

第八讲：多原子分子

价键理论与杂化轨道

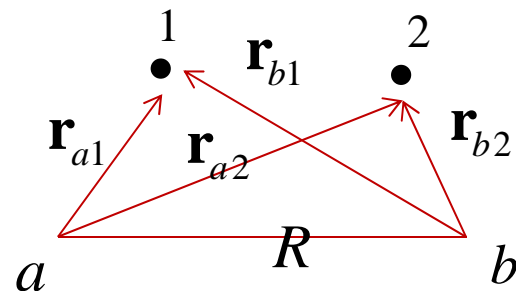
1. H₂分子的VB理论

1). S方程

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

H_1^0 H_2^0 V_{12}

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



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

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

$$S = \langle 1s_a(1) | 1s_b(1) \rangle = \int 1s_a(1)1s_b(1) dv_1$$

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}_z 及 \hat{S}^2 的本征函数

$$\hat{S}_z \eta_A = 0, \quad \hat{S}_z \eta_S^{(1)} = +A \eta_S^{(1)}, \quad \hat{S}_z \eta_S^{(2)} = -A \eta_S^{(2)}, \quad \hat{S}_z \eta_S^{(3)} = 0;$$

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

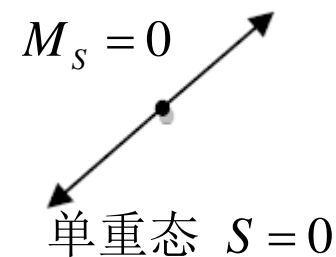
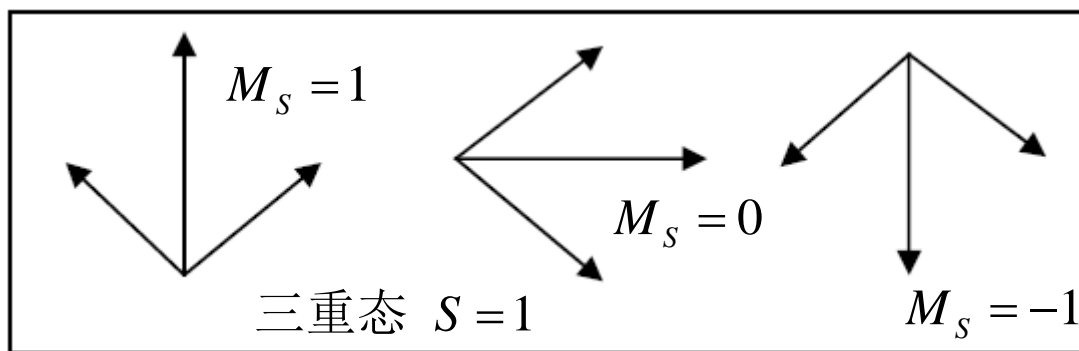
▶ 4 其中, $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}, \hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = (\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}))$

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

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



1. H₂分子的VB理论

4). 波函数: 交换反对称

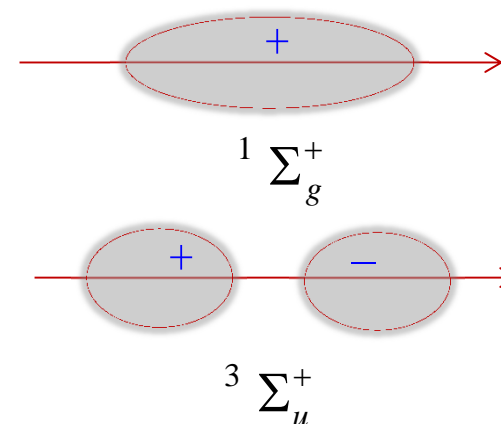
$${}^1\psi(1,2) = \varphi_S(1,2)\eta_A(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)]}{\sqrt{2+2S^2}} \cdot \frac{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}{\sqrt{2}}$$

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

根据 $D_{\infty h}$ 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 $\sigma_{\infty v}$ 对称

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



1. H₂分子的VB理论

5). 价键能级

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

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

重叠积分

$$S = (1 + R + R^2/3)e^{-2R}$$

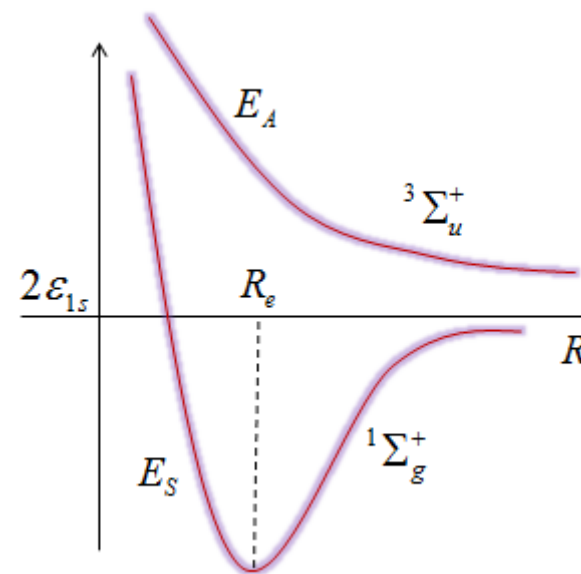
库仑积分

$$Q = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | V_{12} | 1s_a(1)1s_b(2) \rangle$$

$$= (5/8 + 1/R - 3R/4 + R^2/6)e^{-2R}$$

交换积分

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



计算值:

$$R_e = 0.87(\text{A})$$

$$E_s(R_e) = -3.16(\text{eV})$$

实验值:

$$R_e = 0.74(\text{A})$$

$$E_s(R_e) = -4.75(\text{eV})$$

↘ 离解能, 键能

1. H₂分子的VB理论

6). 比较MO对H₂的处理

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

按MO理论，H₂的基态为1σ_g²，总电子波函数为

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

自旋部分相同，单重态

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

$$\Rightarrow 1\sigma_g(1)1\sigma_g(2) = \frac{1}{2+2S} \begin{bmatrix} 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1) \\ +1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2) \end{bmatrix} \begin{array}{l} \longrightarrow VB:(H\cdot)(\cdot H) \\ \longrightarrow (H^+)(H^-) \end{array}$$

→ 波函数对称性与自旋态均相同，空间轨道成分有差异

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

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

- 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0）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

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 CH_4 的 T_d 群

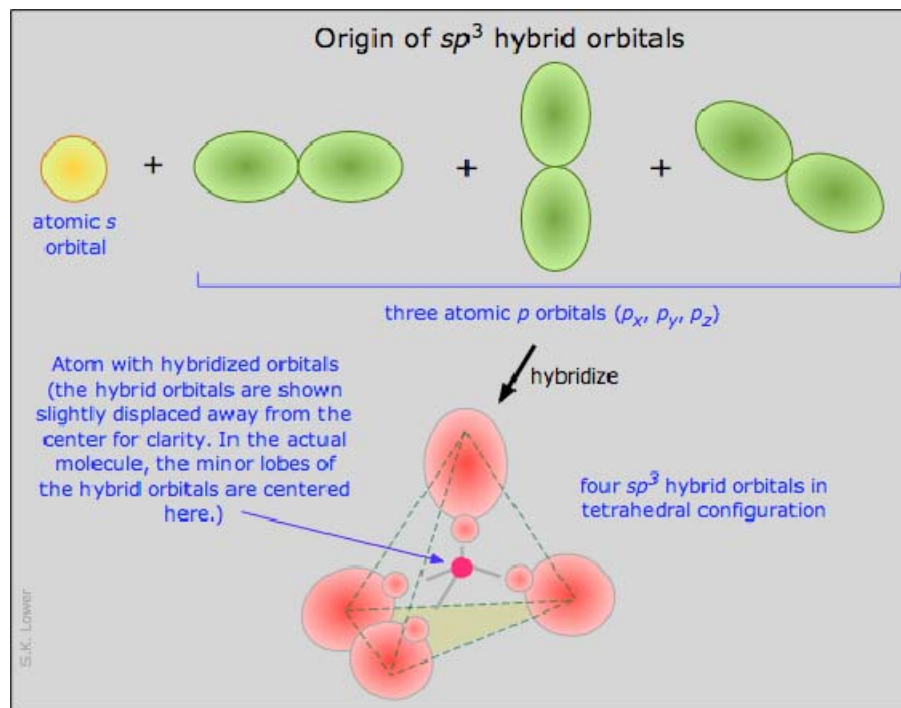
$\{\phi_{k=1,\dots,4}\}$ 可按不可约表示分类

$\{\varphi_{\alpha=1,\dots,4}\}$ 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

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



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

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

等性(非等性)杂化: 同一类原子轨道(l 相同)成分相等(不相等)

2. 杂化轨道理论

例：设以 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

2. 杂化轨道理论

3). sp^n 杂化轨道

一般形式

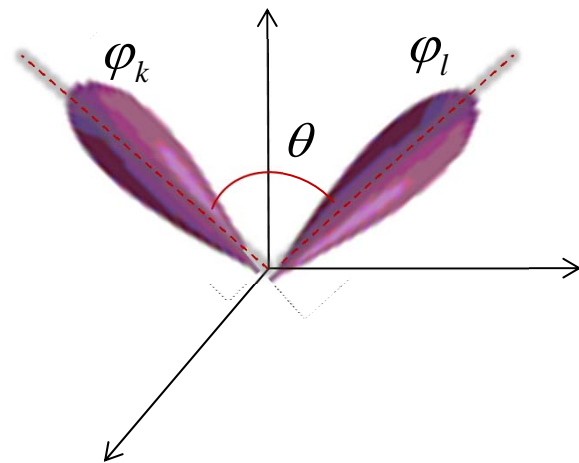
$$\varphi_l = \sqrt{\alpha_l} s + \sqrt{1-\alpha_l} (c_{lx} p_x + c_{ly} p_y + c_{lz} p_z), (l=1, 2, \dots, n)$$

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

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

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



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

等性 sp^3 杂化, $\alpha=1/4 \rightarrow \cos \theta = -1/3 \rightarrow \theta = 109^\circ 25'$

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

2. 杂化轨道理论

波函数表达式

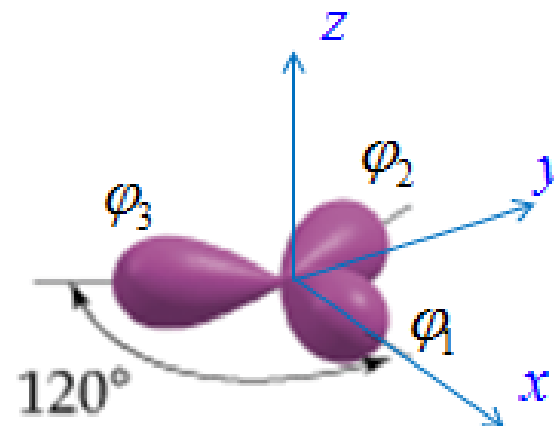
等性 sp^2 : $\alpha = 1/3$, 但 $\mathbf{r}_l = (c_{lx}, c_{ly}, c_{lz})$ 仍不确定

指定 φ_1 方向为 $(1, 0, 0)$, 且杂化轨道均在 xy 平面, 则得到

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$\varphi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right)$$

$$\varphi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right)$$



2. 杂化轨道理论

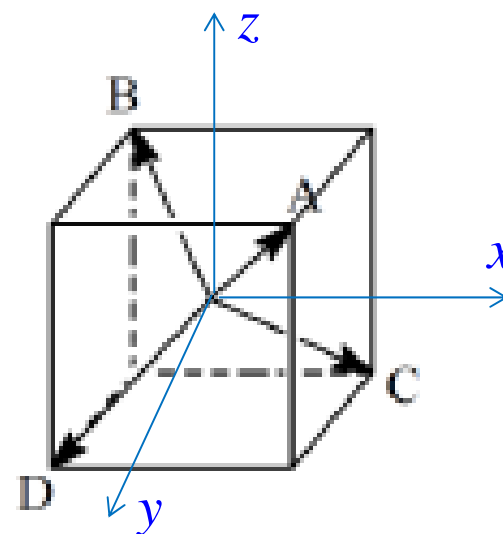
等性 sp^3 : $\alpha = 1/4$, 4个杂化轨道指向正四面体的顶点

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

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

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

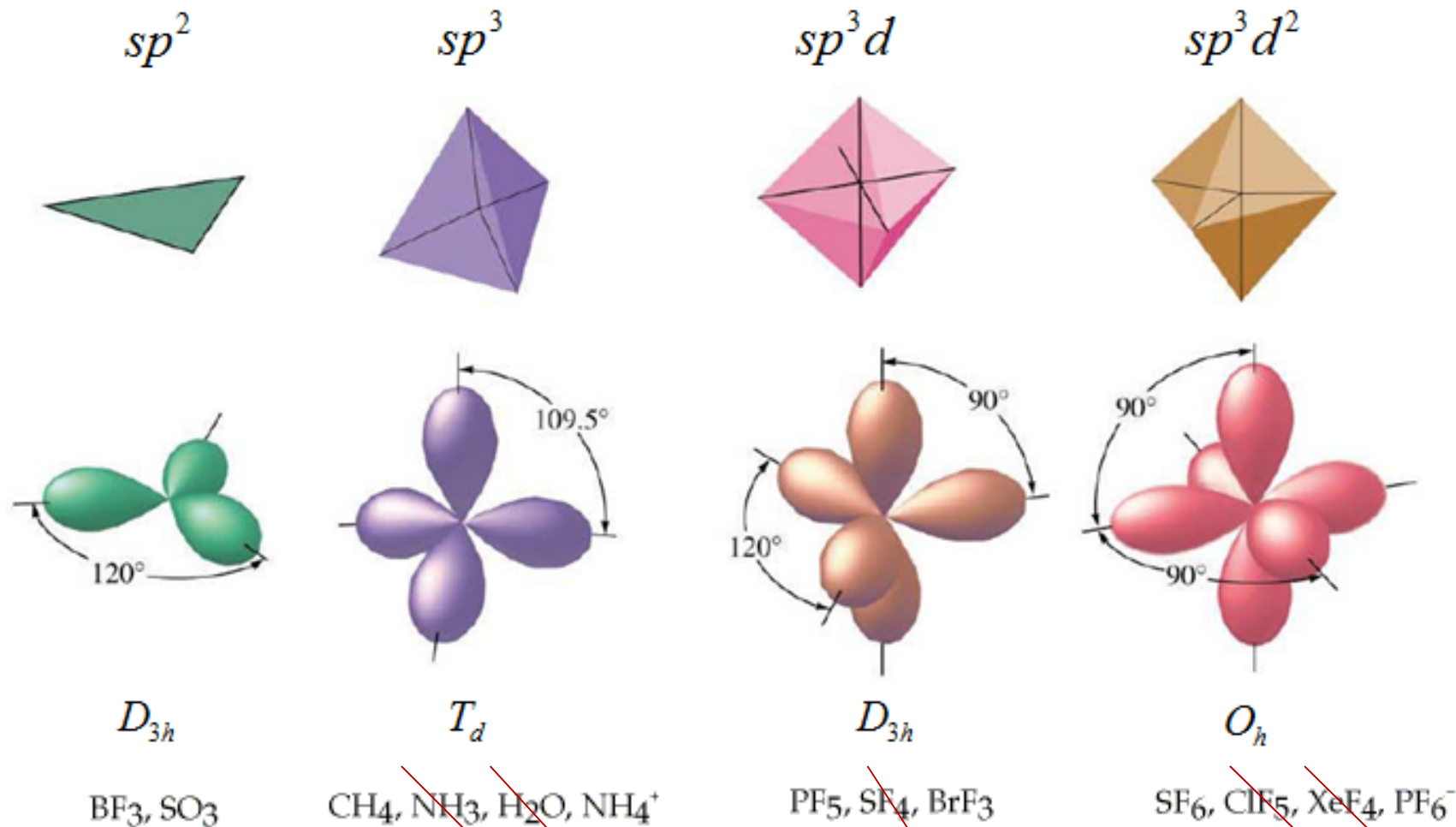
$$\varphi_D = (s - p_x + p_y - p_z) / 2$$



(给出特定指向 , 即可写出表达式)

2. 杂化轨道理论

4). 一些杂化类型与构型



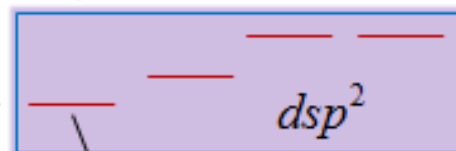
2. 杂化轨道理论

5). 杂化轨道理论的应用

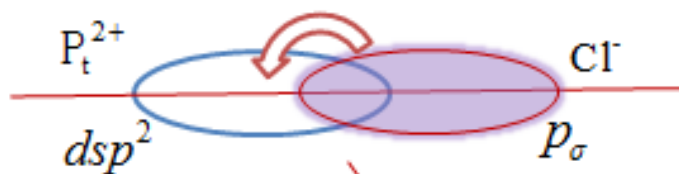
例: 蔡氏盐 $[\text{PCl}_3(\text{CH}_2 = \text{CH}_2)]^-$ 的成键

□ 呈平面正方构型, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 分子垂直与该平面

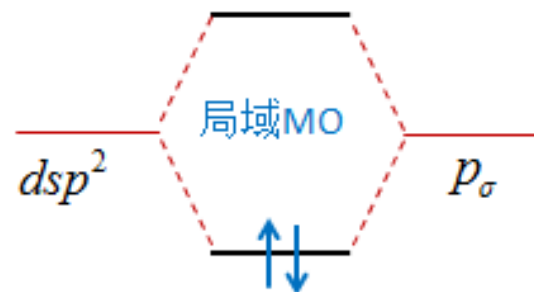
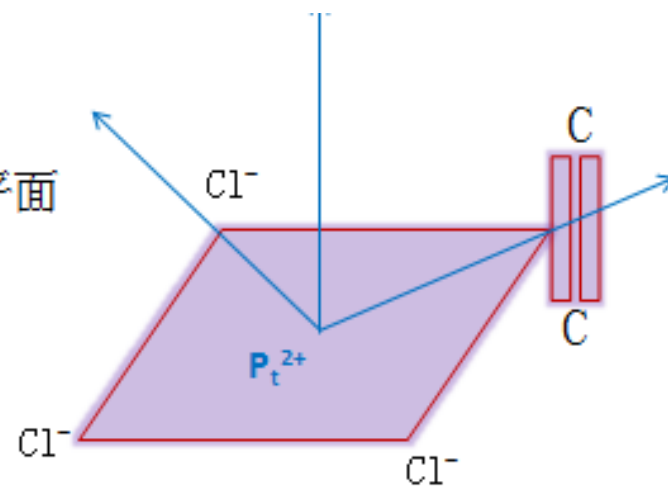
□ $\text{P}_t: 5d^9 6s^1 \rightarrow \text{P}_t^{2+}: 5d^8$, 采用 dsp^2 杂化



□ $\text{P}_t^{2+} - \text{Cl}^-: \sigma_{M \leftarrow \text{Cl}}$ 配键

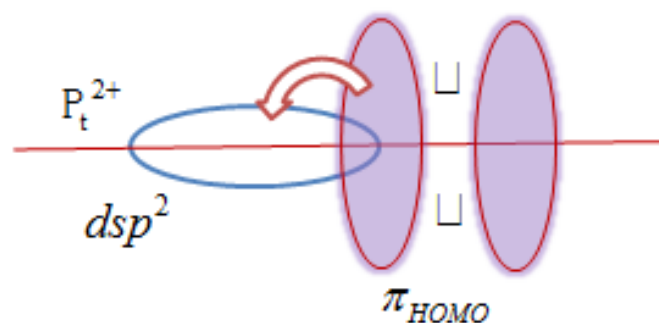


对称性匹配



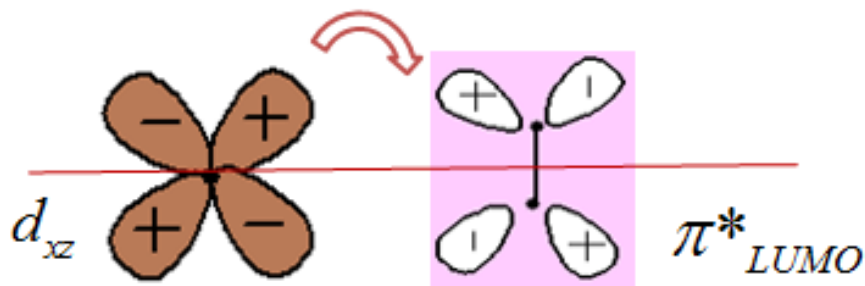
2. 杂化轨道理论

□ $P_t^{2+} - (CH_2=CH_2)$: $\sigma_{M \leftarrow \pi}$ 配键

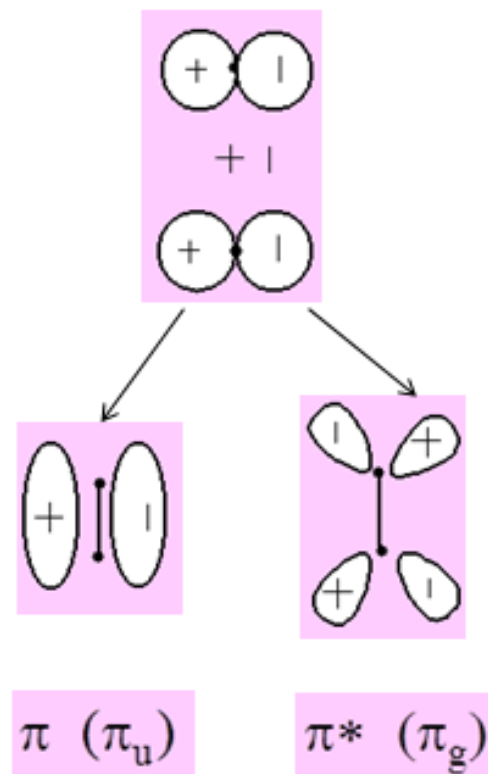


注意整个配键是 σ 键

□ $\pi_{M \leftarrow \pi^*}$ 反馈配键



乙烯局域MO

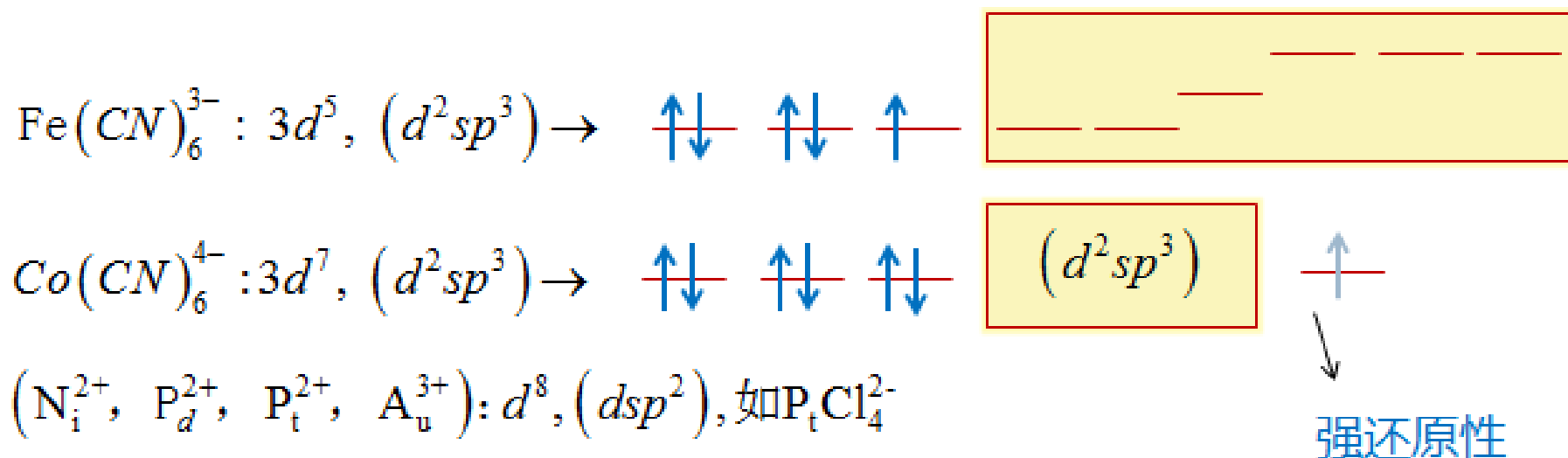


整体效果: 乙烯成键电子减少, 反键电子增多, 键长增大

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

2. 杂化轨道理论

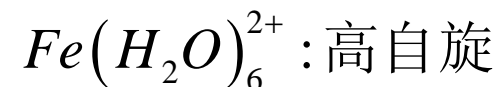
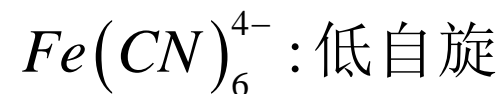
5). 杂化轨道理论的应用：判断自旋 杂化 → 低自旋；不杂化 → 高自旋



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…



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