

# 3.3 分子轨道理论和 双原子分子结构

## 3.3.1 简单分子轨道理论

### 1 分子轨道的概念

与原子类似，对分子仍采用单电子近似：电子在整个分子形成的有效势中运动，分子的空间波函数是每个电子的空间波函数的乘积：

$$\begin{aligned} & \psi(x_1, y_1, z_1, \cdots, x_N, y_N, z_N) \\ & \approx \psi_1(x_1, y_1, z_1) \psi_2(x_2, y_2, z_2) \cdots \psi_N(x_N, y_N, z_N) \\ & = \prod_{i=1}^N \psi_i(x_i, y_i, z_i) \quad \text{单电子波函数就是分子轨道} \end{aligned}$$

## 2 分子轨道的形成

(1) 在单电子近似下的分子轨道（即单电子空间波函数），可以由原子轨道的线性组合构成。

例：对于甲烷分子来说，其分子轨道可以用四个氢原子的1s轨道以及碳原子的1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>和2p<sub>z</sub>线性叠加构成。

(2) 分子轨道的个数等于构成它的原子轨道的个数，轨道个数不变，但轨道能级改变，分子轨道能级低于原子轨道能级的称为成键轨道，反之为反键轨道。

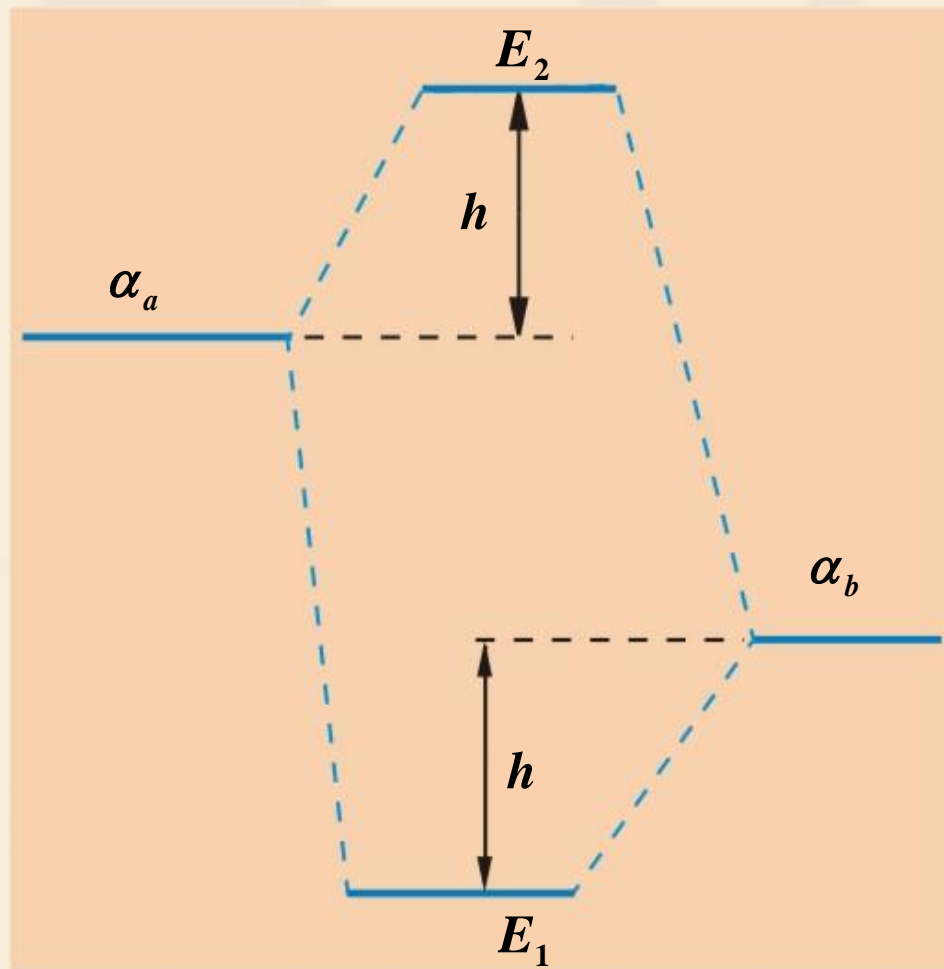
(3) 分子轨道相互正交——线性组合不是随意的

# 为组成有效的分子轨道，必须满足三个原则

## (1) 能量相近原则

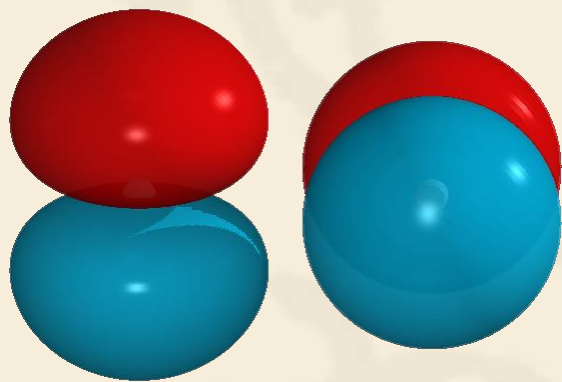
当两个原子轨道形成分子轨道时，相加得成键轨道，相减得反键轨道，成键轨道能量比原子轨道低，反键轨道比原子轨道能量高，成键轨道中能量较低的原子轨道比重较大，反键轨道则相反。

原子轨道能量差异越大，成键轨道中能量低的原子轨道比重越大，分子轨道与原子轨道差别越小，等于不成键。

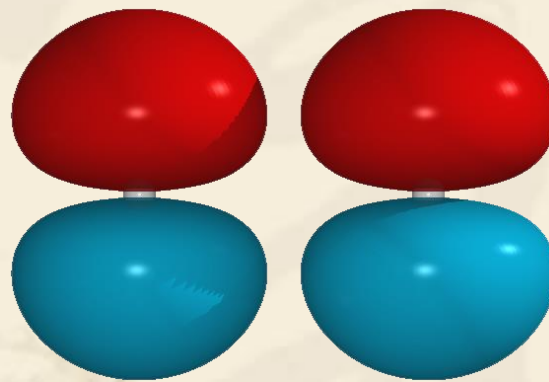


(2) 轨道最大重叠原则：成键的方向性。

(3) 对称性匹配原则：最重要的一条原则，决定是否能够成键，其他原则只影响成键效率。

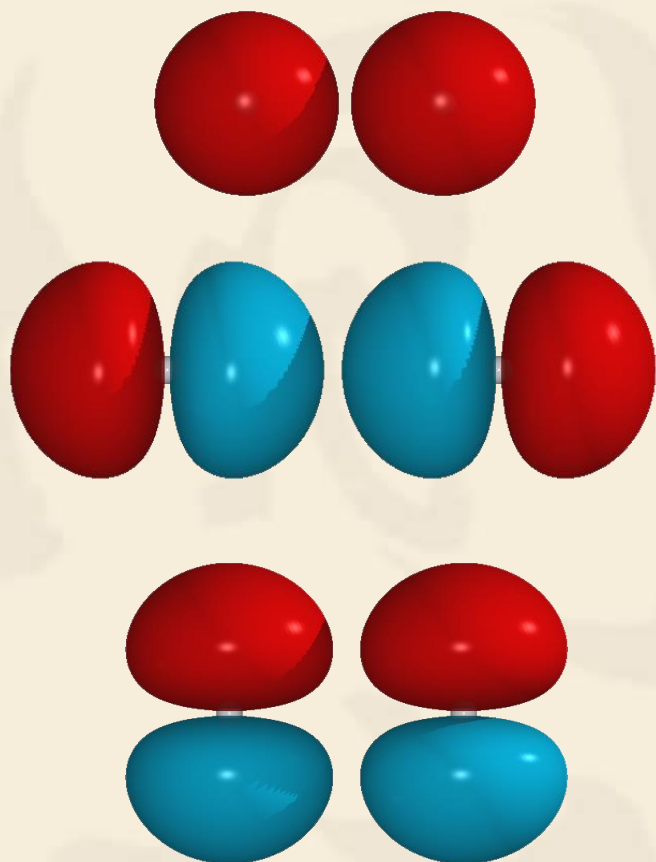


对称性不匹配

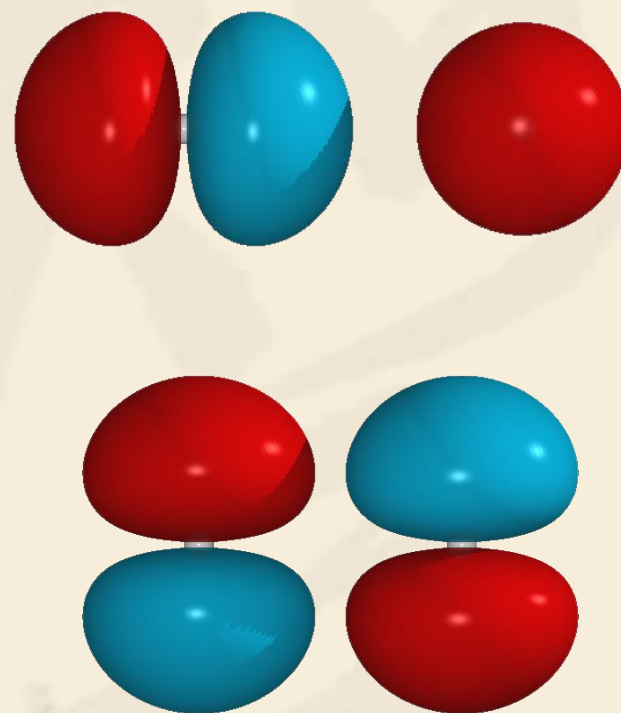


对称性匹配





位相相同  
成键分子轨道



位相相反  
反键分子轨道

对称性匹配的原子轨道

### 3 关于反键轨道

(1) 反键轨道是整个分子轨道不可或缺的组成部分，几乎占总分子轨道数的一半。

(2) 反键轨道与成键轨道性质相似，也必须按照Pauli不相容原理、能量最低原理和Hund规则填充电子。

(3) 反键轨道并不是总处于排斥的状态。

(4) 反键轨道是了解分子激发态性质的关键。

## 3.3.2 分子轨道的分类和分布特点

### 1 $\sigma$ 轨道和 $\sigma$ 键

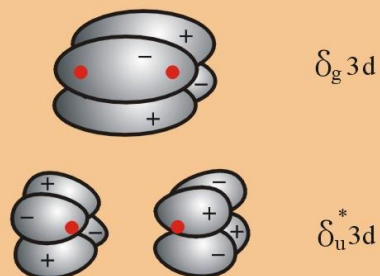
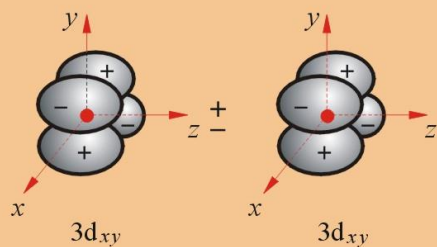
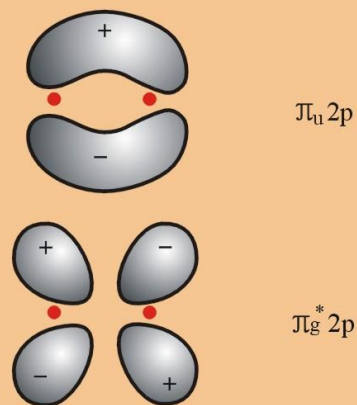
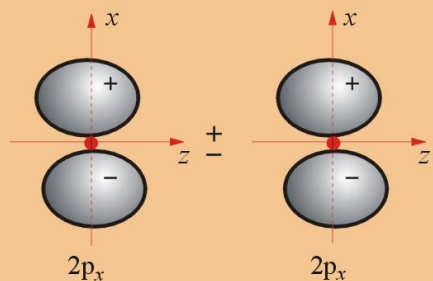
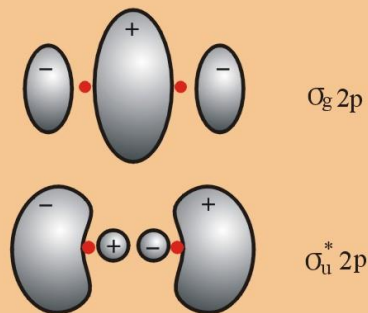
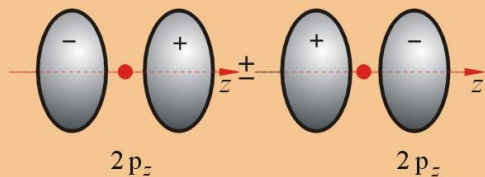
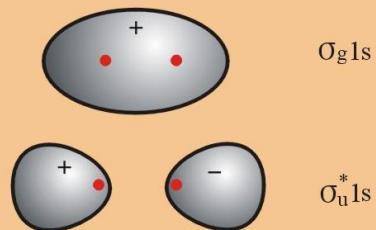
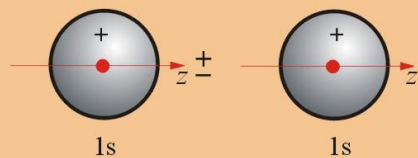
电子云头对头重叠，正重叠（波函数相加）为成键轨道，负重叠（波函数相减）为反键轨道。

### 2 $\pi$ 轨道和 $\pi$ 键

电子云肩并肩重叠。

### 3 $\delta$ 轨道和 $\delta$ 键

电子云面对面重叠。



$\sigma$ 轨道：绕键轴  
柱状对称

$\pi$ 轨道：有包含  
键轴的一个节面

$\delta$ 轨道：有包含  
键轴的两个节面

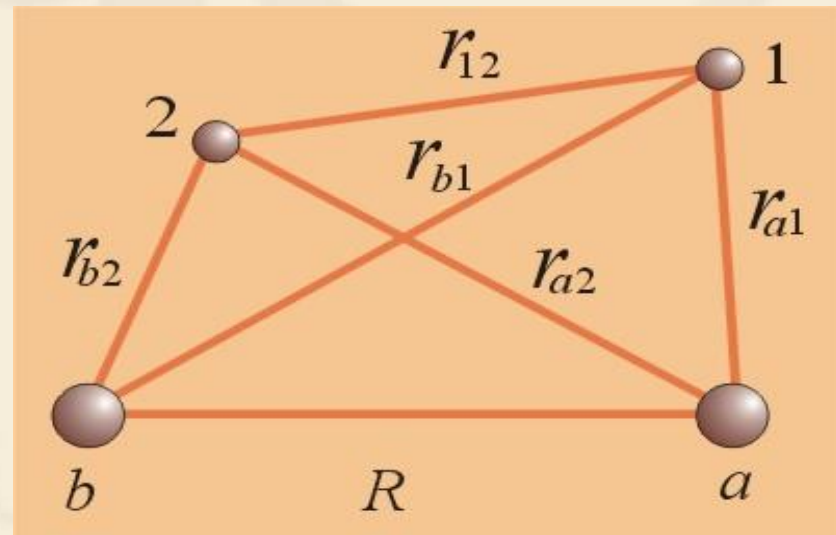


### 3.3.3 同核双原子分子的结构

分子轨道理论示例：氢分子的分子轨道理论计算

在BO近似下，能量算符为：

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



在单电子近似下，能量被近似分为两个单电子能量和

$$\hat{H} \approx -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} + V_1(\mathbf{r}_1) - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + V_2(\mathbf{r}_2) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

近似外场

波函数近似写为： $\Psi(1,2) \approx \psi_1(1)\psi_2(2)$

薛定谔方程简化为： $\hat{H}_1\psi_1(1) = E_1\psi_1(1); \hat{H}_2\psi_2(2) = E_2\psi_2(2)$

为了使计算尽可能简单，我们不采用自洽场方法来计算近似的外场，而简单取： $V_1=V_2=1/(2R)$ ，这样两个电子的薛定谔方程是一样的，只要解一个即可。

采用**LCAO-MO**近似，分子轨道表示为原子轨道的线性叠加：
$$\psi_i = c_1\phi_a + c_2\phi_b$$

其中 $\phi_a$ 和 $\phi_b$ 是两个氢原子的1s轨道。这样就可以采用变分法定出分子轨道表达式中的两个待定常数。求解过程与氢分子离子的求解过程类似。

单电子波函数有两解：

$$\psi_{\text{I}} = \frac{\phi_a + \phi_b}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \quad \psi_{\text{II}} = \frac{\phi_a - \phi_b}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} \quad E_{\text{I}} < E_{\text{II}}$$

根据泡利不相容原理，每个轨道可以容纳两个电子；在基态时，电子优先填入能量低的轨道。

$$\Psi(1, 2) = \psi_{\text{I}}(1)\psi_{\text{I}}(2) = \frac{[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)]}{2 + 2S_{ab}}$$

$$\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) \rightarrow \text{波函数对称}$$

根据泡利原理，电子的波函数应为反对称的，而且应该计及电子自旋，合格的波函数应该写成**完全波函数**的形式。

氢分子的完全波函数可用Slater行列式写：

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_I(1)\alpha(1) & \psi_I(1)\beta(1) \\ \psi_I(2)\alpha(2) & \psi_I(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

如果用分子轨道的符号来写，显然 $\psi_I$ 是由两个1s轨道叠加形成的 $\sigma$ 成键轨道，那么

$$\psi_I = \sigma_{1s}$$

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$



# 1 电子组态

按照能量相近、对称性匹配和电子云最大重叠这三个原则，两个原子中满足成键三原则的原子轨道可以组成分子轨道。将分子中的电子按照泡利原理、洪特规则和能量由低到高的顺序填入分子轨道中，就得到分子的电子组态。

例：一个氧原子的 $2p_x$ 轨道可以和另一氧原子的 $2p_x$ 轨道组成 $\pi$ 键，但一个氧原子的 $2p_x$ 轨道不会和另一氧原子的 $2p_y$ 轨道成键，因为不满足对称性匹配原则，一个氧原子的 $2s$ 轨道也不会和另一氧原子的 $1s$ 轨道成键，因为不满足能量相近原则。

按照成键三原则，第二周期的两个同核原子按能级由低到高可组成下述分子轨道，\*号表示反键：

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}, \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

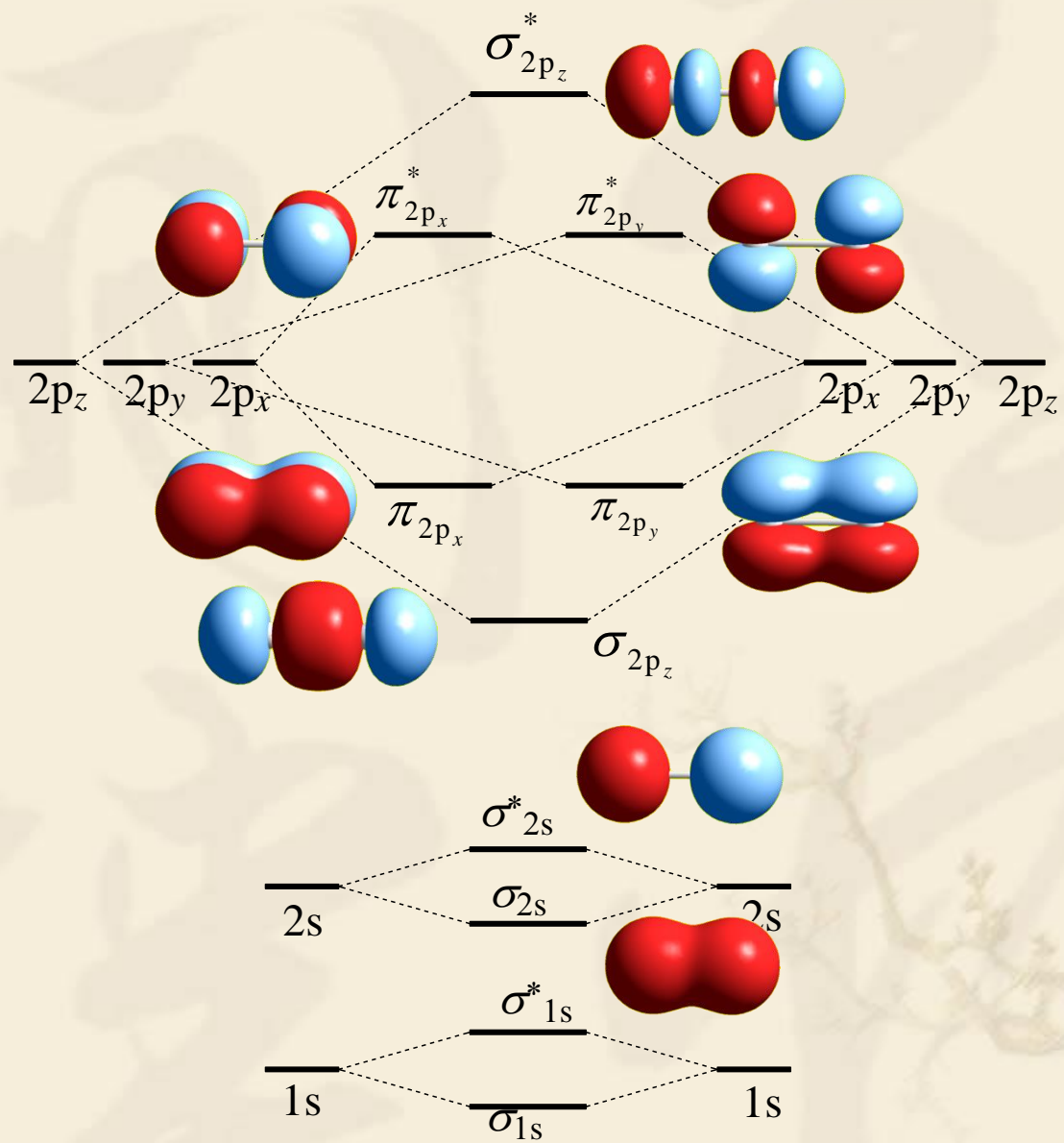
考虑到第二周期元素1s电子一般不参与反应，有时就将1s电子舍去，而从价层电子开始写：

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}, \pi_{2p_y} < \pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

分子轨道有对称中心的，也可在下标处用g表示对称，用u表示反对称。例： $\sigma_{1s}$ 也可写成 $\sigma_g$ 。

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u, 1\pi_u < 1\pi_g, 1\pi_g < 3\sigma_u$$

↓	↓	↓
1表示第 一个 $\sigma_g$	2表示第 二个 $\sigma_g$	3表示第 三个 $\sigma_g$



氦分子：分子轨道由氦原子的1s轨道组合而成，两个1s轨道相加形成 $\sigma$ 成键轨道，相减形成 $\sigma$ 反键轨道：

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2 \text{ 或 } (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$$

成键轨道和反键轨道都充满，作用互相抵消，因此，不能稳定存在，仍旧以原子形式存在。

氦分子离子：氦分子失去一个电子形成一价正离子，两个电子填入成键轨道，一个电子填入反键轨道

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1 \text{ 或 } (1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$$

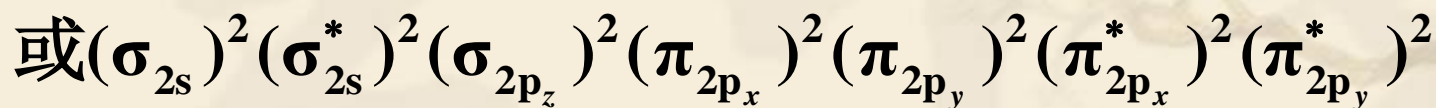
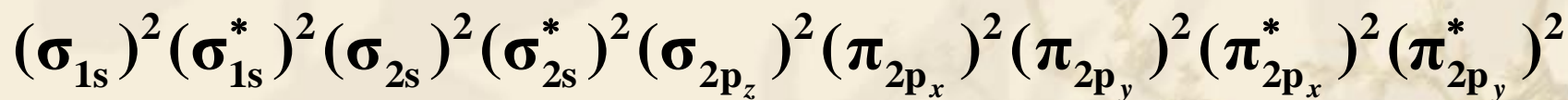
成键电子多一个，能稳定存在，这个键又称为三电子 $\sigma$ 键，即在一对成键和反键 $\sigma$ 轨道中含有三个电子。



锂分子：分子轨道由锂原子的1s轨道和2s轨道组合而成。由于锂原子的1s轨道和2s轨道能量相差较大，不满足能量相近原则。在组成分子轨道时，1s轨道与1s轨道组成分子轨道，2s轨道与2s轨道组成分子轨道，成键电子比反键电子多两个。



氟分子：分子轨道由氟原子的2s和2p轨道组合而成，成键电子比反键电子多两个，可以稳定存在。



氧分子：由于 $\pi_{2p_x}^*$ ， $\pi_{2p_y}^*$ 能量相同，按照洪特规则，在基态时，各有一个电子，它们的自旋相同。

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

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

物质处于外磁场中会被磁化。磁化率 $>0$ 时，物质内部磁场比外磁场更强，称为顺磁性，磁化率 $\gg 1$ 时，会形成永久磁性，为铁磁性，其他为反磁性。分子轨道中有不成对电子时，是顺磁的。氧分子是顺磁的。

价键理论认为： $\text{O}=\text{O}$ ，不能解释顺磁性。

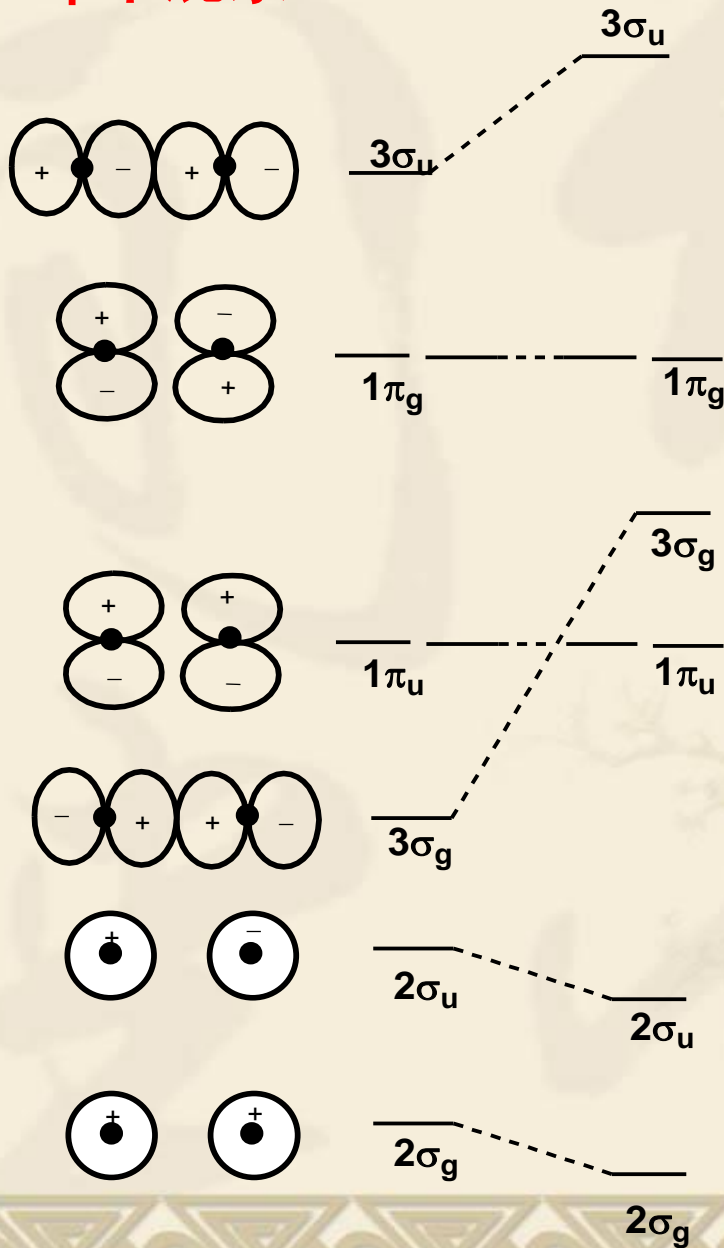
对于 $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ 等, 由于它们的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道能量相近且满足对称性要求, 组成的分子轨道同时含有 $s$ 成分和 $p$ 成分。两个原子的四个原子轨道——两个 $2s$ 轨道和两个 $2p_z$ 轨道混杂, 组成四个分子轨道, 他们中的每一个都既含 $s$ 也含 $2p_z$ , 使得 $3\sigma_g$ 能量上升(弱成键),  $2\sigma_g$ 下降(强成键),  $3\sigma_u$ 上升(空轨道),  $2\sigma_u$ 下降(弱反键),  $\pi$ 型轨道不变。分子轨道能级顺序发生变化, 按下列顺序填入电子:

$$1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u = 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g = 1\pi_g < 3\sigma_u$$

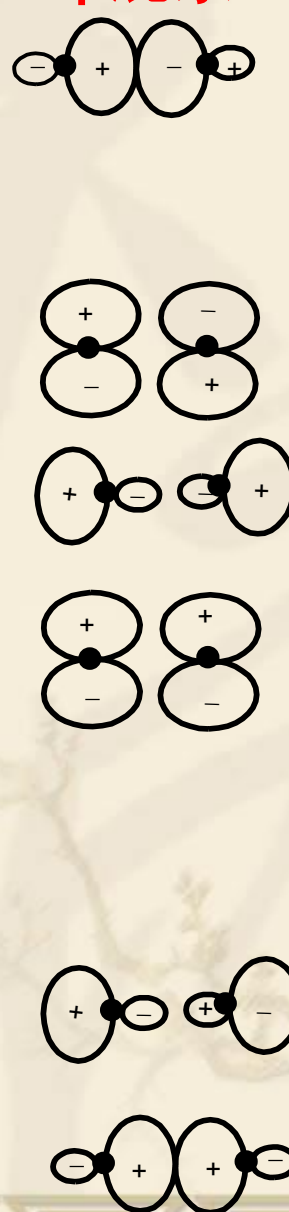
或舍去 $1s$ 电子:  $1\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u = 1\pi_u < 2\sigma_g < 1\pi_g = 1\pi_g < 2\sigma_u$

# s-p 混杂对分子轨道的影响

s-p未混杂



s-p混杂



强反键  
一般为空

弱成键

弱反键

强成键



**B<sub>2</sub>的电子组态:**  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$   
或舍去1s:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$

**B<sub>2</sub>电子排布中,** 两个 $\pi$ 轨道简并, 因此, 两个电子分占两个分子轨道, 且自旋平行, 顺磁性。

**C<sub>2</sub>的电子组态:**  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$   
或舍去1s:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$

**C<sub>2</sub>电子排布中,** 所有电子都成对出现在分子轨道中, 所以为反磁性。

**N<sub>2</sub>的电子组态:**  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$   
或舍去1s:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$

**N<sub>2</sub>电子排布中,** 所有电子都成对出现在分子轨道中, 所以为反磁性。

## 2 键级

$$\text{键级} = (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) \div 2$$

He<sub>2</sub>的电子组态为:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$

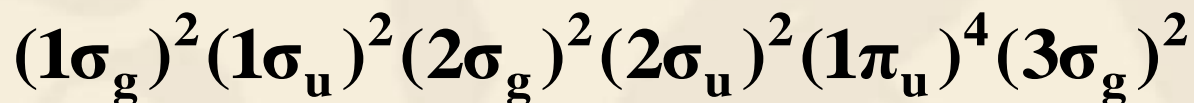
He<sub>2</sub>净成键电子数为0，键级为0，不能稳定存在。

He<sub>2</sub><sup>+</sup>净成键电子数为1，键级为1/2，能稳定存在。

B<sub>2</sub>的电子组态为:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$

B<sub>2</sub>净成键电子数为2，键级为1。实际上由于2σ<sub>u</sub>具有弱反键性质，使得B<sub>2</sub>键级介于1和2之间，实验测定B<sub>2</sub>键长比B—B单键略短。

N<sub>2</sub>的电子组态为:



N<sub>2</sub>的3σ<sub>g</sub>为弱成键，2σ<sub>u</sub>为弱反键，净成键电子数为6，键级为3，键能很大，键长较短。

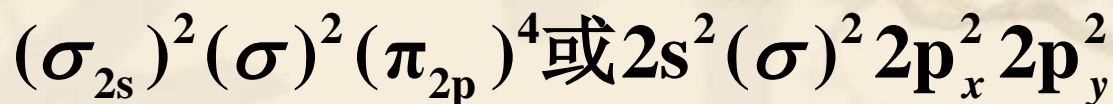
从B<sub>2</sub>到N<sub>2</sub>，键级逐渐上升，键长逐渐缩短，键能逐渐增大，而从N<sub>2</sub>到F<sub>2</sub>，键级逐渐减小，键长就逐渐增大，键能减小。

### 3.3.4 异核双原子分子

#### 1 电子组态

不同原子具有不同电子结构，不能象同核双原子分子那样用相同的原子轨道组成分子轨道。

例：HF分子电子组态。F原子的第一电离能与H原子的相近，说明其外层电子可以和H原子1s轨道组成分子轨道，由对称性要求，其2p<sub>z</sub>轨道与H原子 1s轨道构成一个σ成键轨道和一个σ反键轨道，其中成键轨道中有两个电子，反键轨道为空。除了σ轨道外，HF分子的其余分子轨道就是F原子的原子轨道，是非键轨道。





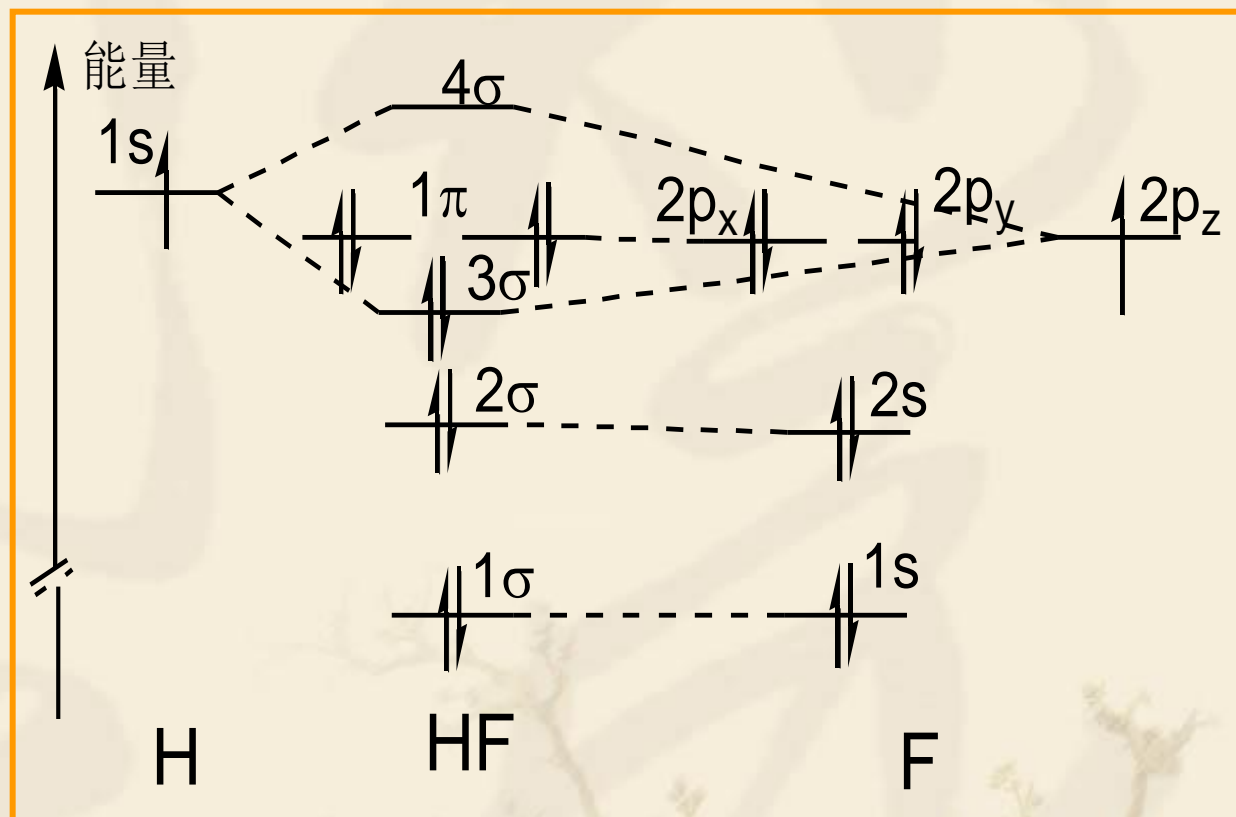
$$1\sigma = \phi_{F,1s}$$

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

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

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

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



**HF分子轨道能级、电子排布图**

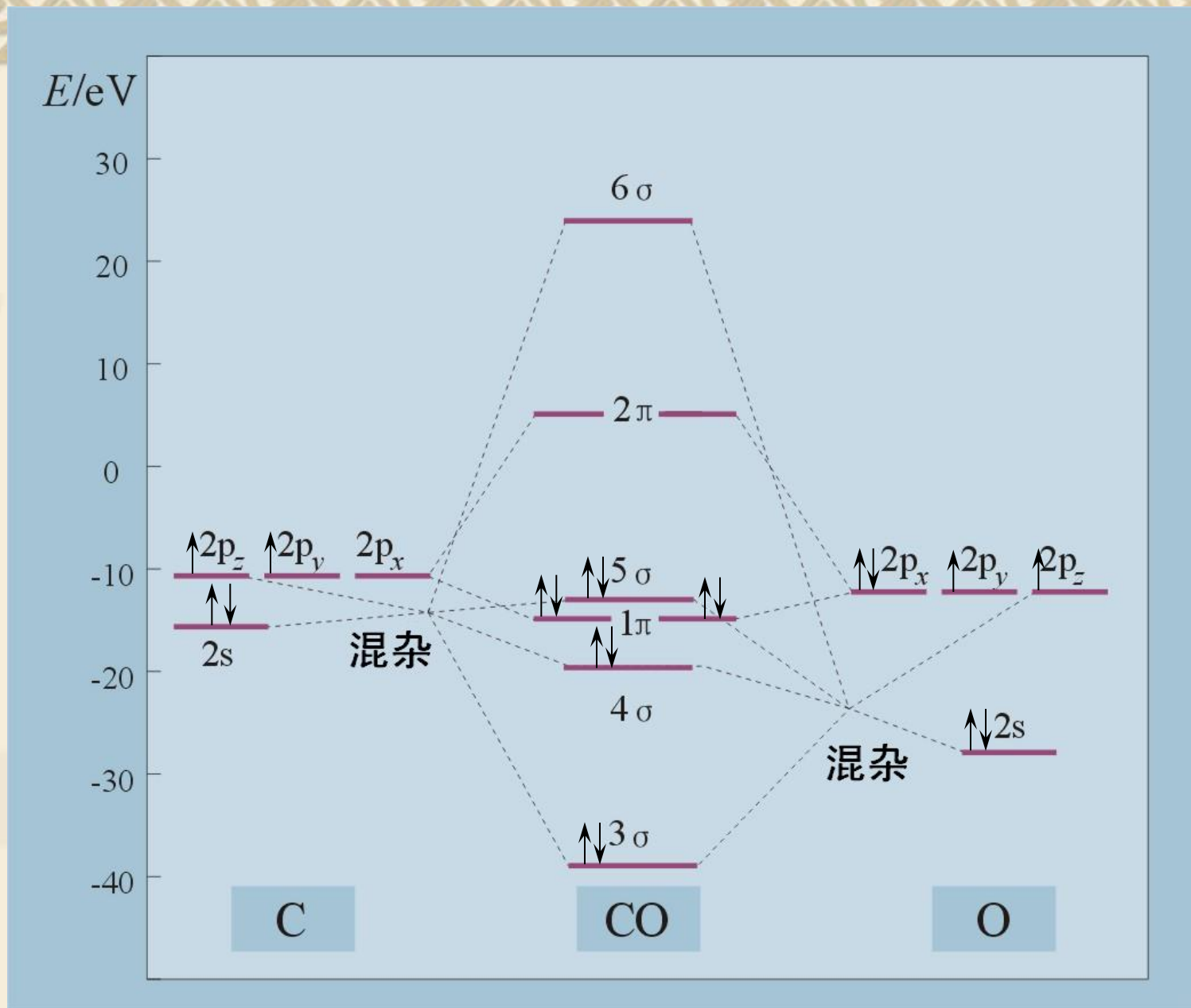
## 2 等电子原理

某些异核双原子分子与同核双原子分子的电子总数相同，且它们在周期表中的位置相近，那么它们的电子组态也大致相同。

例：对于CO分子，它与N<sub>2</sub>是等电子体，两者电子组态相同，但是由于是异核分子，没有对称中心，不用标上对称性：

电子组态为：  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$   
或舍去1s:  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$

比较：N<sub>2</sub>  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$   
或舍去1s:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$



CO的分子轨道能级图

## CO与N<sub>2</sub>的不同:

氮分子的 $3\sigma_g$ 轨道是弱成键的，电子云主要集中在两个原子中间，而CO的 $5\sigma$ 轨道基本由C的 $2s2p_z$ 轨道构成，能量与O的 $2p$ 轨道相近，基本是非键的，实际上有很弱的反键性质，电子云集中在C原子附近，CO失去一个电子成为一价正离子，失去的电子就是 $5\sigma$ 轨道中的，因此，键长反而缩短。由于氧原子提供较多的电子，虽然电负性较大，但是，氧原子仍然略带正电，碳原子略带负电，CO容易由C侧给出电子，是一个比N<sub>2</sub>更好的配位体。





CN<sup>-</sup>与CO是等电子体，是最强的配体（配位场最强）。所以CN<sup>-</sup>，CO与Fe<sup>2+</sup>配合后形成了极其稳定的配合物，失去了输氧功能。



轨道能级次序与CO一致，但NO比CO多一个电子，填入 $2\pi$ 反键轨道中，所以NO易被氧化成NO<sup>+</sup>。

## 插花

**NO**是一种非常独特的分子，是大气中的有害气体：破坏臭氧层、造成酸雨、污染环境等。但在人体中能穿过生物膜、氧化外来物质、在受控小剂量下是有益成分。

**1992**年，美国《**Science**》杂志把它选为明星分子。

三位美国药理学家 **R.F.Furchgott, L.J.Ignarro** 及 **F.Murad** 因发现硝酸甘油及其他有机硝酸脂通过释放 **NO** 气体而舒张血管平滑肌，从而扩张血管而获得 **1998** 年诺贝尔生理/医学奖。

了解一下

### 3.3.5 双原子分子的光谱项

原子的光谱项：核是一个球对称中心，所以可利用角动量的性质，由轨道和自旋角动量的量子数组成光谱项，用以表示原子的状态。

多原子分子的光谱项：一般无对称中心，不能用角动量来表示分子光谱项，必须由表征分子对称性的点群来得到光谱项。

双原子分子的光谱项：两核的连线是一根旋转对称轴，因而能用角动量来表示分子光谱项，但是与原子光谱项有些差别。

## 了解一下

总轨道角动量:

原子:  $L=0$     1    2    3    4  
                  S    P    D    F    G

双原子分子:  $\Lambda=0$     1    2    3    4  
                   $\Sigma$     $\Pi$     $\Delta$     $\Phi$     $\Gamma$

$$\Lambda = \left| \sum_i m_i \right|; \quad m_i = 0 \quad \pm 1 \quad \pm 2 \quad \pm 3$$

$\sigma \quad \pi \quad \delta \quad \phi$

总自旋角动量:  $S = \left| \sum_i m_{si} \right|$

双原子分子光谱项:  $^{2S+1}\Lambda$

双原子分子基组态的光谱项由最高占据轨道(HOMO)电子排布决定, 激发态的光谱项由HOMO及未充满的轨道共同决定。



## 了解一下

例：H<sub>2</sub>分子的基态电子组态为 $(\sigma_{1s})^2$ ，激发态的电子组态为 $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{2s})^1$ ，写出相应的光谱项。

解：基态  $(\sigma_{1s})^2$ ：两个电子都是 $\sigma$ 轨道， $m=0 \rightarrow \Lambda=0$ ，为 $\Sigma$ 态。两个电子自旋相反， $S=0$ 。光谱项为： $^1\Sigma$ 。

激发态  $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{2s})^1$ ：两个电子都是 $\sigma$ 轨道， $m=0 \rightarrow \Lambda=0$ ，为 $\Sigma$ 态。两个电子自旋可能平行也可能相反，所以 $S=0$ 或 $1$ 。光谱项为： $^1\Sigma$ 和 $^3\Sigma$ 。