

我们把原子通过共用电子对结合的化学键成为共价键 (covalent bond)。路易斯 (G.N.Lewis) 曾经提出原子共用电子对成键的概念, 也就是俗称的“八隅律”(高中阶段也只是停留于此)

然而, 我们知道很多现实情况都无法用八隅率解释, 包括: PCl_5 , SCl_6 分子。更重要的是, 八隅率从来没有本质上说明共价键的成因: 为什么带负电荷的两个分子不会排斥反而是互相配对?

随着近代的量子力学 (quantum mechanics) 的建立, 近代形成了两种现代共价键理论, 即是: 现代价键理论 (valence bond theory) 简称 VB (又叫作电子配对法) 以及分子轨道理论 (molecular orbital theory) 简称 MO。价键理论强调了电子对键和成键电子的离域, 有了明确的键的概念。也成功的给出了一些键的性质以及分子结构的直观图像。但是在解释 H_2^+ 氢分子离子的单电子键的存在以及氧分子等有顺磁性或者大 π 键的某些分子结构时感到困难。而分子轨道理论可以完美的进行解释, 这里我就主要阐述 MO 法的相关理论。

洪特 (Hund) 和密里肯 (R.S Mulliken) 等人提出了新的化学键理论, 即是分子轨道理论。这是人们利用量子力学处理氢分子离子而发展起来的。

(一) 氢分子离子的成键理论

氢分子离子 (H_2^+) 是由两个核以及一个电子组成的最简单分子, 虽然不稳定, 但是确实存在。

如何从理论上说明氢分子离子的形成呢? 分子轨道理论把氢分子离子作为一个整体处理, 认为电子是在两个氢核 a 和 b 组成的势场当中运动。电子运动的轨道既不局限在氢核 a 的周围, 也不会局限于氢核 b 的周围, 而是遍及氢核 a 和 b。这种遍及分子所有核的周围的电子轨道, 成为“分子轨道”。

如何形成这样的分子轨道呢? 我们必须通过波函数来描述原子当中的运动状态, 而波函数是薛定谔方程的解。因为得到精确的薛定谔方程的解很困难, 因此我们才取了近似方法, 假设分子轨道是各个原子轨道的组成。仍然以氢分子离子为例: 当这个单电子出现了一个氢原子核 a 附近时候, 分子轨道 Ψ 很近似于一个原子轨道 Ψ_a 。同样, 这个电子出现在另外一个氢原子 b 附近时候, 分子轨道 Ψ 也很像原子轨道 Ψ_b 。不过这个只是两种极端情况, 合理的应该是两种极端情况的组合即是 Ψ_a 与 Ψ_b 的组合。分子轨道理论假定了分子轨道是所属原子轨道的线性组合 (linear combination of atomic orbital, 简称 LCAO), 即是相加相减而得。例如氢分子离子当中就有:

$$\Psi_I = \Psi_a + \Psi_b$$

$$\Psi_{II} = \Psi_a - \Psi_b$$

其中 Ψ_a 和 Ψ_b 分别是氢原子 a 以及氢原子 b 的 1s 原子轨道。它们的相加相减分别可以得到 Ψ_I 以及 Ψ_{II} 。相加可以看出处在相同相位的两个电子波组合时候波峰叠加, 这样可以使得波增强。如果两个波函数相减, 等于加上一个负的波函

数，因此相减可以看成是有相反相位的两个电子波组合时的波峰叠加，这样似的波消弱或者抵消。故在 Ψ_I 当中，波函数数值和电子出现的几率密度在两个核当中明显增大，相应的能量比氢原子 1s 轨道能量低，进入这个轨道的电子将促进这个两个原子的结合因此成为“成键轨道”（bonding orbital），用 $\delta 1s$ 表示。 Ψ_{II} 当中的波函数值在两核中间为零，电子在两核出现的几率很小，甚至为 0，其电子能量高于氢原子的 1s 轨道，进入这个轨道的电子将促使这个两个原子分离，所以称为反键轨道（antibonding orbital）用 $\delta 1s^*$ 表示。 Ψ_I 以及 Ψ_{II} 原子轨道能量之差基本相同，符号相反。如果两个原子轨道的能量不一样高，则它们所组成的分子轨道中，能量低的成键轨道比原来能量低的原子轨道的能量还低；能量高的反键轨道比原来能量高的原子轨道能量还高。

（二）分子轨道理论要点

从氢分子离子的形成可以得出分子轨道理论是着眼于整个分子，把分子作为一个整体来考虑。分子当中的电子是在多个原子核以及电子的综合势场中运动。因此没有明确的“键”的概念。现在将分子轨道理论扼要的介绍如下：

1. 分子当中的电子在遍及整个分子范围内运动，每一个电子的运动状态都可以用一个分子波函数（或者称为分子轨道） Ψ 来描述。 $|\Psi|^2$ 表示了电子在空间各处出现的几率密度。

2. 分子轨道可以通过相应的原子轨道线性组合而成。有几个原子轨道相组合，就形成几个分子轨道。在组合产生的分子轨道中，能量地域原子轨道的称为成键轨道；高于原子轨道的称为反键轨道。

3. 原子轨道在组成分子轨道时候，必须满足下面三条原则才能有效的组成分子轨道。

（1）对称性匹配原子：两个原子轨道的对称性匹配时候她们才能够组成分子轨道。那么什么样子的原子轨道才是对称性匹配呢？可将两个原子轨道的角度分布图进行两种对称性操作，即旋转核反映操作，旋转势绕键轴（以 x 轴为键轴）旋转 180 度，反映是包含键轴的某一个平面（xy 或者 xz）进行反映，即是照镜子。若操作以后她们的空间位置，形状以及波瓣符号均没有发生改变称为旋转或者反应操作对称，若有改变称为反对称。s 和 p_x 原子轨道对于旋转以及反应两个操作均为对成； p_x 以及 p_z 原子轨道对于旋转以及反应两个操作均是反对成，所以她们都是属于对称性匹配，可以组成分子轨道，同理我们还可以得到 p_y 与 p_y ， p_z 与 p_z 原子轨道也是对称性匹配。

（2）能量近似原则：当参与组成分子轨道的原子轨道之间能量相差不是太大时候，不能有效的组成分子轨道。原子轨道之间的能量相差越小，组成的分子轨道成键能力越强，称为“能量近似原子”。

（3）最大重叠原子：原子轨道发生重叠时，在可能的范围内重叠程度越大，形成的成键轨道能量下降就越多，成键效果就越强。

4. 当形成了分子时，原来处于分子的各个原子轨道上的电子将按照泡利不相容原理，能量最低原理，洪特规则这三个原则进入分子轨道。这点和电子填充原子轨道规则完全相同。

泡利不相容原理指在原子中不能容纳运动状态完全相同的电子。又称泡利原子、不相容原理。1925 年由奥地利物理学家 W. 泡利提出。一个原子中不可能

有电子层、电子亚层、电子云伸展方向和自旋方向完全相同的两个电子。如氦原子的两个电子，都在第一层（K层），电子云形状是球形对称、只有一种完全相同伸展的方向，自旋方向必然相反。每一轨道中只能容纳自旋相反的两个电子，每个电子层中可能容纳轨道数是 n^2 个、每层最多容纳电子数是 $2n^2$ 。

另外：

核外电子排布遵循泡利不相容原理、能量最低原理和洪特规则。能量最低原理就是在不违背泡利不相容原理的前提下，核外电子总是先占有能量最低的轨道，只有当能量最低的轨道占满后，电子才依次进入能量较高的轨道，也就是尽可能使体系能量最低。洪特规则是在等价轨道（相同电子层、电子亚层上的各个轨道）上排布的电子将尽可能分占不同的轨道，且自旋方向相同。后来量子力学证明，电子这样排布可使能量最低，所以洪特规则可以包括在能量最低原理中，作为能量最低原理的一个补充。

（三）分子轨道的类型

在价键理论中共价键可以分为 σ 和 π 键。在分子轨道当中我们如何区分 δ 和 π 键呢？在氢分子离子形成过程当中我们看到了由两个 $1s$ 轨道形成了一个成键的 σ_{1s} 轨道（形状像橄榄）和另一个反键 σ_{1s}^* （形状像两个鸡蛋）。凡是分子轨道对成周形成圆柱形对成的叫做“ σ 轨道”。在成键 σ 轨道上的电子称为“成键 σ 电子”，她们使得分子稳定化；在反键 σ^* 轨道上的电子称为“反键 σ 电子”，她们使得分子有解离的倾向。由成键 δ 电子构成的共价键称为 σ 键。同样，我们可以用参加组合的原子轨道图形，按照一定的重叠方式定性的绘出其他的分子轨道。比如沿着 x 轴考紧则两个 p_x 轨道将“头碰头”的组成两个 σ 型分子轨道，如果时 p_y 和 p_y ， p_z 和 p_z 就是“肩并肩”的组合称为另一种形状分子轨道，称为 π 轨道

它们有一个通过键轴与纸面垂直的对称平面，好像两个长型的冬瓜，分别置于界面的上下。成键 π 轨道上的电子叫做成键 π 电子，她们使得分子稳定。图下部反键 π^* 轨道，她们能量较高，好像四个鸡蛋分别置于节面上下。反键 π 轨道上的电子叫做“反键 π 电子”，她们有使得分子解离的倾向。由成键 π 电子构成的共价键称为“ π 键”

由两个 p 原子轨道形成的 π 键称为 $p-p\pi$ 键。除此之外， p 轨道还可以和对称性的 d 轨道形成 $p-d\pi$ 键，例如 p_x-dxz 。相同对称性的 d 轨道之间还能形成 $d-d\pi$ 键，例如 $dzx-dzx$ 。

我们可以看出，无论是 δ 型轨道还是 π 轨道，成键轨道中的都是电子云在两核之间的密度比较大，因此有助于两个原子的组合。在反键轨道中，电子云原理两核中间区域偏向于两核的外侧，从而使得两个原子的分离。