

分子轨道理论概念：基础与拓展

刘子豪*

深圳中学，广东 深圳 518024

摘要：分子轨道理论是重要的化学键理论，也是普通化学学习中的难点。本文就初学分子轨道理论常遇到的问题进行了梳理和辨析，对分子轨道理论的应用进行了拓展。通过追溯分子轨道理论的形成和发展，结合化学奥林匹克竞赛试题的要求，进行总结和分析，以加深对分子轨道理论的理解，推动分子轨道理论教学工作的深入。

关键词：分子轨道；电子排布；能级图；化学键

中图分类号：G64；O6

Molecular Orbital Theory: Basics and Expansion

Zihao Liu *

Shenzhen Middle School, Shenzhen 518024, Guangdong Province, China.

Abstract: Molecular orbital theory is an important chemical bonding theory and also a difficult point in the study of general chemistry. In this article, the problems often encountered by beginners of molecular orbital theory are sorted out and analyzed, and the application of molecular orbital theory is expanded. By tracing the formation and development of the molecular orbital theory, combined with the requirements of the Chemistry Olympiad test questions, summarization and analysis are carried out to deepen the understanding of the molecular orbital theory and promote the teaching of the molecular orbital theory.

Key Words: Molecular orbital; Electron configuration; Energy level diagram; Chemical bond

1 高中化学竞赛教学中的分子轨道理论

分子轨道理论起源于弗里德里希·洪特(Hund F. H., 1896–1997)和罗伯特·桑德森·马利肯(Mulliken R. S., 1896–1986)对分子光谱的解释研究^[1,2]。1928年洪特和马利肯各自独立地把“原子轨道”的概念扩展到分子电子结构的研究中，基于“联合原子”的能级尺度构建了分子的能级，从而形成了分子轨道理论。洪特最早使用 σ , π , δ 符号来描述分子轨道^[3]；马利肯使用原子轨道符号和分子轨道符号组合来表示电子组态^[4]，例如用 $1s^2(\sigma_g 2s)^2 1s^2$ 表示 Li_2 分子。1929年，兰纳-琼斯(John Edward Lennard-Jones, 1894–1954)提出，即使在一个分子内部，原子能级与分子能级也是可以区分的，使用“分离原子”的电子结构构造方法，给出了 O_2 顺磁性的第一个满意解释。他进一步提出分子轨道波函数可用原子轨道的线性组合(LACO)来近似处理，为分子轨道理论的发展奠定了基础。1952年马利肯扩充了分子轨道理论，发展为电子轨道行为的量子理论。1966年马利肯因“应用分子轨道理论对化学键和分子电子结构的基础性研究”获得了诺贝尔化学奖。

《全国高中学生化学(奥林匹克)竞赛基本要求》中决赛部分要求学生掌握分子轨道基本概念，定

域键键级, 分子轨道理论对氧分子、氮分子、一氧化碳分子、一氧化氮分子的结构和性质的理解及应用。《国际化学奥林匹克竞赛考试大纲》中要求学生掌握分子轨道示意图(H_2 , N_2 和 O_2), O_2 、 O_2^- 、 O_2^+ 的键级以及未成对电子和顺磁性。在实际教学过程中, 分子轨道理论是分子结构章节的重点。分子轨道理论不仅是确定分子结构与性质的基础, 也可以延伸到“大分子”体系, 延伸到分子反应性的分析, 等等。例如, 它是学习金属键和能带理论、前线轨道理论及立体电子效应的基础, 已普遍应用于解释元素和化合物中的成键分析, 特别是配合物中金属与配体的成键方式。分子轨道理论的学习需要学生具有较强的数理基础, 这使它成为教学中的难点。在初学阶段, 可先让学生掌握基础的分子轨道理论模型与常见实例, 待数理能力提升后再进行深入学习。

分子轨道理论学习过程主要围绕两个方面展开: 一是分子轨道能级图, 又称为分子轨道表示式、电子排布图, 是把分子中各分子轨道按能量高低的顺序排列的示意图; 二是电子排布式, 又称为分子的电子组态或简称电子组态, 是使用符号表示的电子排布方式。各种教材与参考书采取的分子轨道表达方式有所不同, 较为常见的方式有以下两种:

方式1: 基于分子轨道成键类型及其对称性的表示符号。根据分子轨道波函数的特点, 也就是化学键类型进行表示, 如 σ , π , δ 。这里, σ 表示波函数以键轴为对称轴, 在旋转操作下不变化, π 则表示波函数过键轴有1个节面(节面上波函数等于0), 该节面两边波函数正负号相反。按照能级高低, 从低到高对分子轨道依次编号编码, 如 1σ , 1π , 2σ , 2π , 以此类推。在轨道表示符号中, 常常看到下标, 如 σ_g , π_u 等, g和u是表示宇称的符号: 当波函数呈中心对称, 是偶函数, 用符号g(源于德文gerade, 偶的)表示; 当波函数呈中心反对称, 为奇函数, 用符号u(源于德文ungerade, 奇的)表示。无中心对称的分子没有相应符号, 轨道符号不带下标。

方式2: 基于原子轨道的表示符号。由分子轨道符号及其对应原子轨道符号组成, 例如 σ_{1s} 、 π_{2p_y} 等, 通常用“*”对反键轨道加以标识。一些教材为简化表达并使其适用于 $3s$ 、 $3p$ 等轨道, 约定省略分子轨道下角标中的能级符号, 例如使用 σ_s 和 π_x 来代替 σ_{1s} 和 π_{2p_x} 等等, 具体要看上下文。

2 同核双原子分子的分子轨道

O_2 分子中有12个价电子, 若以x轴作为键轴, 两个氧原子的一对 $2s$ 轨道组合得到氧分子的成键轨道 σ_{2s} 和反键轨道 σ_{2s}^* ; 两个 $2p_x$ 原子轨道“头碰头”组合得到 σ_{2p_x} 和 $\sigma_{2p_x}^*$; 两个 $2p_y$ 和两个 $2p_z$ 轨道分别组合, 得到两个简并的成键轨道(π_{2p_y} 和 π_{2p_z})和两个简并的反键轨道($\pi_{2p_y}^*$ 和 $\pi_{2p_z}^*$)。 $\pi_{2p_y}^*$ 和 $\pi_{2p_z}^*$ 中填充了两个单电子, 根据洪特规则, 这两个电子应自旋平行地排列在两个简并轨道中, 从而成功解释了 O_2 的顺磁性。

文献中, O_2 的分子轨道及其电子组态有不同表示方式(表1)。但万变不离其宗, 采取的是方式1或者方式2, 或者二者均给出, 需要结合文献中上下文特点, 进行辨识。

表1 O_2 电子组态的常见表示方法

实例	O_2 的电子组态	参考文献
1	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$	[5]
2	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$	[6-10]
3	$(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$ (价电子组态)	[10]
4	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g^* 2p_x)^1(\pi_g^* 2p_y)^1$	[11]
5	$\sigma_g(2s)^2\sigma_u^*(2s)^2\sigma_g(2p_z)^2\pi_u(2p_x)^2\pi_u(2p_y)^2\pi_g^*(2p_x)^1\pi_g^*(2p_y)^1$ (价电子组态)	[12]
6	$\sigma_g^2\pi_u^2\pi_g^{*1}\pi_g^{*1}(2p)$ (p电子组态)	[13]
7	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4$ (价电子组态)	[14]

在学习分子轨道理论的入门阶段, 基于知识背景, 推荐第2种表达方式。这种表达既简单, 也清楚示出“原子轨道线性组合成分子轨道”的内涵。

我们知道, 对于第二周期的双原子分子, 从 B_2 到 N_2 , σ_{2p} 成键轨道和 π_{2p} 成键轨道的能级发生变化, 前者高于后者, 这与 O_2 和 F_2 的分子轨道次序不同。通常认为, 这是由于 B_2 到 N_2 发生了 s - p 混杂所致(图1)。B、C、N等原子的 $2s$ 、 $2p$ 轨道能量差别较小, 因而由它们组成的 σ_{2s} 和 σ_{2p_x} 以及 σ_{2s}^* 和 $\sigma_{2p_x}^*$ 会进一步相互作用, 通过 s - p 混杂形成了新的分子轨道。 s - p 混杂后, 扩大了所得分子轨道的能级差^[15], 电子能量进一步降低, 体系变得更加稳定。一些教材^[6,9,11]指出, 由于 s - p 混杂后的分子轨道已不再由单纯的 s 或 p 轨道组成, 所以应使用 σ_u 和 σ_g 等符号对轨道进行标记, 例如 N_2 的价电子组态应表示为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$, 而另一些教材^[7,8]则沿用第2种表达方式, 例如 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$, 初学阶段, 二者均可。此外, 在书写电子组态时, 对成键贡献小的内层分子轨道可以省略, 也可以简写为 KK 或相应内层缩写如 $[He_2]$ 。

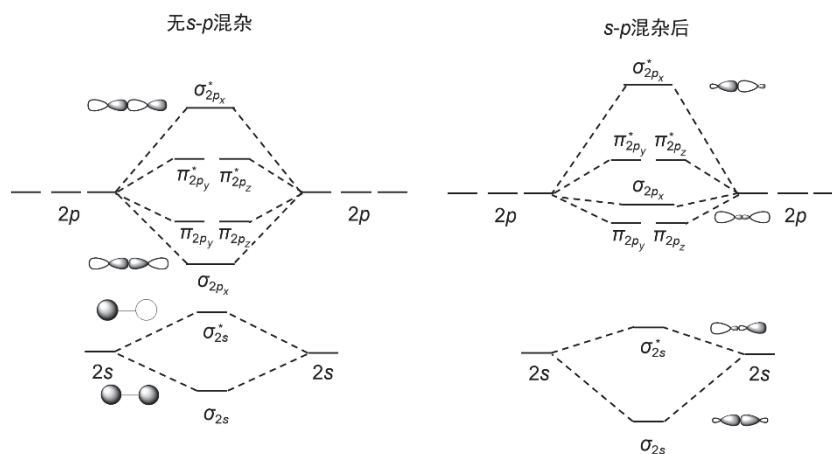


图1 s - p 混杂分子轨道能级对比图

在描述分子的激发态时, 分子轨道相比其他成键理论更具有优势。例如, 基态氧分子中(图2), 两个电子自旋平行分占据两个能量简并的 π_{2p}^* 轨道, 具有三线态(又称三重态, 符号 $^3\Sigma$); 若两个电子自旋相反占据同一个 π^* 轨道($\pi_{2p_y}^*$ 或 $\pi_{2p_z}^*$), 得到没有未成对电子的第一激发态, 称为单线态(又称单重态), 符号 $^1\Delta$ 。 $O_2(^1\Delta)$ 的电子组态可表示为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2$; 若两个电子以自旋相反的方式分占两个能量简并的 π^* 轨道, 则得到 O_2 的另一单线态 $^1\Sigma$ 。鉴于两种单线态的电子均仍在 π_{2p}^* 轨道上, 因为电子的相互排斥作用而使得键长略有增加, 但并不影响成键轨道电子数和反键轨道电子数, 所以单重态氧气的键级仍为2。

在紫外光激发下, N_2 的 σ_{2s}^* 、 σ_{2p_x} 或 π_{2p_y} 轨道上的1个电子可以失去, 生成不同种类的 N_2^+ 分子离子, 这些离子的电子组态和键长键级数据总结在表2中。和预期相同, 电离成键轨道的电子, 键级下降, 键长变长; 电离反键轨道的电子, 键级升高, 键长缩短。

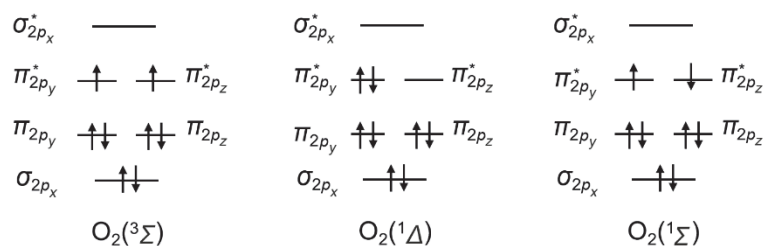


图2 基态和激发态 O_2 的分子轨道能级图

表2 N₂[±]的电子组态和性质表^[9]

物种	电子组态	N—N键长/pm	键级 ^a
N ₂	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$	109.78	3
N ₂ ⁺ (σ_{2p_x})	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$	111.6	2.5
N ₂ ⁺ (π_{2p})	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^1(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$	117.6	2.5
N ₂ ⁺ (σ_{2s}^*)	$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^1(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$	107.5	3.5

^a由键级计算公式计算得到

3 异核双原子分子的分子轨道

当不同种类原子组合成分子轨道时，也遵循分子轨道组成的三个必要条件。第二周期的异核双原子分子的分子轨道与同核双原子分子的分子轨道较为相似，但由于两原子不同，原子轨道对分子轨道的贡献不再均等。电负性大的原子对成键轨道贡献更大，而电负性小的原子对反键轨道贡献更大。这也导致了分子轨道失去中心对称性(图3)^[16]，电子组态不再使用对称性符号，也不标注原子轨道的符号，而是采用方式1中“序号+分子轨道符号”表示法，例如CO的电子组态可表示为(1σ)²(2σ)²(3σ)²(4σ)²(1π)⁴(5σ)²。

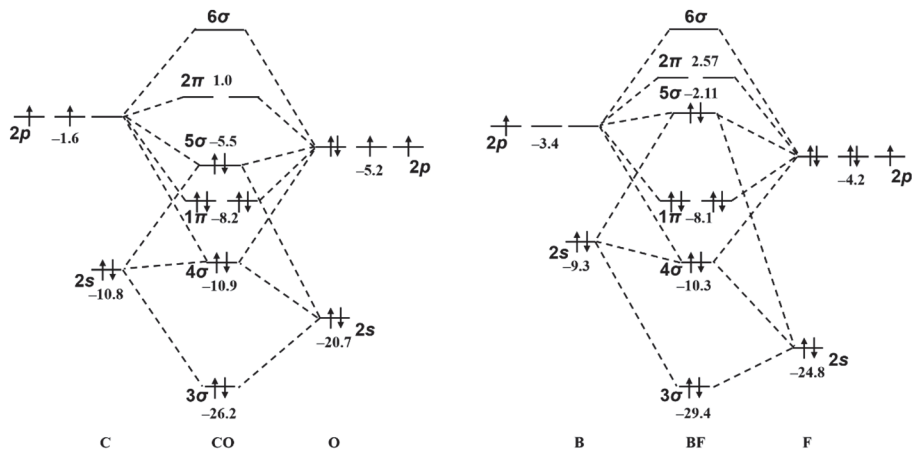


图3 CO和BF的分子轨道能级图^[17]

单位：eV，计算方法：密度泛函理论BLYP/STO-3G

不同教材使用的异核双原子分子轨道亦有区别(表3)，主要体现为两方面：一是电子组态中是否使用反键轨道符号“*”。例如，实例1中的2σ轨道是由碳原子的1s轨道和氧原子的2s轨道组成的反键轨道，而在实例4的表示方法中，相同的轨道却表达为1σ*。二是序号的起始位置不同。有些教材中^[9,10]对CO的轨道处理直接考虑价层电子的作用，1σ轨道对应于碳原子的2s轨道和氧原子的2s轨道组成的成键轨道，而该轨道在实例1中对应3σ轨道。在学习时注意辨别，避免产生误解。

表3 CO电子组态的常见表示方法

实例	CO的电子组态	参考文献
1	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$	[6,8,11,14]
2	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$ (价电子组态)	[9]
3	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(1\pi)^4(2\sigma)^2$ (价电子组态)	[10]
4	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$	[11]

分子轨道理论还可用于分析互为等电子体的分子在成键和性质上的差异。BF分子是N₂和CO的等电子体，理论上三者成键方式应该相似。但由于B和F的电负性差异导致BF的性质有显著不同。先从共振角度进行分析(图4)，N₂中氮氮键是经典的三键，CO中的碳氧键介于双键和三键之间。但是，BF若要实现三键，共振式会出现B带有2个形式负电荷，而F带两个形式正电荷，这种形式极不稳定，很难实现，因此硼氟键应介于单键和双键之间。分子轨道理论计算表明^[16]，N₂的键级为3，CO的键级约为2.6，BF的键级约为1.4，与共振论分析结果一致。

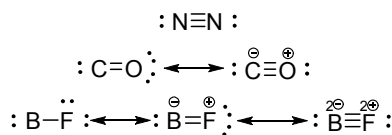


图4 N₂、CO和BF的共振式

如何从分子轨道角度解释BF的键级？从图3中可以看出，B的2s轨道能量为-9.3 eV，F的2s轨道能量-24.8 eV，轨道能量不匹配，无法有效成键。因此3σ轨道中，F的2s成分很高，接近非键轨道，对键级几乎无贡献。BF的成键轨道包含4σ和1π共6个电子，反键轨道为5σ，共2个电子，计算得到键级为2。又因1π的能量与F的2p轨道能量接近，对键级的贡献较小，因此实际键级小于2。BF的特殊成键使它成为了一种优良的σ给体和π受体，近年来已成功制备了BF作为配体的相关配合物^[18]。

氟化氢分子是不同周期原子形成分子轨道的又一经典例子。H的1s轨道能量和F的2p轨道能量相近能够成键。在HF分子中，H的1s轨道和F原子的2p_z轨道重叠形成σ成键和σ*反键轨道，一对电子占据成键轨道。由于H原子的1s轨道和F的2p_x和2p_y轨道对称性不匹配，无法有效重叠，所以F的2p_x和2p_y轨道是π非键轨道。在电子组态表示方法上(表4)，常用n或non表示非键，例如1π^{non}，π_xⁿ。亦有书籍直接用原来的原子轨道符号2s，2p_x等表示非键轨道^[9,11]。

表4 HF电子组态的常见表示方法

实例	HF的电子组态	参考文献
1	(1σ ^{non}) ² (2σ ^{non}) ² (3σ) ² (1π ^{non}) ⁴	[5]
2	(σ _{2s}) ² (σ) ² (1π _{2p}) ⁴ (价电子组态)	[6]
3	(2s) ² (σ) ² (2p _x) ² (2p _y) ² (价电子组态)	[9]
4	K(2s) ² (2p _x) ² (2p _y) ² (σ) ²	[11]
5	2s ² σ ₂ ² π _x ² π _y ² (价电子组态)	[10]
6	(1σ) ² (2σ) ² (3σ) ² (1π) ² (2π) ²	[8]

4 竞赛试题中分子轨道相关考题的解析

例1 画出单线态氧分子¹O₂能量最低的分子轨道(MO)图，并计算键级。(该状态下没有未配对的电子)

解析：此题来源为第52届IChO (International Chemistry Olympiad)比赛第7题。考察单线态氧的分子轨道能级图的画法，是基态O₂的分子轨道知识的延伸。题目已经告知单线态氧气是氧气的一种激发态，结合题干提示可知，π_{2p}轨道上的两个电子应该自旋相反填充在π_{2p_y}或π_{2p_z}轨道中。单线态氧气有¹Δ和¹Σ两种排布方式，见图2。本题给出条件“在该状态下没有未配对的电子！”显然对应的是¹Δ，¹O₂键级仍为2。答题时需注意所给条件，电子在原来的简并轨道重新排布，键级不变。另外，有意思的是，单线态氧气¹Δ比¹Σ能量低，说明若自旋反平行分占不同轨道能量会提升。

例2 利用分子轨道理论写出单线态O₂和三线态O₂的电子排布；写出O₂⁻激发态的电子排布；比较单线态与三线态O₂的能量高低。

解析：此题来源为第34届中国化学奥林匹克竞赛(决赛)试题-1第3题第1小问。考察了O₂的单线态

和三线态分子轨道能级图,与例1中的第52届IChO赛题有异曲同工之处。本题的已知条件设置较少,对学生的基础知识要求更高。单线态氧气对应 $^1\Delta$ 和 $^1\Sigma$ 而三线态氧气对应 $^3\Sigma$,可据此画出电子排布(图2)。值得一提的是,参考答案^[19]中并未给出 $^1\Sigma$ 的画法,但理论上这种画法也是合理的。由于三线态氧气符合洪特规则,单线态氧气不符合洪特规则,因此单线态氧气比三线态氧气的能量高。

而对于 O_2^- ,由于没有限定 O_2^- 激发态的具体条件,因此, O_2^- 的 π_{2p} 轨道上处于三个不同状态的电子激发到 σ_{2p}^* 轨道上均符合题意(图5)。

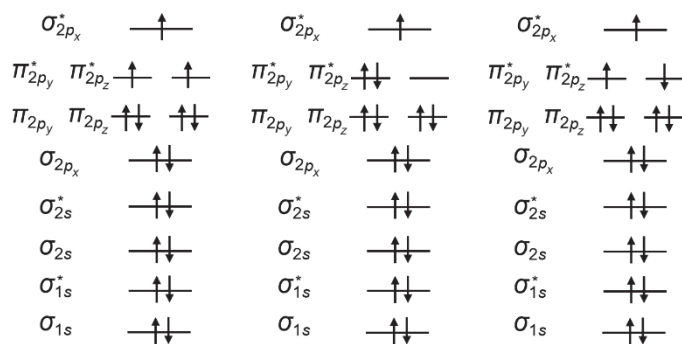


图5 O_2^- 激发态的分子轨道能级图

5 结语

分子轨道理论在结构化学中具有重要地位。在学习过程中,学生应明确分子轨道理论的发展历程,把握理论的核心观点,在应用理论解决实际问题过程中深化对理论的理解。竞赛试题中,分子轨道的考察重点在于对同核双原子分子电子排布规则、轨道组合规则的掌握,规避可能存在争议的考点,侧重对学生能力的评价,从而体现了竞赛考试的严谨性和对创新人才选拔的导向。

参 考 文 献

- [1] 沈玉龙, 杨笑春, 刘立华. 化学通报, **2019**, No. 4, 379.
- [2] Werner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 573.
- [3] 沈玉龙, 杨笑春, 舒世立, 刘立华. 化学通报, **2018**, No. 7, 667.
- [4] Robert, S. M. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 375.
- [5] 张祖德. 无机化学. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 219.
- [6] 华彤文, 王颖霞, 卞江, 陈景祖. 普通化学原理. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2013: 301–302.
- [7] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2020: 88–89.
- [8] 宋天佑, 程鹏, 徐佳宁, 张丽荣. 无机化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 215–216.
- [9] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 84–85.
- [10] 麦松威, 周公度, 王颖霞, 张羽伸. 高等无机结构化学. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2021: 70–72.
- [11] 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010: 158–160.
- [12] Catherine, E. H.; Alan, G. S. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson: New York, NY, USA, 2018; p. 40.
- [13] Gaty, L. M.; Paul, J. F.; Donald, A. T. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson: New York, NY, USA, 2018; p. 117.
- [14] Duward, S.; Mark, W.; Tina, O.; Jonathan, R.; Fraser A. *Inorganic Chemistry*, 6th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, NY, USA, 2014; p. 44.
- [15] Bichelaupt, F. M.; Nagle, J. K.; Klemm, W. L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 2437.
- [16] Ryan, J. M.; Jarred, J. B.; Mark, N. V. W.; Brandon, J. B.; Douglas, A. V. G.; Roger, L. D. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1094.
- [17] Calculated Data navigation (nist.gov). [2022-09-14]. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [18] Myles, J. D.; Jeffrey, D. S.; Anthony, M. M.; Curtis, E. M.; Arnold, L. R.; Michael, L. M.; Joshua, S. F. *Science* **2019**, 363, 1203.
- [19] 浙江省化学会. 决胜化学奥林匹克. 北京: 化学工业出版社, 2021: 70.