, c_2 可由线性变分法求得

线性变分, 易得波函数如下:

$$\varphi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}(\phi_1 + \phi_2), \quad \varphi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

其中, S 为重叠积分(与MO一致) 下标S: 交换对称; A: 交换反对称

$$S = \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle = \int 1s_a(1)1s_b(1) dV_1$$

► 3

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

3). 波函数: 自旋部分 问题: 两个电子组合的总波函数?

2电子组合, 按角动量耦合规则, 总自旋量子数 $S=1, 0$
可能的状态组合 $\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \alpha(2)\beta(1)$
 $\eta_s^{(1)} = \alpha(1)\alpha(2)$ 与 $\eta_s^{(2)} = \beta(1)\beta(2)$ 均满足交换对称性
而 $\alpha(1)\beta(2)$ 与 $\alpha(2)\beta(1)$ 均不满足交换对称性, 可进行线性组合:

– 交换对称: $\eta_s^{(3)} = [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$
– 交换反对称: $\eta_A = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$

* 可以证明: $\eta_s^{(1)}, \eta_s^{(2)}, \eta_s^{(3)}, \eta_A$ 均是 $\hat{S}_x$ 及 $\hat{S}^2$ 的本征函数

$$\hat{S}_x \eta_A = 0, \quad \hat{S}_x \eta_s^{(1)} = +\hbar \eta_s^{(1)}, \quad \hat{S}_x \eta_s^{(2)} = -\hbar \eta_s^{(2)}, \quad \hat{S}^2 \eta_s^{(3)} = 0;$$

$$\hat{S}^2 \eta_A = 0, \quad \hat{S}^2 \eta_s^{(1)} = 2\hbar^2 \eta_s^{(1)}, \quad \hat{S}^2 \eta_s^{(2)} = 2\hbar^2 \eta_s^{(2)}, \quad \hat{S}^2 \eta_s^{(3)} = 2\hbar^2 \eta_s^{(3)}$$

► 4 其中, $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}, \hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z})$

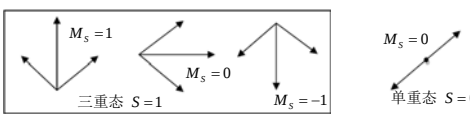
价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

有交换对称性的自旋总波函数如下:

单重态: $S=0 (M_s=0) \quad \eta_A = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2}$

三重态: $S=1 (M_s=1, 0, -1) \quad \begin{cases} \eta_s^{(1)} = \alpha(1)\alpha(2) \\ \eta_s^{(2)} = \beta(1)\beta(2) \\ \eta_s^{(3)} = [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2} \end{cases}$



► 5

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

4). 波函数: 交换反对称

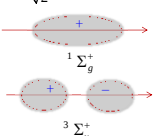
$${}^1\psi(1,2) = \varphi_s(1,2)\eta_A(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)]}{\sqrt{2+2S^2}} \frac{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

$${}^3\psi(1,2) = \varphi_A(1,2)\eta_s(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)]}{\sqrt{2-2S^2}} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]/\sqrt{2} \end{cases}$$

根据D_{∞h}群的特征标表, 可以将 ${}^1\psi$ 和 ${}^3\psi$ 进一步分类

${}^1\psi \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$: 波函数空间部分中心对称, 关于 σ_{av} 对称

${}^3\psi \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$: 波函数空间部分中心反对称, 关于 σ_{av} 对称



► 6

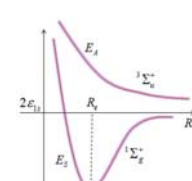
价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

5). 价键能级

$$^1\Sigma_g^+ \quad E_S = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q+A}{1+S^2}$$

$$^3\Sigma_u^+ \quad E_A = 2\varepsilon_{1s} + \frac{Q-A}{1-S^2}$$



重叠积分 $S = (1 + R + R^2/3)e^{-2R}$

库仑积分 $Q = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | V_{12} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle = (5/8 + 1/R - 3R/4 + R^2/6)e^{-2R}$

交换积分 $A = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | V_{12} | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle$

计算值: $R_e = 0.87(\text{\AA})$
 $E_e(R_e) = -3.16(\text{eV})$

实验值: $R_e = 0.74(\text{\AA})$
 $E_e(R_e) = -4.75(\text{eV})$ → 高解能, 键能

7

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

6). 比较MO对H₂的处理

$$^1\psi_{VB}(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]}{\sqrt{2+2S^2}} \cdot \frac{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

按MO理论, H₂的基态为 $1\sigma_g^2$, 总电子波函数为

$$\psi_{MO}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1\sigma_g(1)\alpha(1) & 1\sigma_g(2)\alpha(2) \\ 1\sigma_g(1)\beta(1) & 1\sigma_g(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

自旋部分相同, 单重态

$$= 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

其中, $1\sigma_g$ 为同核双原子分子轨道: $1\sigma_g(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s_a(1) + 1s_b(1)]$

$$\Rightarrow 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) = \frac{1}{2+2S} \begin{vmatrix} 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(2)1s_a(1) \\ 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) \end{vmatrix}$$

→ VB: (H)-(H)
→ (H⁺)(H⁺)

→ 波函数对称性与自旋态均相同, 空间轨道成分有差异

8

价键理论与杂化轨道

1. H₂分子的VB理论

7). 价键理论要点

- 两原子相互靠近, 各提供1个未配对价电子(也可是配键), 形成共价键
- 两电子自旋反平行配对, 成键波函数为自旋单重态

$$^1\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] \cdot \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

- 价键理论是局域键模型, 共价键类型可分为 σ 与 π 键等

价键理论能说明共价键的饱和性与方向性

不能解释O₂有顺磁性(未配对电子数为2)的事实, 需要用MO

为了解释未配对电子数不够及分子构型问题, 需引入杂化的概念

9

价键理论与杂化轨道

2. 杂化轨道理论

1). 理论要点

能量相近的原子轨道混合, 匹配价电子数和分子构型

$$\{\phi_k\} \rightarrow \varphi_\alpha = \sum_k c_{\alpha k} \phi_k$$

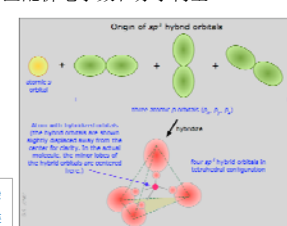
φ_α 不是原子的本征函数

对分子点群, 如CH₄的T_d群 $\{\phi_{k=1...4}\}$ 可按不可约表示分类

$\{\varphi_{\alpha=1...4}\}$ 形成可约表示的基

可由此判断参与杂化的原子轨道种类

常见杂化类型

$$sp_n (sp, sp^2, sp^3), dsp^2, sp^3d, sp^2d^3 (d^2sp^3), \dots$$


10

价键理论与杂化轨道

2. 杂化轨道理论

2). 杂化轨道的性质

相互正交

$$\{\phi_k\} \rightarrow \varphi_\alpha = \sum_k c_{\alpha k} \phi_k$$

$$\langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \rightarrow \sum_k (c_{\alpha k})^2 = 1, \forall \alpha, \quad \sum_k c_{\alpha k} c_{\beta k} = 0 (\alpha \neq \beta)$$

单位轨道贡献

$$\sum_\alpha (c_{\alpha k})^2 = 1, \forall k$$

等性(非等性)杂化: 同一类原子轨道(l 相同)成分相等(不相等)

11

价键理论与杂化轨道

2. 杂化轨道理论

例: 设 s 与 p_z 形成一对 sp 杂化轨道

$$\varphi_1 = c_{11}s + c_{12}p_z, \quad \varphi_2 = c_{21}s + c_{22}p_z$$

正交归一 $\rightarrow c_{11}^2 + c_{12}^2 = c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1; c_{11}c_{21} + c_{12}c_{22} = 0$

单位贡献 $\rightarrow c_{11}^2 + c_{21}^2 = c_{12}^2 + c_{22}^2 = 1$

若为等性杂化, 则 $c_{11}^2 = c_{21}^2 = 1/2, c_{12}^2 = c_{22}^2 = 1/2$

$$\rightarrow \begin{cases} \varphi_1 = (s + p_z)/\sqrt{2} \\ \varphi_2 = (s - p_z)/\sqrt{2} \end{cases}$$

若是不等性杂化, 则前两个条件仍不能确定系数, 须给出相对成分

12

2. 杂化轨道理论

3). sp^n 杂化轨道

一般形式

$$\varphi_l = \sqrt{\alpha_l} s + \sqrt{1-\alpha_l} (c_{lx} p_x + c_{ly} p_y + c_{lz} p_z), (l=1, 2, \dots, n)$$

显然, (c_{lx}, c_{ly}, c_{lz}) 是指向 φ_l 极大值方向的单位矢量

夹角公式

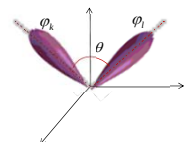
$$\text{由 } \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle = 0 \Rightarrow \alpha_l \alpha_k + \sqrt{(1-\alpha_l)(1-\alpha_k)} \cos \theta$$

$$\cos \theta = -\frac{\alpha_l \alpha_k}{\sqrt{(1-\alpha_l)(1-\alpha_k)}} \xrightarrow{\text{等性杂化}} \cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\text{例: 等性 } sp^2 \text{ 杂化, } \alpha = 1/3 \rightarrow \cos \theta = -1/2 \rightarrow \theta = 120^\circ$$

$$\text{等性 } sp^3 \text{ 杂化, } \alpha = 1/4 \rightarrow \cos \theta = -1/3 \rightarrow \theta = 109^\circ 28'$$

$$sp \text{ 杂化, } \alpha_l^2 + \alpha_k^2 = 1 \rightarrow \cos \theta = -1 \rightarrow \theta = 180^\circ$$



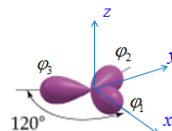
► 13

2. 杂化轨道理论

波函数表达式

等性 $sp^2: \alpha = 1/3$, 但 $\mathbf{r}_l = (c_{lx}, c_{ly}, c_{lz})$ 仍不确定指定 φ_1 方向为 $(1, 0, 0)$, 且杂化轨道均在 xy 平面, 则得到

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} p_x \\ \varphi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(-\frac{1}{2} p_x + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) \\ \varphi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} s + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(-\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) \end{aligned}$$



► 14

2. 杂化轨道理论

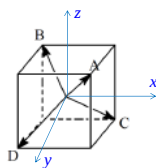
等性 $sp^3: \alpha = 1/4$, 4个杂化轨道指向正四面体的顶点

$$\varphi_A = (s + p_x + p_y + p_z)/2$$

$$\varphi_B = (s - p_x - p_y + p_z)/2$$

$$\varphi_C = (s + p_x - p_y - p_z)/2$$

$$\varphi_D = (s - p_x + p_y - p_z)/2$$

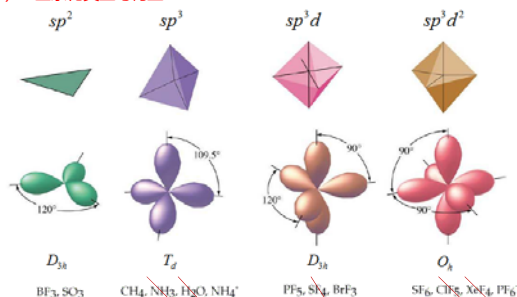


(给出特定指向, 即可写出表达式)

► 15

2. 杂化轨道理论

4). 一些杂化类型与构型



► 16

2. 杂化轨道理论

5). 杂化轨道理论的应用

例: 蔡氏盐 $[P_2Cl_4(CH_2=CH_2)]^+$ 的成键□ 呈平面正方形构型, $CH_2=CH_2$ 分子垂直与该平面□ $P_i: 5d^0 6s^1 \rightarrow P_i^{++}: 5d^0$, 采用 dsp^2 杂化

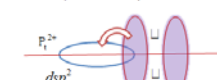
不杂化

杂化

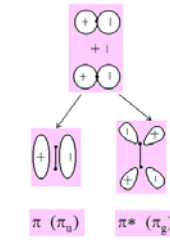
□ $P_i^{2+} - Cl^-: \sigma_{M+Cl}$ 配键

► 17

2. 杂化轨道理论

□ $P_i^{2+} - (CH_2=CH_2): \sigma_{M+ \pi}$ 配键注意整个配键是 σ 键□ $\pi_{M+ \pi}^*$ 反馈配键

乙烯局域MO



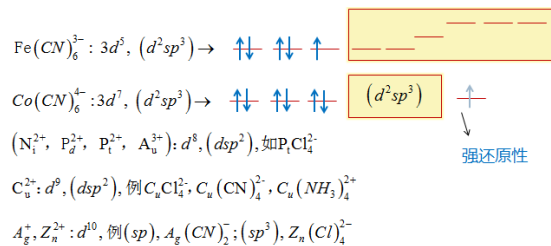
整体效果: 乙烯成键电子减少, 反键电子增多, 键长增大

*类似分析可以应用于 $Fe(CO)_5$ 的分析 $\rightarrow CO$ 键变弱

► 18

2. 杂化轨道理论

5). 杂化轨道理论的应用：判断自旋 杂化→ 低自旋；不杂化→ 高自旋

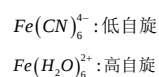


► 19

2. 杂化轨道理论

5). 杂化轨道理论的局限

- 配合物的相对稳定性
- 络合物的颜色
- M相同，配体不同时，自旋可以不同...



► 20

习题

试写出一个在 $\theta=45^\circ$ ， $\phi=45^\circ$ 方向上的 sp^3 杂化轨道

试用杂化轨道理论分析 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的成键情况 等性

试用 $\sigma-\pi$ 配键说明 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中 CO 键长变长的原因。

► 21