

第三章 共价键和双原子分子的结构化学

3-1 H_2^+ 的分子轨道和共价键的本质

一、氢分子离子的薛定谔方程

1. 定核近似 (Born-Oppenheimer 近似)

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

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

假定两核不动，核动能为零。

2. 原子单位制 (Atomic Unit)

(1) 单位长度 $1\text{a.u.} = a_0 = 0.529177\text{\AA} = 52.9177\text{pm}$

(2) 单位质量 $1\text{a.u.} = m_e = 9.1095 \times 10^{-28}\text{g}$

(3) 单位电荷 $1\text{a.u.} = e = 1.60219 \times 10^{-19}\text{C}$

(4) 单位能量 $1\text{a.u.} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2166\text{ eV}$

(5) 单位角动量 $1\text{a.u.} = \hbar = 1.0545887 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$

引入原子单位后的薛定谔方程

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi = E\psi$$

其中 r_a 、 r_b 、 R 均以 a_0 为单位

H_2^+ 的薛定谔方程可以使用球极坐标精确求解，但无推广意义，仅适用于 H_2^+ ，绝大多数分子不能精确求解，因此采用近似处理方法：变分法。

二、变分原理与线性变分法

1. 变分原理

对给定的分子体系，如果找到任意归一化的品优波函数 φ ，则用体系的

\hat{H} 求得的能量平均值

$$\bar{E} = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad \text{变分积分}$$

量子力学可证， \bar{E} 必然大于或接近于体系的基态能量，但永远不会低于体

系基态的真实能量。如果找到的波函数恰好使 $\bar{E} = E_0$ ，则可用此波函数作为体系的近似波函数，这就是变分原理。

$$\text{若 } \varphi \text{ 尚未归一化, 则 } \bar{E} = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

φ 称为变分函数。

2. 线性变分法

选择一组已知线性无关的函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$, 线性组合:

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_m \phi_m = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$$

其中, $\phi_{1,2,\dots,m}$ 称为基函数;

$c_{1,2,\dots,m}$ 为参变数

$$\bar{E} = \frac{\int (\sum_{i=1}^m c_i \phi_i) \hat{H} (\sum_{i=1}^m c_i \phi_i) d\tau}{\int (\sum_{i=1}^m c_i \phi_i)^2 d\tau}$$

$$\bar{E}(c_1, c_2, \dots, c_m)$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_m} = 0$$

得 m 个关于 c_i 的联立方程——久期方程

三、 H_2^+ 的变分原理

1. 选择变分函数

使 $r_a \ll r_b$ 和 R , 则 $\frac{1}{r_b}$ 和 $\frac{1}{R} \rightarrow 0$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \Rightarrow \hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}$$

$$\text{薛定谔方程} \quad \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}\right) \psi = E \psi$$

$$\text{H 原子} \quad \phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$\text{电子} \rightarrow \text{a 核} \quad \phi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$\text{电子} \rightarrow \text{b 核} \quad \phi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

$$\text{试探变分函数} \quad \psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

原子轨道线性组合为分子轨道法 (LCAO-MO)

2. 求解过程

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_a + c_2 \phi_b) \hat{H} (c_1 \phi_a + c_2 \phi_b) d\tau}{\int (c_1 \phi_a + c_2 \phi_b)^2 d\tau} \\ &= \frac{c_1^2 \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau}{c_1^2 \int \phi_a^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_a \phi_b d\tau + c_2^2 \int \phi_b^2 d\tau} \end{aligned}$$

$$\text{引入: } H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau, \quad H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau$$

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau$$

$$S_{aa} = \int \phi_a^2 d\tau = 1, \quad S_{bb} = \int \phi_b^2 d\tau = 1,$$

$$S_{ab} = S_{ba} = \int \phi_a \phi_b d\tau \neq 0$$

$$\bar{E} = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2}$$

$$\bar{E}(c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2) = c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}$$

分别对 c_1, c_2 求偏导数, 得

$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{aa} - E) + c_2(H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_1(H_{ab} - ES_{ab}) + c_2(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{久期方程}$$

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{久期行列式}$$

解得

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{bb}}{1 + S_{ab}} \quad H_2^+ \text{ 的基态能量}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad \text{第一激发态能量}$$

E_1, E_2 代入方程

$$\psi_I = c_1(\phi_a + \phi_b)$$

$$\psi_{II} = c_1(\phi_a - \phi_b)$$

归一化

$$\begin{cases} \psi_I = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}}}(\phi_a + \phi_b) & \text{基态的} MO \text{波函数} \\ \psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}}}(\phi_a - \phi_b) & \text{第一激发态} MO \text{波函数} \end{cases}$$

四、关于特殊积分的讨论和 H_2^+ 能量曲线

1. S_{ab} 重叠积分

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$

$$1 > S_{ab} > 0$$

S 的大小反映 ϕ_a 、 ϕ_b 的重叠程度。

图示二

2. H_{aa} 库仑积分 (α 表示)

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau$$

$$= E_H + \frac{1}{R} - \epsilon_{aa}$$

式中 E_H 表示孤立氢原子的能量:

$$\frac{1}{R} \text{ 代表两核间的库仑排斥能;}$$

$-\epsilon_{aa}$ 表示当电子占有 a 核原子轨道 ϕ_a 所受 b 核的库仑吸引能。

说明单凭各微粒间的库仑作用是不能使体系能量显著降低的。

3. H_{ab} 交换积分 (β 表示)

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = E_H S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \epsilon_{ab}$$

积分 S_{ab} , ϵ_{ab} 均为核间距 R 的函数, 所以 H_{ab} 也是 R 的函数。 经

推导, $H_{ab} < 0$, 所以积分 H_{ab} 对体系能量降低起重要作用。

ϕ_a 与 ϕ_b 相互重叠是使 H^+ 与 H 间成键的基本原因。

4. H_2^+ 的能量曲线

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} + \epsilon_{ab}}{1 + Sab} \quad H_2^+ \text{ 的基态能量}$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = E_H + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{ab}}{1 - Sab} \quad \text{第一激发态能量}$$

能量曲线:

讨论:

5. 对能量的近似处理——能级相关图

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \approx \alpha + \beta \quad \text{忽略 } Sab, \quad 0 < Sab < 1$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \approx \alpha - \beta$$

α 即 H_{aa} 可近似地看成 E_H , 即 H 原子的能量; $H_{ab} = \beta < 0$

画出能级相关图:

6. H_2^+ 的波函数与几率密度的讨论

共价键的本质: 电子填充在成键轨道上, 聚集在核间运动的电子, 同时受两核的吸引, 与原子中单独受一个核的吸引相比, 体系能量降低, 因而键合形成稳定的分子, 即共价键的本质。

3-2 分子轨道理论

一. 分子体系的薛定谔方程

m 个核 n 个电子的分子

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a < b} \sum \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

单电子近似（轨道近似）：

每个电子 i 都在 m 个核和 $n-1$ 个电子的有效平均势场中运动。

ψ_i ：单电子波函数——分子轨道（MO）

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ai}} + U(\vec{r}_i)$$

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i$$

线性变分法求解：

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_m \phi_m = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$$

二．原子轨道线性组合为分子轨道法（LCAO-MO）

$$\psi_j = \sum_i^m c_{ji} \phi_i \quad \psi_j : \text{第 } j \text{ 个 MO}$$

ϕ_i ：参加组合的 i 个 AO

c_{ji} 参加组合的第 i 个 AO 对第 j 个 MO 的组合系数

n 个 AO，可以组合出 n 个 MO。

$$\psi_j = c_{j1} \phi_1 + c_{j2} \phi_2 + \dots + c_{jm} \phi_m$$

三条原则：

1. 能量相近
2. 最大重叠
3. 对称性匹配

1. 能量相近原则

$\Delta E < 10 \text{ eV}$ ，才能有效成键。

$$\begin{array}{ll} \text{A原子: } \phi_a & \psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \\ \text{B原子: } \phi_b & \end{array}$$

$$\bar{E} = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b) \hat{H} (c_a \phi_a + c_b \phi_b) d\tau}{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^2 d\tau}$$

引入: $H_{ab} = H_{ba}$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_a} = 0, \quad \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_b} = 0$$

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_a + (H_{ab} - ES_{ab})c_b = 0 \\ (H_{ba} - ES_{ba})c_a + (H_{bb} - E)c_b = 0 \end{cases} \quad \text{久期方程}$$

$$H_{aa} = \alpha_a, \quad H_{bb} = \alpha_b, \quad H_{ab} = H_{ba} = \beta$$

$$\begin{cases} (\alpha_a - E)c_a + \beta c_b = 0 \\ \beta c_a + (\alpha_b - E)c_b = 0 \end{cases}$$

解久期方程 $\begin{vmatrix} \alpha_a - E & \beta \\ \beta & \alpha_b - E \end{vmatrix} = 0$

$$(\alpha_a - E)(\alpha_b - E) - \beta^2 = 0$$

$$\text{得, } E_1 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_a + \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} \right]$$

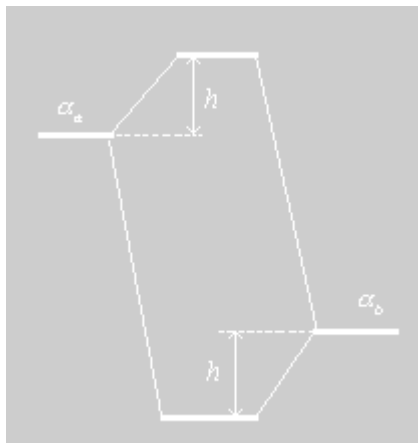
$$= \alpha_b - \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

$$= \alpha_b - h$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_a + \alpha_b) - \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} \right]$$

$$= \alpha_a + h$$

假设 $\alpha_a > \alpha_b, h > 0$



a-b 能级示意图

离域能:

$$E_{ab} = (\alpha_a + \alpha_b) - 2E_1$$

$$= \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}$$

两原子的键合效果取决于 $\alpha_a - \alpha_b$ 和 β 值。

若 $\alpha_a - \alpha_b \gg 2\beta$, $h \approx 0$

$$E_1 \approx \alpha_b, E_2 \approx \alpha_a$$

对 $E_1 - \psi_1$:

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{\beta}{\alpha_a - E} = \frac{-2\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2}}$$

$$\left| \frac{c_{a1}}{c_{b1}} \right| \ll 1$$

$$\psi_1 = c_{a1}\phi_a + c_{b1}\phi_b \quad (c_{a1} \ll c_{b1})$$

$$= c_{b1}\phi_b \quad (\text{接近 } \phi_b \text{ 的成分})$$

同理, 对 $E_2 - \psi_2$:

$$\psi_2 = c_{a2}\phi_a \quad (\text{接近 } \phi_a \text{ 的成分})$$

综上所述, 两轨道能量相差悬殊, 不能有效组合;

能量相近 ($\Delta E < 10\text{eV}$), 才能有效成键。

用变分法还可进一步证明: 当两个能量不同的原子轨道 ϕ_a, ϕ_b 组合成两个

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_a \phi_a + c_b \phi_b \\ \text{分子轨道时} \quad \psi_2 &= c_a' \phi_a + c_b' \phi_b\end{aligned}$$

分子轨道中原子轨道的组合系数是不同的，由于

$$\begin{aligned}\int \psi_1^2 d\tau &= \int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^2 d\tau \\ &= \int c_a^2 \phi_a^2 d\tau + \int c_b^2 \phi_b^2 d\tau + \int 2c_a c_b \phi_a \phi_b d\tau \\ &= c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int \psi_2^2 d\tau &= \int (c_a' \phi_a + c_b' \phi_b)^2 d\tau \\ \text{同理:} \quad &= \int c_a'^2 \phi_a^2 d\tau + \int c_b'^2 \phi_b^2 d\tau + \int 2c_a' c_b' \phi_a \phi_b d\tau \\ &= c_a'^2 + c_b'^2 + 2c_a' c_b' S_{ab} = 1\end{aligned}$$

如果忽略掉重叠积分 S_{ab} ，则 $C_a^2 + C_b^2 = 1$ ， $C_a'^2 + C_b'^2 = 1$

因为 1 代表电子在空间出现的几率，所以系数的平方也应有几率的含义，可以看作是分子轨道中某个原子轨道对此分子轨道贡献的相对大小。在成键分子轨道中， $C_a^2 < C_b^2$ ， $|C_a| < |C_b|$ ；在反键分子轨道中， $C_a'^2 > C_b'^2$ ， $|C_a'| > |C_b'|$

2. 最大重叠原则

$$\text{交换积分} \quad \beta = H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau \approx E_b \cdot S_{ab}$$

即 $\beta \propto S_{ab}$ （重叠积分）

$$h = \sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)$$

S_{ab} 越大， β 越大， h 越大，成键越强。

原子轨道重叠方向

3. 对称性匹配原则

若要原子轨道有效地组成分子轨道，必须满足对称性一致的原则。

成键、反键与非键轨道示意图

三. 分子轨道的类型、符号和能级顺序

1. 类型和符号

按对称性分： σ 、 π 、 δ 分子轨道

(1) σ 轨道

“头碰头” $s-s, s-p_z, p_z-p_z$

对键轴呈圆柱形对称性

σ 轨道（同核分子）

成键、反键示意图

$2s-2s$ 反键 $\sigma_{2s}^*/\sigma_u 2s$ 中心对称

成键 $\sigma_{2s}/\sigma_g 2s$ 中心反对称

$2p_z-2p_z$ 反键 $\sigma_{2p_z}^*/\sigma_u 2p_z$

成键 $\sigma_{2p_z}/\sigma_g 2p_z$

异核双原子分子，不具中心对称性。

(2) π 轨道

“肩并肩” 都有一个含键轴的节面，且对这个节面是反对称分布的。

同核双原子分子：反键 中心对称 π_g

成键 中心反对称 π_u

π 轨道示意图

2. 能级顺序

分子轨道能级顺序：(Li-N₂)

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \begin{matrix} \pi_{2px} \\ \pi_{2py} \end{matrix} < \sigma_{2p_z} < \begin{matrix} \pi_{2px}^* \\ \pi_{2py}^* \end{matrix} < \sigma_{2p_z}^*$$

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

O₂-F₂:

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

3. 电子填充原则

分子轨道具有一定的能级顺序，电子填充在分子轨道的原则与原子

中相同：能量最低原则、保里原理和洪特规则。

由于电子具有自旋，单电子波函数应为轨道-自旋波函数，其中空间部分成为分子轨道，所以一个分子轨道可以容纳两个自旋相反的电子。

分子轨道理论的要点：

1. 单电子近似
2. LCAO-MO 近似
3. 成键三原则
4. 电子填充原则

3-3、双原子键和双原子分子结构

一、同核双原子分子

1. 组态、键级和轨道能

H_2^+, H_2, He^+, He_2 第一周期

基函数 H: $1s^1$, He: $1s^2$

$$\sigma_{1s} = \phi_{1sa} + \phi_{1sb} \quad 1\sigma_g$$

$$\sigma_{1s}^* = \phi_{1sa} - \phi_{1sb} \quad 1\sigma_u$$

$$\begin{cases} H_2^+ : 1\sigma_g^1 \\ H_2 : 1\sigma_g^2 \end{cases} \quad \begin{cases} He_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^1 \\ He_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \end{cases}$$

电子组态：电子在分子轨道的排布叫电子组态。

$$\text{键级} = \frac{\sum n - \sum n^*}{2} = \frac{\text{净成键电子数}}{2}$$

n: 成键电子数 n*: 反键电子数

2. $Li_2^+, Li_2, Be_2^+, Be_2$

Li: $1s^2 2s^1$ Li-Li: $1s-1s \ 2s-2s \ 1s-2s$ (可忽略)

Be: $1s^2 2s^2$ Be-Be: 同上

$$\sigma_{1s} = \phi_{1sa} + \phi_{1sb}$$

$$\sigma_{1s}^* = \phi_{1sa} - \phi_{1sb}$$

$$\sigma_{2s} = \phi_{2sa} + \phi_{2sb}$$

$$\sigma_{2s}^* = \phi_{2sa} - \phi_{2sb}$$

原子间的成键主要考虑价电子层，闭壳层影响很小。

Li 的成键示意图

$$Li_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^1 \quad \text{键级: } \frac{1}{2}$$

$$Li_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 \quad 1$$

$$Be_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_g^1 \quad \frac{1}{2}$$

$$Be_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_g^2 \quad 1$$

3. B₂, C₂, N₂

原子	核外电子排布	E _{2s} (eV)	E _{2p} (eV)
B	1s ² 2s ² 2p ¹	-12.93	-8.798
C	1s ² 2s ² 2p ²	-16.59	-11.26
N	1s ² 2s ² 2p ³	-20.33	-14.53
	$\begin{cases} 2s - 2s, 2p_z - 2p_z, 2s - 2p_z \\ 2p_x - 2p_x, 2p_y - 2p_y \end{cases}$		

由于 B、C、N 三原子的 2s、2p 轨道能级接近，因此除考虑两原子间的 2s-2s, 2p_z-2p_z 之间组合成 σ 分子轨道外，应同时考虑 2s-2p_z 间的组合，即应考虑两原子的 $\phi_{2sa}, \phi_{2sb}, \phi_{2pza}, \phi_{2pzb}$ 四个原子轨道组合成四个 σ 分子轨道。 $\phi_{2pxa} - \phi_{2pxb}, \phi_{2pya} - \phi_{2pyb}$ 组合形成一对简并的 π 轨道。

顺序: $KK 2\sigma_g 2\sigma_u 1\pi_u 3\sigma_g 1\pi_g 3\sigma_u$

N₂: $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ 反磁性，键级 3，两个 σ 键和一个 π 键相互加强，键能高达 945.33 KJ·mol⁻¹。

N₂ 的 MO 能级示意图

B₂: $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$ 顺磁性

C₂: $KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$ 反磁性

4. O₂⁺, O₂, F₂⁺, F₂

O 和 F 的 2s 和 2p_z 能级差别较大, 不必考虑 2s-2p_z 之间的作用, 分子轨道次序如下:

$$KK2\sigma_g 2\sigma_u 3\sigma_g 1\pi_u 1\pi_g 3\sigma_u$$

O₂: $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ 有两个未成对电子, 顺磁性, 键级为 2, 不如 N₂ 稳定。

F₂: $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ 反磁性, 键级 1, 键能小, 很活泼。

二、异核双原子分子

异核双原子分子中, 原子间电负性不同, 参与组合的原子轨道的能级不同, 中心对称性消失, 产生共价键的极性。

1. LiH

$$\text{Li}: 1s^2 2s^1 \quad E_{1s} = -58\text{eV}, E_{2s} = -5.4\text{eV}$$

$$\text{H}: 1s^1 \quad E_{1s} = -13.6\text{eV}$$

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

$$2\sigma = c_a \phi_{Li,2s} + c_b \phi_{H,1s}$$

$$3\sigma = c_a \phi_{Li,2s} - c_b \phi_{H,1s}$$

$$\text{LiH}: 1\sigma^2 2\sigma^2 \quad \text{键级为 1}$$

示意图

2. HF

$$\text{Li}: 1s^2 2s^1 2p^5 \quad \text{示意图}$$

$$\text{H}: 1s^1$$

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

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

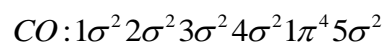
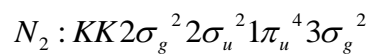
$$3\sigma = c_a \phi_{F,2p_z} + c_b \phi_{H,1s}$$

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

$$1\pi = \begin{cases} 1\pi_{2p_x} \\ 1\pi_{2p_y} \end{cases}$$

3. CO, NO

CO 与 N₂ 是等电子分子, 能级顺序相同



CO 的最高占据轨道 5σ 基本是 C 的 $2s$ ，其次是 C 的 $2p$ 成分，基本是非键的，可以和过渡金属原子形成端基配位 $M \leftarrow C \equiv O$ 。