

于核间距  $R$ ，从它们的定义 [方程 (6.1)] 可料想到  $|\beta|$  值近似地正比于重叠积分  $S$

$$S = \int \chi_A(1)\chi_B(1)dv_1 \quad (6.2)$$

(由于  $h_c$  的形式, 积分  $\beta$  和积分  $S$  通常符号相反.) 这意味着只有当重叠积分不为零时, 对结合能够引起贡献; 如果  $S$  大, 则分裂的  $2|\beta|$  也大, 如果  $S$  小, 则  $2|\beta|$  也小. 对于第二周期的双原子, 除了极小的  $R$  值 ( $R \ll R_c$ ) 外, 其内壳层  $1s$  轨道具有大的有效  $z$  值及小的重叠, 可以预期, 仅有很小的分裂 (它们是弱成键和弱反键的). 因此, 主要的相互作用项来自于较强重叠的价轨道  $2s$  和  $2p$ .

### 6.1.2 分子轨道的命名

利用命名法标记由两个原子轨道 (AO's) 所形成的分子轨道 (MO's) 是简便的, 此法指明: (1) MO 是由哪个 AO's 得到的; (2) 包含核轴 (取  $z$  轴) 的节面数目; (3) MO 是成键的还是反键的. 包含分子轴的节面数用量子数  $\lambda$  标出, 这里的  $\lambda$  类似于氢原子的量子数  $l$ , 正如在氢原子中角节面数等于量子数  $l$  一样, 而在分子中包含分子轴的节面数等于量子数  $\lambda$ . 而且, 作为原子, 节面性质和角动量有关系. 因为分子轴选为  $z$  轴, 所以, 我们考虑角动量的  $z$  轴分量  $M_z$ ; 对于双原子分子, 即有  $M_z = m\hbar$ , 这里  $\lambda = |m|$ .

AO 名称和相应的 MO 名称在表 6.1 中给出. 如表所示, 希腊字母  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  分别对应于  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ . 反键轨道用星号标出; 成键轨道不标星号. 按照这些规则, 我们得到图 6.3 的结果, 图中应用实轨道  $p_x, p_y$  代替方程 (3.47) 的复轨道. 由一对  $(2p_{xA}, 2p_{yB})$  形成的  $2p_x$  轨道与由一对  $(2p_{yA}, 2p_{yB})$  形成的  $2p_x$  轨道仅在关于  $z$  轴的节面取向有差别. 这一点对于两个  $2p^*$  轨道也是正确的. 而且, 在一个双原子分子中,  $2p_x$  和  $2p_x^*$  都是二重简并的.

表 6.1

原 子		双 原 子 分 子			
$l$	名 称	节 面	$m$	$\lambda$	名 称
0	$s$	0	0	0	$\sigma$
1	$p$	1	$\pm 1$	1	$\pi$
2	$d$	2	$\pm 2$	2	$\delta$

除了  $2p_z$  外, 所有的原子轨道, (+) 的组合产生成键轨道  $\phi_b$ , (-) 的组合产生反键轨道  $\phi_a$ , 因为  $s$  是正的,  $p$  是负的, 然而, 对于  $2p_z$  轨道来说, 在两个原子上应用右手坐标系却导致出相反的结果, 正如图 6.3 所表明的; 即  $s$  是负的,  $p$  是正的, 以及  $\phi_b \sim (2p_{zA} - 2p_{zB})$ ,  $\phi_a \sim (2p_{zA} + 2p_{zB})$ .

### 6.1.3 简单分子轨道的相对能级

由  $n = 1, 2$  原子轨道构成的 MO's 的相对能量示于图 6.4. 图的右边表示当  $R \rightarrow \infty$  的极限情况下, 孤立原子的  $1s, 2s$  和  $2p$  轨道之间相对应的能级差. 图的左边表示预期处于平衡核间距  $R_e$  附近各轨道的能级分裂. 当然, 精确的分裂值变化相当大; 它依赖于特定的原子及原子间距, 对于每个体系需要一个定量的计算. 然而, 在接近  $R_e$  的距离时, 图 6.4 所示通常是正确的, 因为  $|\beta|$  值和  $1s, 2s$  及  $2p$  之间的原子能级差相比太小, 以致于不能引起能级的任何倒换. 在极短的核间距下, 相互作用能量常常是很大的, 甚至于产生交叉 (见图 6.5).

能级作为核间距的函数, 其定性特征可概括于相关图中, 对于某个同核双原子分子的最低  $s$  和  $p$  原子轨道来说, 一个简单的例子示于图 6.5. 图 6.5 表明了图 6.4 的基础上延伸到  $R = 0$  的极限情况 (联合原子的极限); 也就是在  $0 \leq R < \infty$  的整个范围内, 给出了各种轨道的相对能量, 包括对应  $R \sim R_e$  —— 平衡分子核间分离的中间区域. 构成相关图的基本要素是轨道的  $\lambda$  或  $m$  的特性; 也就是说, 对于给定  $\lambda$  的 MO's 与相同  $|m|$  的 AO's 相关

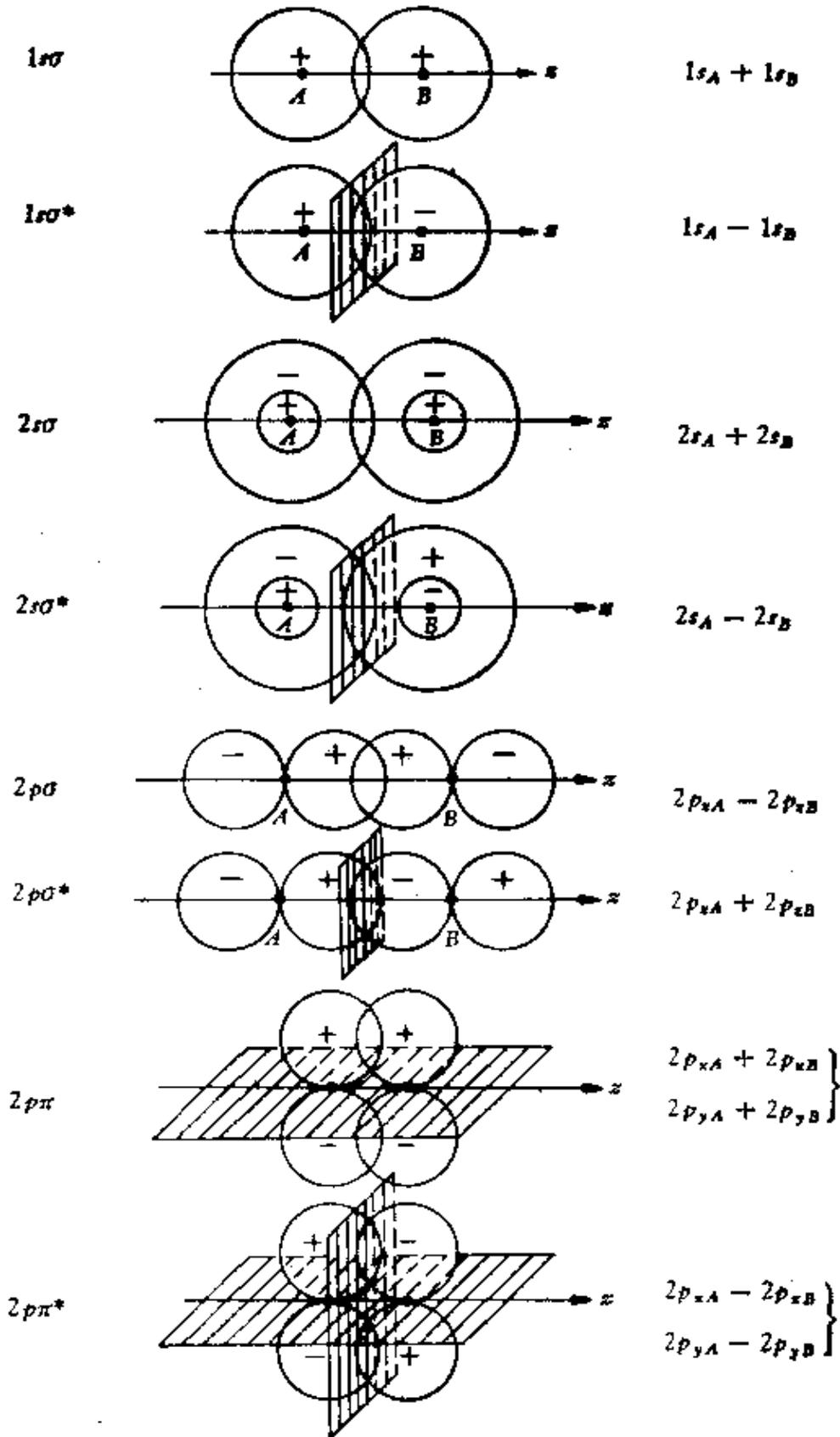


图 6.3 由各对 AO's 形成同核双原子分子的 MO's, 节面用斜线表示。

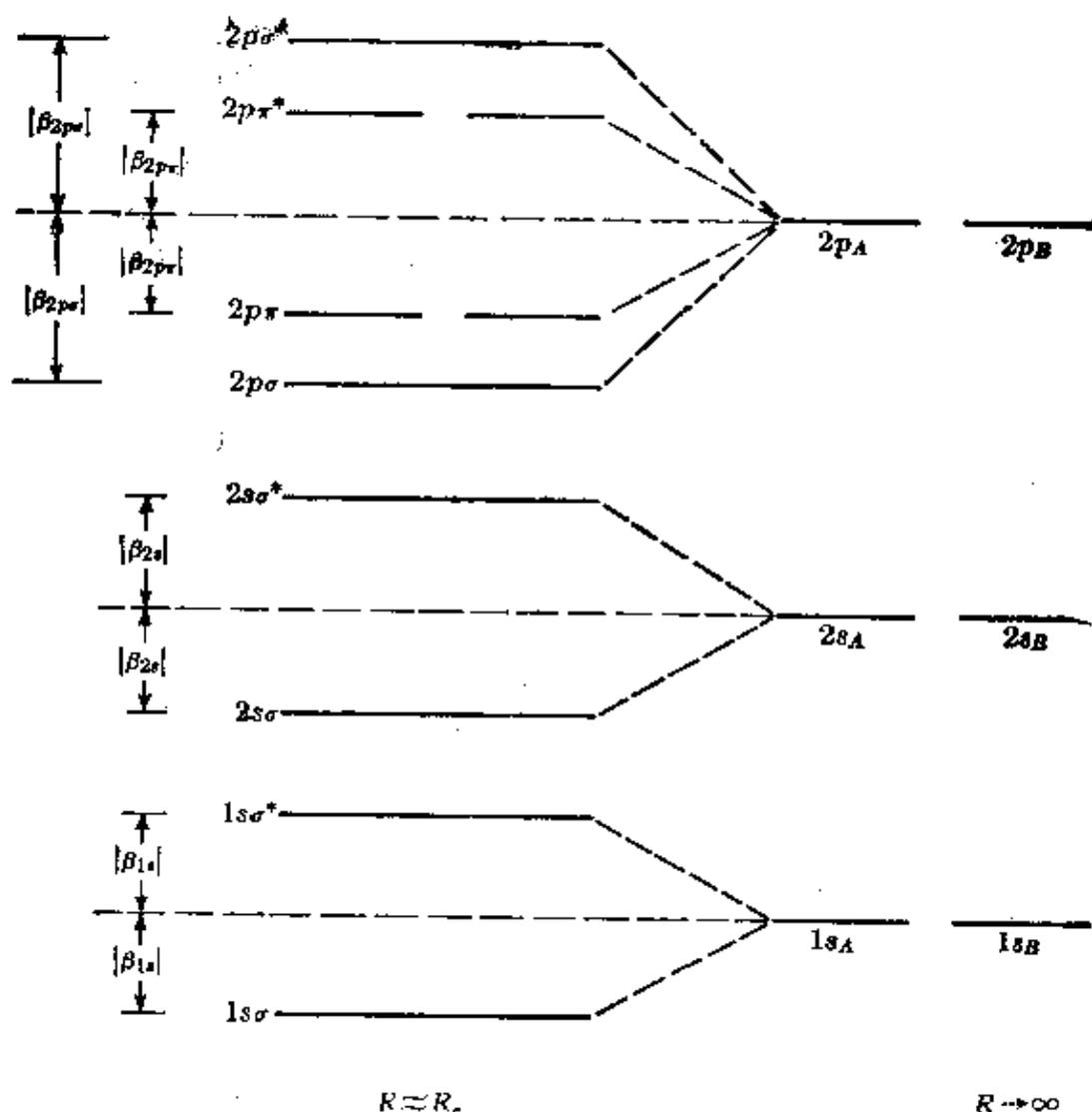


图 6.4 第一、二周期同核双原子 MO's 的分裂

连 (例如,  $\lambda = 0$  与  $m = 0$ ; 即  $s$  或  $p_z$ )。另一个要素涉及到 MO 关于通过核间轴中点且垂直于轴的平面反映的对称性; 在联合原子情况下, 相应的平面垂直且通过原子核。在平面的反映下, 轨道要么是对称的 (符号不变), 要么是反对称的 (符号改变)。由图 6.3 清楚地知道,  $(1s_A + 1s_B)$ 、 $(2s_A + 2s_B)$ 、 $(2p_{zA} - 2p_{zB})$ 、 $(2p_{xA} + 2p_{xB})$  和  $(2p_{yA} + 2p_{yB})$  都是对称的,  $(1s_A - 1s_B)$ 、 $(2s_A - 2s_B)$ 、 $(2p_{zA} + 2p_{zB})$ 、 $(2p_{xA} - 2p_{xB})$  和  $(2p_{yA} - 2p_{yB})$  都是反对称的。从  $R \rightarrow \infty$  极限到  $R = 0$  极限的过程中, 各轨道保持它们的对称性。这就是为什么成键轨道  $(1s_A + 1s_B)$  进入  $1s$ , 而

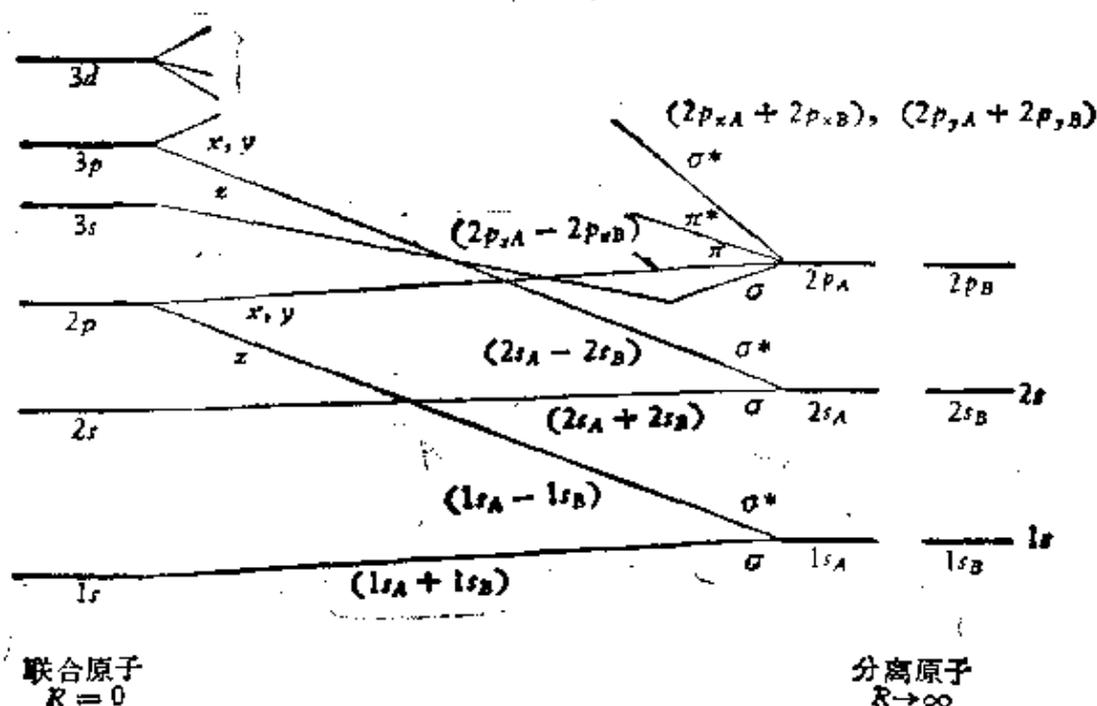


图 6.5 同核双原子分子的联合原子、分离原子的相关图

反键轨道  $(1s_A - 1s_B)$  进入  $2p_x$  的理由。从图中可以知道,在各种情况下,相关存在于各类能量最低的轨道之间,此时该类型轨道再不和其他轨道相关。在图 6.5 中,各种标度将作为图解(即分离原子能级和联合原子能级的能量差在各种体系中是变化的),以及由此图可以得到很多重要的结论,这里所涉及的是相对能量,而不是绝对能量。具有直接关系的一点是:对于成键轨道,分离原子和联合原子的轨道主量子数通常是相同的(见下面);而对于反键轨道,分离原子轨道与较高主量子数的联合原子轨道相关。

注意:图 6.4 和 6.5 所指出的情况是重要的,这就是当  $R < \infty$  时,由  $2p_{xA}$ 、 $2p_{xB}$  所形成的  $2p\sigma$  轨道与由  $2p_{xA}$ 、 $2p_{xB}$  及  $2p_{yA}$ 、 $2p_{yB}$  所组成的  $2p\pi$  轨道不是简并的;也就是说,以  $x$  轴作为分子轴时,积分  $\beta_{2p\sigma}$  不同于积分  $\beta_{2p\pi}$ 。对于大多数分子的平衡核间距,  $2p_x$  轨道的重叠比  $2p_x$  及  $2p_y$  轨道的重叠要大,因此,我们预期在图 6.4 中所表示的能级顺序;即一对  $(2p_{xA}, 2p_{xB})$  之间的重叠比一对  $(2p_{yA}, 2p_{yB})$  之间的重叠要大,这说明一个事实,即  $2p\sigma$  和  $2p\sigma^*$  能级之间的分裂比  $2p\pi$  和  $2p\pi^*$  能级之间的分裂

要大。然而，如我们下面将要讨论的（见 6.1.6 节和 6.1.7 节），而这里被我们忽略的另一种相互作用能够畸变上述的简化图式。这种畸变的产生从相关图（图 6.5）上看是明显的，从图上可以看出， $2p\sigma$  和  $2p\pi$  的能级必须相交叉，这是因为  $2p\sigma$  与  $3s$  相关，而  $2p\pi$  与  $2p$  相关。当然，发生相交叉处的距离  $R$ （即其值相关于  $R_c$ ），随分子的不同而改变。

#### 6.1.4 同核双原子分子的构造原理

现在，对于双原子分子，我们有了构造和分类其 MO's 的方法，下一步是遵循泡利原理（见 4.2 节）的限制，在轨道上安排分子的所有电子。通过成键轨道电子数减去反键轨道电子数的计算，我们能够确定基态构型纯成键电子数，这一点前面曾做过。定义作为一个共价键，其中有两个电子占据成键轨道，用 2 除以纯成键电子数，我们即得到共价键的键序。在表 6.2 中给出了一直到  $\text{Ne}_2$  的同核双原子分子的基态构型、键序和依赖于  $\beta$  值的近似离解能；表中还包括稳定分子的  $R_e$  和  $D_e$  的实验值。

从表 6.2 给出的结果，能够得到关于同核双原子分子行为的某些定性结论。最明显的结果是，三个不成键的体系（ $\text{He}_2$ ， $\text{Be}_2$ ， $\text{Ne}_2$ ）在实验上已经知道，它们的基态电子状态是不形成稳定的分子的，尽管它们之间存在弱的范德瓦耳斯引力。在  $\text{He}_2$  的激发态中，已观察到成键，对此 MO 理论亦提供了一个简单的解释，这点在第五章已经说明。如果我们取激发构型为  $(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)(2s\sigma)$ ，则键序为 1 个单位，能量近似地为  $-(\beta_{1s} + \beta_{2s})$ ，相当于离解成一个基态的  $\text{He}(1s^2)$  原子和一个激发态的  $\text{He}(1s2s)$  原子（见图 6.6）。比较  $\text{H}_2^+$  和  $\text{He}_2^+$ ，两者均有包含于  $1s$  轨道的“半个键”，可以看到它们的离解能是非常小的，近似地为  $\text{H}_2$  的一半。一般情况下，对于第一、二周期<sup>①</sup> 的双原子分子，可预言其键能按照三键 > 双

① 原书为第一周期。——校者注

键 > 单键的顺序变化。在比较一系列的  $B_2$ 、 $C_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $F_2$  时，我们看到这个结论确实是正确的。再根据键的计算做相似的比较，发现  $D_e(N_2) > D_e(N_2^+)$ ，这是因为在形成离子时，失去了一个成键电子，而发现  $D_e(O_2) < D_e(O_2^+)$ ，这是因为形成离子时，失去的是一个反键电子。

上面所给出的相应论述，也适用于价壳层的主量子数  $n = 3$

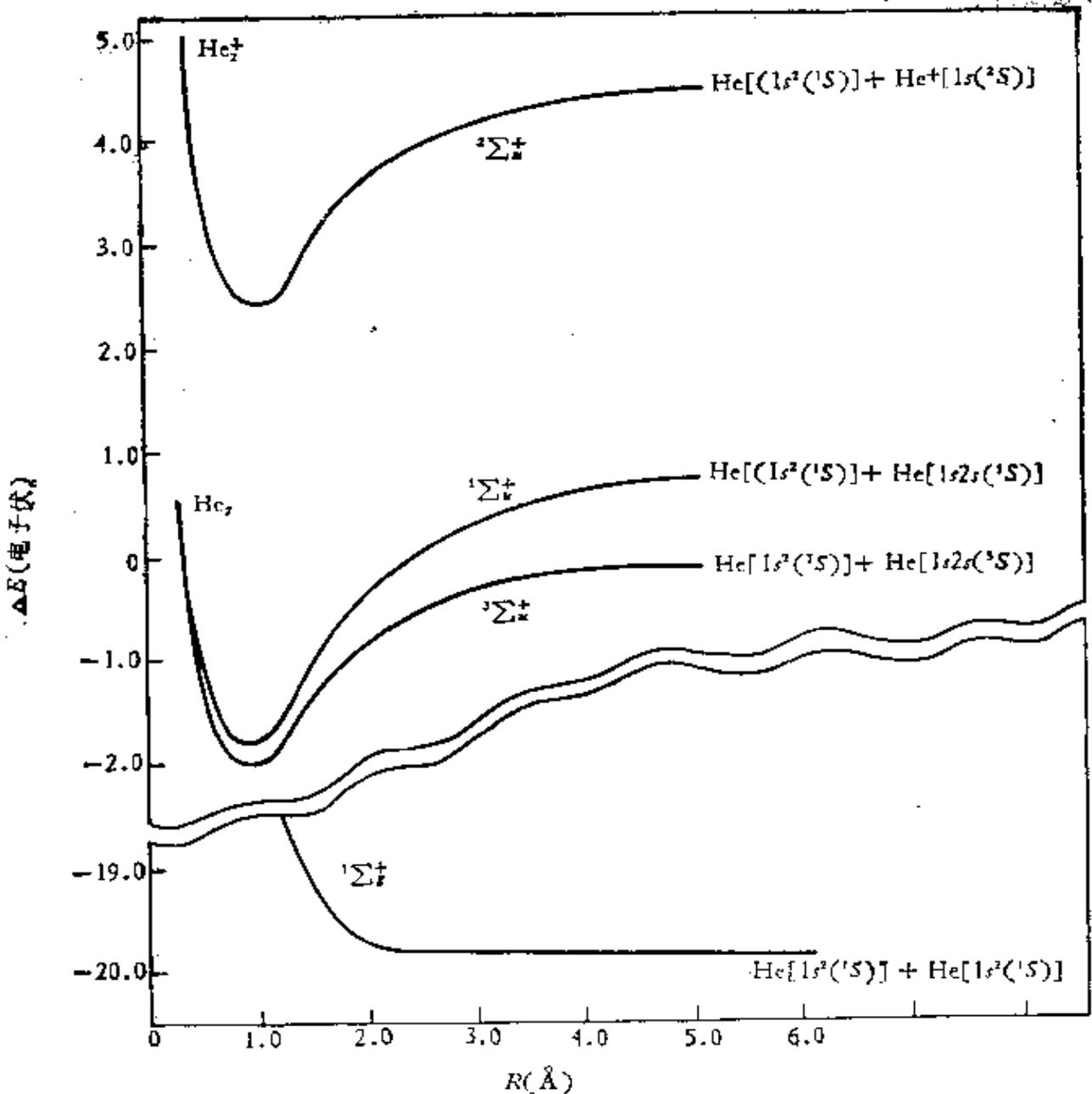


图 6.6  $He_2$  的三种状态和  $He^+$  的基态的势能曲线

表 6.2 同核双原子分子和离子

分子	电子数	简单 MO 基态构型②	键序	简单 MO 对 $D_{\infty h}$ ① 的近似	$R_e$ (Å)	$D_0$ (Å)
$H_2^+$	1	$(1s\sigma)$	$\frac{1}{2}$	$-1\beta_{1s}$	1.060	2.793
$H_2$	2	$(1s\sigma)^2$	1	$-2\beta_{1s}$	0.7412	4.7476
$He_2^+$	3	$(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)$	$\frac{1}{2}$	$-1\beta_{1s}$	1.080	2.5
$He_2$	4	$(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2$	0	0	...	...
$Li_2$	6	$[He_2](2s\sigma)$	1	$-2\beta_{2s}$	2.673	1.14
$Be_2$	8	$[He_2](2s\sigma)^2(2s\sigma^*)^2$	0	0	...	...
$B_2$	10	$[Be_2](2p\pi)^2$	1	<del><math>-2\beta_{2p}</math></del>	...	...
$C_2$	12	$[Be_2](2p\pi)^2$	1	$-2\beta_{2p}$	1.589	$\sim 3.0$
$N_2^+$	13	$[Be_2](2p\pi)^2(2p\pi^*)$	2	<del><math>-2\beta_{2p}</math></del>	1.242	6.36
$N_2$	14	$[Be_2](2p\pi)^4$	2	$-4\beta_{2p}$	...	...
$O_2^+$	15	$[Be_2](2p\pi)^3(2p\pi^*)$	$2\frac{1}{2}$	<del><math>-2\beta_{2p}</math></del>	1.116	8.86
$O_2$	16	$[Be_2](2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$	$2\frac{1}{2}$	$\beta_{2p\sigma} - 4\beta_{2p\pi}$	1.094	9.902
$F_2$	18	$[Be_2](2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^4$	3	$-2\beta_{2p\sigma} - 4\beta_{2p\pi}$	1.1227	6.77
$Ne_2$	20	$[Be_2](2p\sigma)^2(2p\pi)^4(2p\pi^*)^4(2p\sigma^*)^2$	$2\frac{1}{2}$	$-2\beta_{2p\sigma} - 3\beta_{2p\pi}$	1.2074	5.213
			1	$-2\beta_{2p\sigma} - 2\beta_{2p\pi}$	1.435	1.34
			0	$-2\beta_{2p\sigma}$	...	...

① 在某些场合,通过简单 MO 理论预期的构型有差错;由光谱结果提供,对于第二周期中除了  $O_2$  和  $O_2^+$  以外的所有双原子分子,轨道  $2p\pi_x$  的能级低于轨道  $2p\sigma$  的能级(见图 6.11). 在表中我们列出两种简单 MO 结果,画叉的是错误的,在下面的认为是正确的构型(参见 6.1.7 节).

② 仅有外壳层和亚壳层被列出,方括号对应一个充满的核.

的第三周期的双原子分子  $\text{Na}_2$ 、 $\text{Mg}_2$ 、 $\cdots$ 、 $\text{Ar}_2$  (习题 6.1)。

必须强调, 这些结论是定性的;  $D_e$  的精确值从简单的 MO 分析不能够定量地预言, 尽管对于每个键型的所有  $\beta$  值被处理为经验地, 在同核双原子分子中, 化学键的严格讨论必须按照更一般的组合原子轨道形成分子轨道的自洽场方法展开 (6.1.7 节)。何况对于键数和离解能之间的简单关系的某些例外也会发生, 这一点对于  $\text{Li}_2$  和  $\text{Li}_2^+$  是最明显的。上面两种类型的差异在于, 在  $2s\sigma$  轨道上,  $\text{Li}_2^+$  有一个成键电子, 而  $\text{Li}_2$  有两个成键电子。因此, 预期  $D_e(\text{Li}_2)$  比  $D_e(\text{Li}_2^+)$  要大。然而, 由上面类型的详尽计算以及相应的一对  $\text{Na}_2$ 、 $\text{Na}_2^+$  和一对  $\text{K}_2$ 、 $\text{K}_2^+$  的实验资料表明, 虽然  $\text{Li}_2^+$  的平衡键长较长, 但具有较大的离解能。根据上面所提供的可做一种解释是: 在这些体系中, 因为核间距很大, 所以影响到  $\beta$  值很小 [比较表 6.2 中的  $\beta(\text{Li}_2)$  和  $\beta(\text{H}_2)$ ], 在  $\text{Li}_2$  中, 两个成键电子之间排斥的不稳定因素超过了从  $\text{Li}_2$  过渡到  $\text{Li}_2^+$  时  $\beta$  和  $2\beta$  之间的差。在  $R \sim 2.5a_0$  的距离下考察  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2^+$ , 此时,  $\beta$  值比在  $R_e$  时的  $\beta$  值在绝对值上要小很多, 这表明在该核间距下,  $\text{H}_2^+$  的结合能比  $\text{H}_2$  的结合能要大。

### 6.1.5 VB 处理

VB 法对于同核双原子分子的应用, 是基于此法对于  $\text{H}_2$  处理所给出形式的直接推广。每个键都可以单独处理, 并且可写出它的电子对函数。原子轨道可区分为或属于双占据轨道, 对成键无贡献; 或属于单占据的, 对成键有贡献。取  $\text{N}_2$  作为例子, 对于每个原子来说, 我们必须考虑三个单占据的  $2p$  轨道, 而  $1s$  和  $2s$  轨道都是双占据的。应用如在 MO 理论中所用的同样的重叠讨论, 我们预料价键在  $(2p_{xA}, 2p_{xB})$ 、 $(2p_{yA}, 2p_{yB})$  和  $(2p_{zA}, 2p_{zB})$  之间形成, 对于  $\text{N}_2$  键, 所得出的波函数为

$$\begin{aligned} & [2p_{xA}(1)2p_{xB}(2) + 2p_{xA}(2)2p_{xB}(1)] \\ & \times [2p_{yA}(3)2p_{yB}(4) + 2p_{yA}(4)2p_{yB}(3)] \\ & \times [2p_{zA}(5)2p_{zB}(6) + 2p_{zA}(6)2p_{zB}(5)] \end{aligned}$$

要给出一个满足于泡利原理的完备描述,就需要求完全波函数(包括双占据轨道和自旋)的反对称化。在  $N_2$  中存在三重键这一点上,VB 法的结果与 MO 法的结论相一致。对于其他同核双原子分子相应的 VB 函数也能够写出(习题 6.2)。

状态,据简单 MO 基态构型,均已确切指明。例如,分子  $H_2$ 、 $He_2$ 、 $Li_2$ 、 $Be_2$ 、 $B_2$ 、 $N_2$ 、 $F_2$  和  $Ne_2$ , 在每个被占据轨道上都有两个电子,因为泡利原理要求这些电子的自旋是配对的,所以根据简单 MO 理论完全可预期这些分子具有单重态。分子离子  $H_2^+$ 、 $He_2^+$  和  $O_2^+$  有一个单占据轨道,它们是二重态。然而,按照简单 MO 理论,在  $C_2$  和  $O_2$  的基态构型中,二重简并的能级( $C_2$  的  $2p\pi$  和  $O_2$  的  $2p\pi^*$ )被两个电子占据,假如两个电子占据同一轨道,则自旋将必须配对,自旋状态将是单一的;假如两个轨道的每一

摘自《原子与分子》, M. Karplus, R. N. Porter 著, 科学出版社

$$M = m_1 + m_2 + \dots$$

$$\Lambda = |M|$$

其中  $m_1, m_2, \dots$  是占据分子轨道的  $z$  分量量子数。对于  $\Lambda$  值，采用希腊字母作为轨道的名称，即

$$\begin{array}{ccccccc} \Lambda = & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots & \\ & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow & & \\ & \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \dots & \end{array}$$

并且，字母通常还包括下标  $g$  或  $u$ ，以指明总波函数关于通过原点反演的对称性，此原点选取为分子的对称中心（即中心点）。所谓反演，意思是指一点  $P$ （见图 6.7），用它的反方向的点  $\bar{P}$  来代

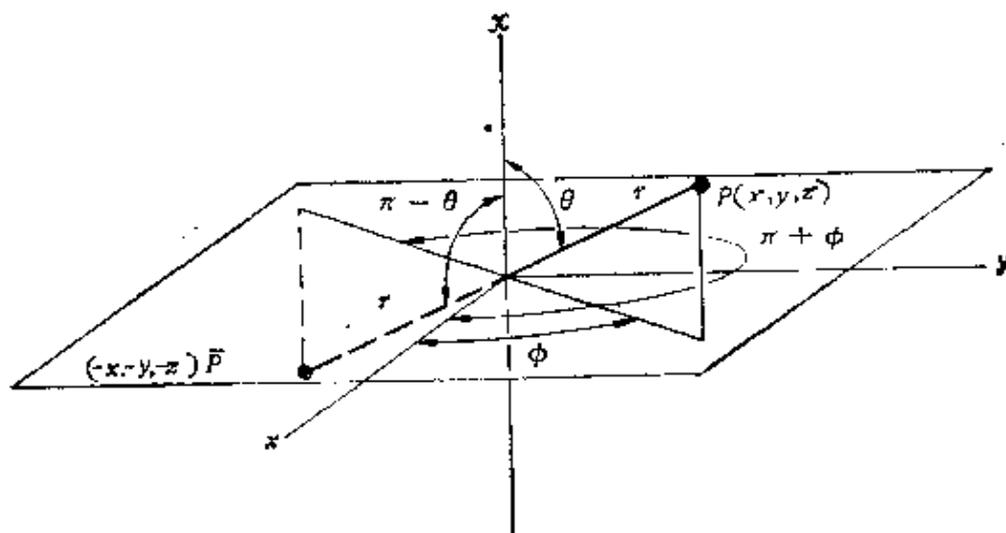


图 6.7 在笛卡尔和极坐标下的反演操作。  
点  $\bar{P}$  是通过点  $P$  的反演而得到的。

替；也就是说，如果  $P$  点的坐标为  $x, y, z$ ，则  $\bar{P}$  点的坐标为  $-x, -y, -z$ 。从图 6.7 我们看到，在极坐标下，波函数  $\chi(r, \theta, \phi)$  的反演是由  $\chi(r, \pi - \theta, \pi + \phi)$  代替。在反演操作下，每个 MO 或者改变符号，或者不改变符号；如果 MO 改变符号，则给出  $u$ （反对称）下标，如果 MO 不改变符号，则给出  $g$ （对称）下标。MO 的  $u$  和  $g$  的对称性在图 6.8 中表明。所有的  $\sigma$  成键轨道为  $g$  型，而所有的  $\sigma$  反键轨道为  $u$  型，但是， $\pi$  轨道的情况则相反，即  $\pi$  成

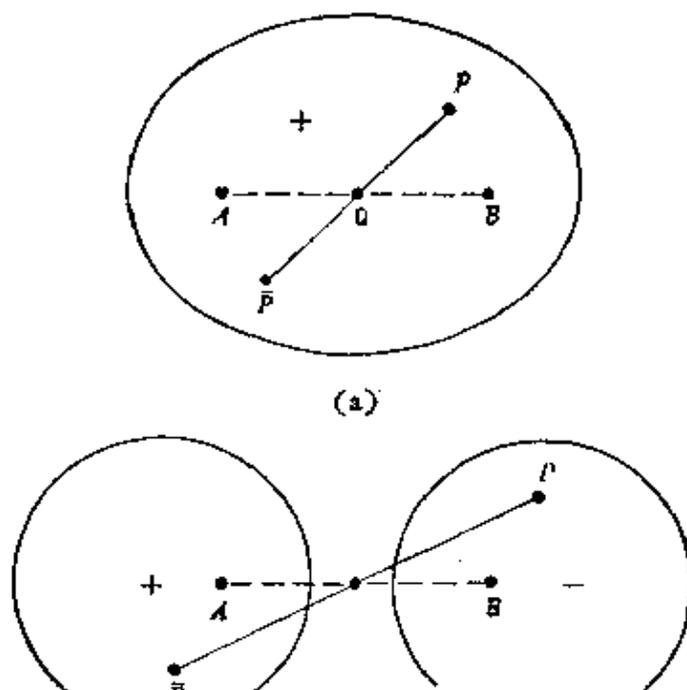


图 6.8 (a) 一个双原子的  $\sigma_g$  轨道 (成键的) 和 (b) 一个双原子的  $\sigma_u$  轨道 (反键的) 的示意图。图中表明在不同的空间范围函数的等值面及相对符号。径向节面未表示出。

键轨道为  $u$  型, 而  $\pi$  反键轨道为  $g$  型, 由图 6.9 中则看得明显。如果在  $g$  对称性的轨道上存在任意数目的电子, 而在  $u$  对称性轨道上电子数为偶数时, 则整体波函数为  $g$  型 (即如果以  $-x, -y, -z$  代替所有的  $x, y, z$ , 则整体波函数符号不变), 当在  $u$  对称性轨道中的电子数为奇数时, 则整体波函数是  $u$  型的 (通过  $-x, -y, -z$  代替所有的  $x, y, z$  时, 完全波函数改变符号)。

对于同核双原子分子, 我们考虑基态的  $O_2^+$  和某些状态的  $O_2$ , 以此作为确定谱项符号的示例。对于  $O_2^+$  的基态谱项符号仅要求研究  $(2p\pi)^2 (2p\pi^*)$ , 因为所有能量较低电子是处于封闭的壳层或亚壳层。成键的  $2p\pi$  轨道是双占据的, 因而电子自旋是配对的, 在反键轨道上未配对的电子引起一个二重态, 因为由  $S = \frac{1}{2}$  得  $2S + 1 = 2$ 。按照图 6.9,  $2p\pi$  轨道是反对称 ( $u$ ),  $2p\pi^*$  轨道是对称 ( $g$ ); 因为在反对称轨道上有偶数电子, 所以整体波函

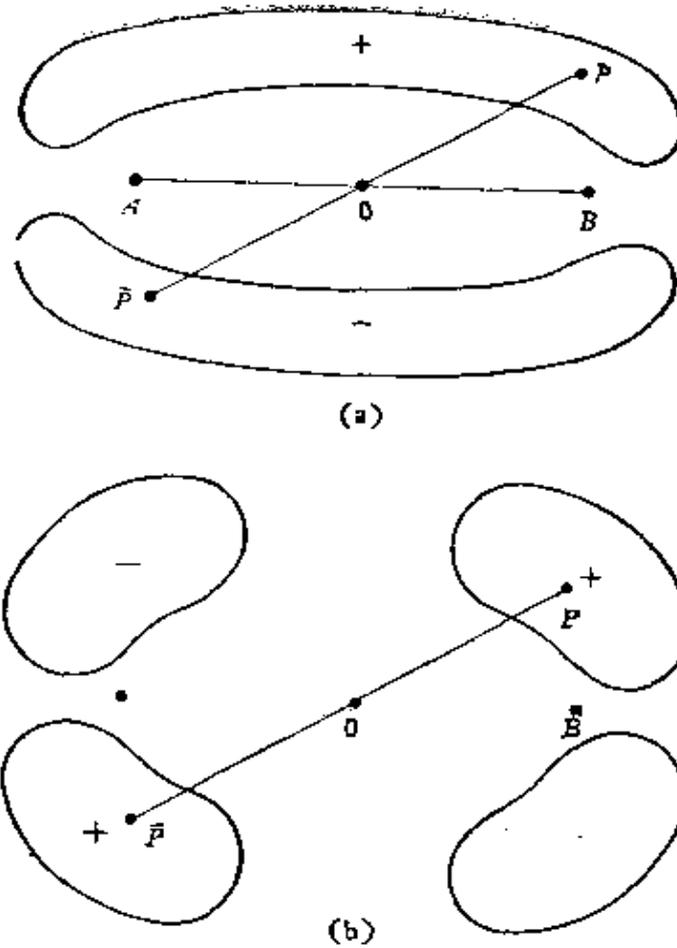


图 6.9 (a) 一个双原子的  $\pi$  轨道 (成键的) 和 (b) 一个双原子的  $\pi^*$  轨道 (反键的) 示意图。图中表明在不同的空间范围函数的等值表面及相对符号，径向节面未表示出。

数是对称的，仅仅  $\pi$  电子能够对关于  $z$  轴的角动量做出贡献。在全充满的  $2p\pi$  的能级上，两个电子具有  $m = -1$ ，另两个电子具有  $m = +1$ ，于是，由  $2p\pi$  电子所做的贡献为零。因此，未配对的  $2p\pi^*$  的电子决定分子的轨道电子角动量；即  $\Lambda = |m| = 1$ 。对于  $O_2^+$ ，得到的谱项符号为  ${}^2\Pi_g$ 。

$O_2$  的最低电子构型为  $(2p\pi)^4(2p\pi^*)^2$ 。依照洪特规则，在基态情况下，增加的电子 (对于  $O_2^+$  而言) 进入两个简并轨道  $2p\pi^*$  中的另一个，以其自旋反平行于第一个电子。因而， $s = 1$  及状态是三重的。因为在  $\pi$  型轨道中仍然有偶数电子，所以整体波函数的对称性为  $g$  型。由于一个  $2p\pi^*$  的电子有  $m = 1$  及另一个  $2p\pi^*$  的电子有  $m = -1$ ，所以量子数  $\Lambda = 0$ 。谱项符号为  ${}^3\Sigma_g$ 。然而，

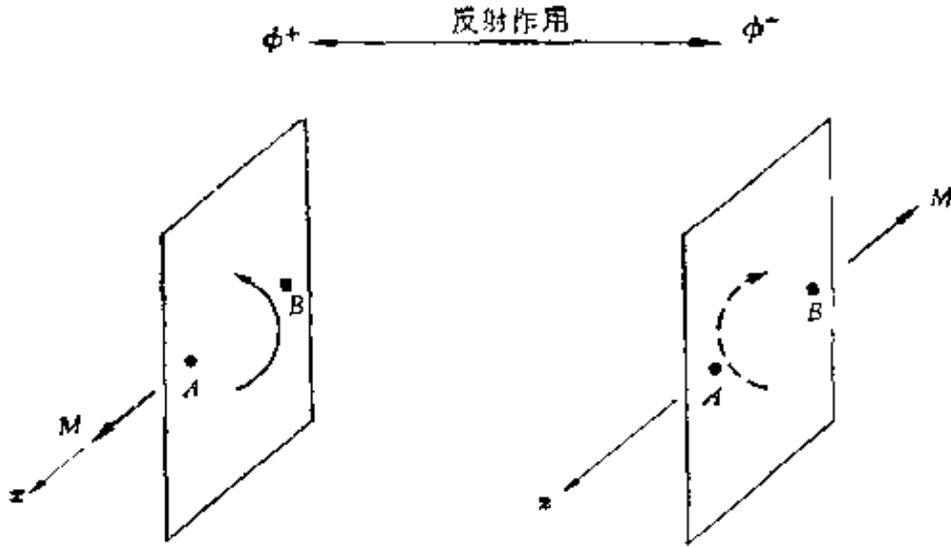


图 6.10 在一个通过线型分子核的平面反映作用下, 变换一个具有角动量量子数为  $m > 0(\phi^+)$  的轨道为它的简并的同类型具有  $m < 0(\phi^-)$  的轨道及反之亦然。

为了完全确定线性分子的  $\Sigma$  状态, 必须考虑另一个对称性质的存在, 即在通过核的平面 (例如, 象图 6.10 中表示的一个垂直平面) 反映作用下, 波函数或者变号 (-), 或者不变号 (+)。研究如此反映作用于每个轨道上的结果发现, 完全波函数要么是 (+) 的, 要么是 (-) 的。如果存在一个轨道, 而且有与该轨道 (例如  $\pi$ 、 $\delta$ 、 $\dots$ ) 联系的关于  $z$  轴的角动量不为零, 则当通过  $z$  轴的一个平面的反映作用下, 可变换该轨道为它的简并同类型轨道 (见图 6.10)。对于  $\sigma$  轨道, 反映作用的结果是轨道不变。当然, 基态  $O$  的三重态波函数, 关于交换任何一对电子的坐标必须呈反对称的; 此外, 因三重态的自旋部分是对称的 (参见 4.3 节), 所以, 波函数的空间部分必须是反对称的。因为在一个垂直平面的反映作用下, 交换了轨道  $(2p\pi^*)_{+1}$  和  $(2p\pi^*)_{-1}$ , 这里的下标指明量子数  $m$ , 占据上述轨道的两个电子作为符号的交换, 结果是相同的, 因而, 反对称化的完全波函数改变符号。于是, 对于  $O_2$  的完备的基态谱项符号为  ${}^3\Sigma_g^-$ 。这里指出, 需要考虑正、负对称性的是仅就  $\Sigma$  态而言, 因为状态  $A \neq 0$ , 波函数在通过核的平面反映作用改变  $M$  的

表 6.3 第一、二周期同核双原子分子的基态构型和谱项符号

分子	电子数	简单 MO 预示	观察	构型①②
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	$^2\Sigma_g^+$	$^2\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ )
H <sub>2</sub>	2	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	$^2\Sigma_u^+$	$^2\Sigma_u^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ )
Li <sub>2</sub>	6	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>
B <sub>2</sub>	10	<del><math>^1\Sigma_g^+</math></del>	$(^3\Sigma_g^-)^b$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>2</sup>
C <sub>2</sub>	12	<del><math>^1\Sigma_g^+</math></del>	$^1\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup>
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13	<del><math>^1\Sigma_g^+</math></del>	$^2\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2p $\sigma_g$ )
N <sub>2</sub>	14	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2p $\sigma_g$ ) <sup>2</sup>
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15	$^2\Pi_g$	$^2\Pi_g$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2p $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_g$ )
O <sub>2</sub>	16	$^3\Sigma_g^-$	$^3\Sigma_g^-$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2p $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_g$ ) <sup>2</sup>
F <sub>2</sub>	18	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Sigma_g^+$	(1s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (1s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2s $\sigma_u$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_u$ ) <sup>4</sup> (2p $\sigma_g$ ) <sup>2</sup> (2p $\pi_g$ ) <sup>4</sup>

① 这里所给出的构型是根据实验的结果及在某些方面不同简单 MO 所预示的 (参见正文和表 6.2)

② B<sub>2</sub> 的基态是不确定的, 因为也存在一个最低的五重态.

符号；即简并双态中的一个变换为另一个。

除了基态谱项  ${}^1\Sigma_g^-$  以外，构型  $(2p\pi^*)^2$  给出另外两种谱项。如果两个电子占据同一个简并轨道，则  $\Lambda$  的值为 2，状态为  ${}^1\Delta_g$ 。如果电子占据不同的简并轨道，并具有反对称的单自旋函数  $[\alpha \times (1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ ，则对于交换两个轨道间的电子空间波函数是对称的，谱项符号为  ${}^1\Sigma_g^+$ （参见 4.3 节）。

上面所给出的规则应用于同核双原子分子产生的谱项符号列于表 6.3。比较预期和观察到的各谱项符号，我们从中看到，简单

MO 看来对于大多数双原子类型（即  $H_2^+$ 、 $H_2$ 、 $He_2^+$ 、 $Li_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $O_2^+$ 、 $F_2$ ）是适当的，但并不全面（即对于  $B_2$ 、 $C_2$  和  $N_2^+$  所预期的谱项符号是错误的）。为了探讨这些不一致的原因，我们回顾一下同核双原子分子的相关图（图 6.5），其中由原子轨道所形成的成键分子轨道  $2p\sigma$  和  $2p\pi$  的相对能级附近存在不确定性；也就是说，虽然处于大的距离极限（ $R \rightarrow \infty$ ）时， $2p\sigma$  的能量比  $2p\pi$  的能量要低，但是预期它们的能量在较小的核间距处相交。谱项符号是以确定的分子构型为基础的，在所有情况下，我们假设  $2p\sigma$  比  $2p\pi$  更稳定（表 6.2）。如果倒换顺序，我们得到的构型列入表 6.3，此处轨道是用其  $g$  和  $u$  的对称性来区分的，而不是用其成键和反键的特征。由上述构型引出的谱项符号与在表 6.3 中所给出的观察值相一致。对于基态的  $N_2$ 、 $O_2^+$  和  $O_2$ ，两个  $2p\sigma$  和  $2p\pi$  轨道是全充满的，因此构型和谱项符号不依赖于能级顺序。激发态的实验资料表明，在  $N_2$  中， $2p\pi_u$  轨道比  $2p\sigma_g$  更稳定，而在  $O_2^+$  和  $O_2$  中则顺序相反。按照相关图，这种情况是合乎道理的，因为  $O_2^+$  和  $O_2$  的平衡核间距比  $N_2$  的大。

定量地了解确定能级顺序的因素，要求更深入研究 MO 理