

张乾二院士

论文选集

张乾二
著



科学出版社
www.sciencep.com

张乾二院士论文选集

张乾二 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书收录张乾二院士从 1961 年至今在配位场理论方法、分子轨道图形方法、原子簇化学键理论、多电子理论的群论方法及价键理论方法、固体表面理论化学等研究领域所发表的论文, 包括论文全文选集(约 60 篇)、论文摘要选集(约 50 篇)和论著总目录(约 380 篇), 充分体现了张乾二院士多年来致力于理论化学的前沿课题研究, 所获得的国内外有影响的创新成果。

本书可供高等院校和科研机构的理论化学研究方向的学生、教师和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

张乾二院士论文选集 / 张乾二著. —北京: 科学出版社, 2008
ISBN 978-7-03-022443-9

I. 张… II. 张… III. ① 张乾二—文集② 物理化学—文集 IV. 064-53
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 099078 号

责任编辑: 黄 海 / 责任校对: 李奕莹

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 7 月第 一 版 开本: 16(787×1092)

2008 年 7 月第一次印刷 印张: 49 1/2 插页: 1

印数: 1—700 字数: 1 170 000

定价: 148.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

代 序

——在第十届全国量子化学学术研讨会上的讲话

很高兴来南京参加量子化学研讨会，今天会场坐得满满的，估计有六七百人，这说明量子化学研究或理论化学研究的人越来越多了，形势喜人，但今天我要讲的是两点不足之处。

在座有许多青年学生，我想对大家讲的第一点是：进行量子化学计算，不要一拿来就算，要先想想看。先考虑一下该体系有什么特点，计算结果可能是什么，计算后再比较一下……回忆二十多年前，那时做量化研究的人较少，计算机也很少，一些实验化学家对量子化学还是半信半疑；现在情况不同了，计算机容量越来越大，计算速度越来越快，许多实验化学家合成出一个新分子，研究一个新的化学系统，都希望你为他进行计算。有的同学没有很好思考，小分子就放进第一性原理的程序中，大体系就放到分子模拟程序中开始大算，这样做是很危险的。有的同学（包括一些老师）为了解释实验现象，甚至不顾科学性，牵强附会，实验工作想要什么结果就计算出什么结果，这种计算就像为实验外衣打补丁，不是真正的理论化学计算。好的计算应该是为实验量体裁衣，能从理论的高度去预测实验，解释实验。

第二点是对科研人员与管理人员讲的，有感于当前的评估体系。做理论研究，一定要沉得住气，耐得住寂寞，这是很难的。因为当前的评估体系要求一年要发表多少篇高影响因子的论文，要召开、参加多少会议，要得多少次奖励。一切待遇、科研经费都与此挂钩。搞这一套的管理人员也很辛苦，天天要统计各单位发表了多少论文，影响因子又有多大。以 *Nature*、*Science* 为旗帜，号召大家向这些杂志冲击，似乎在这样杂志上一旦发表论文，水平就提高了多少，许多单位还许以职称、奖金……我有一个学生到国外念书，在一个较好的生化实验室。不到一年时间就在 *Science* 发表了两三篇论文，她那时还只是个博士生。*Nature*、*Science* 杂志比较关注当前的热门课题，考虑大众的阅读兴趣，是综合性的杂志。要关心专业发展方向，还是要看专业杂志。评估一篇文章，不应看它的影响因子，而应看它对学科发展所起的作用。做理论研究，要想创新，必须不计名利，专注一个方向，潜心研究十年八年，相信会有收获的。

以上几点是在量子化学研讨会上的讲话，作为论文集的序，还想说一点体会，即科研中要注意建立自己的体系。选定了研究方向后，首先熟悉这个领域，找出该领域存在的创新点，并结合自己的强项，选择好课题。研究中要善于发现问题，持之以恒。科研中要有自己的思想，建立创新的方法，逐步建立自己的体系。

张乾二

二〇〇八年六月

目 录

代序

张乾二院士论文全文选集

AB ₂ 和 AB ₃ 型分子键角变化的规律	3
厦门大学学报(自然科学版) 1961, (01), 68-73.	
配位势场理论的研究——I. 正八面体场中 d^n 组态的理论分析	9
吉林大学自然科学学报 1964, 3, 77.	
配位势场理论的研究——II. 强场与弱场波函数的变换关系及其应用	22
吉林大学自然科学学报 1965, 1, 59.	
分子轨道几何剖析——I. 类共轭键分子	42
厦门大学学报(自然科学版) 1978, (01), 15-54.	
分子轨道几何剖析——II. 分子轨道“碎片法”	84
厦门大学学报(自然科学版) 1978, (01), 55-78.	
同谱分子	106
厦门大学学报(自然科学版) 1979, (02), 65-75.	
Hückel 矩阵的图形方法学	115
中国科学 A 辑 1979, (08), 779-791.	
交替烃分子轨道图形方法	129
厦门大学学报(自然科学版) 1979, (02), 56-64.	
多面体分子轨道的理论方法——I. 多面体分子轨道构造的一般方法	137
厦门大学学报(自然科学版) 1981, 20, (02), 209-220.	
多面体分子轨道的理论方法——II. 球谐函数的对称化	147
厦门大学学报(自然科学版) 1981, 20, (02), 221-225.	
多面体分子轨道的理论方法——III. 结构多面体骨架的成键分子轨道	152
厦门大学学报(自然科学版) 1981, 20, (02), 226-230.	
Symmetry Determined Orbital and Group Overlap	157
International Journal of Quantum Chemistry 1983, 23, (4), 1479-1492.	
Notes on the Tensor Surface Harmonic Method	171
THEOCHEM 1984, 18, (3-4), 215-221.	
多面体分子轨道群重叠法	178
分子科学与化学研究 1984, 4, (4), 437-450.	
原子簇化合物化学键理论的群论方法	192
科学通报 1984, (02), 127.	

投影算子与对称性轨道——I. 双陪集与多面体分子轨道的构造.....	193
厦门大学学报(自然科学版) 1985, 24, (04), 464-473.	
The Bonding Properties of Polyhedral Molecular Orbitals.....	203
THEOCHEM 1986, 29, (1-2), 45-55.	
投影算子与对称性轨道——II. 点群不可约张量法中的对称性系数	214
厦门大学学报(自然科学版) 1986, 25, (02), 165-177.	
Studies of Bonding Properties of Incomplete Metallic Cobane-Type Cluster Compounds Containing the M_3X_{4-n} Core.....	224
Polyhedron 1989, 8, (23), 2785-2789.	
Bonded Tableau Unitary Group Approach to the Many-Electron Correlation Problem	232
International Journal of Quantum Chemistry 1989, 36, (5), 599-632.	
A Note on Permutation Symmetry in Many-Particle Systems.....	268
Molecular Physics 1989, 67, (3), 525-535.	
Bonded Tableau Method for Many-Electron Systems	281
Journal of Molecular Structure 1989, 198, 413-425.	
多电子体系键表的酉群方法	293
中国科学 B 辑 1989, (09), 919-927.	
簇络分子轨道成对定理及其应用	303
《庆祝唐敖庆教授执教五十年学术论文专集》高等学校化学学报编辑部编 1989, 176-181.	
异核过渡金属立方烷原子簇化合物 $M_3S_4L_9M'X^{n+}$ 的电子结构.....	311
结构化学 1990, 9, (04), 243-248.	
碎片法合成金属原子簇——Isolobal Analogy 的应用和推广	317
化学学报 1990, 48, (04), 343-348.	
化学子体系相互作用理论的键表方法	324
物理化学学报 1990, 6, (02), 151-158.	
Electronic Structures of Octahedral Cluster Halides of Transition Metals $[M_6X_8]^{n+}$, $[M_6X_{12}]^{n+}$ and Their Interstitial Compounds $[M_6X_{12}Z]$	332
THEOCHEM 1991, 74, 139-147.	
稀土元素六核簇卤化物及其嵌合物的量子化学研究.....	340
中国稀土学报 1991, 27, (04), 5384-5386.	
键表的自洽场方法	345
高等学校化学学报 1991, 12, (11), 1517-1521.	
Studies on the "Cluster-Surface Analogy": Metallic Slater Basis Sets for ab initio Calculations of Chemisorption	352
Journal of Molecular Structure (Theochem) 1992, 94, 105-116.	
π 共轭体系的全电子键表计算方法	362
科学通报 1992, (11), 996-999.	

Valence Bond Description for the Ground State and Several Low-Lying Excited States of LiH	367
THEOCHEM 1993, 102, 237-249.	
On the Resonance theory	385
THEOCHEM 1993, 102, 227-236.	
键级守恒法研究甲酸在过渡金属上的分解机理	400
高等学校化学学报 1993, 14, (04), 540-544.	
Valence Bond Studies of N_2O_4	407
THEOCHEM 1994, 121, 173-178.	
Theoretical Resonance Energies of Benzene, Cyclobutadiene, and Butadiene	414
Journal of Physical Chemistry 1994, 98, (40), 10048-10053.	
The Orthogonal and Natural Representation for Symmetric Group	427
International Journal of Quantum Chemistry 1994, 50, (1), 55-67.	
金属上化学吸附的簇模型量子化学研究	440
化学通报 1994, (04), 21-24.	
Hg-Hg Bonding in Mercurous $Hg(I)_2L_2$ Compounds: the Influence of Ligand Electro- negativity	445
THEOCHEM 1995, 358, 195-203.	
Properties and Stabilities of MX , MX_2 , and M_2X_2 Compounds ($M = Zn, Cd, Hg$; $X = F, Cl$, Br, I)	457
Inorganic Chemistry 1995, 34, (22), 5597-605.	
Charge-Consistency Modelling of $CO/NiO(100)$ Chemisorption System	480
Chemical Physics Letters 1995, 235, (5,6), 541-547.	
价键理论的对不变式方法	489
中国科学 B 辑 1995, 25, (12), 1247-1256.	
Symmetry Reduction of the Matrix Elements of a Two-Particle Operator	500
International Journal of Quantum Chemistry 1996, 60, (4), 833-842.	
价键理论新进展	513
高等学校化学学报 1996, 17, (07), 1119-1126.	
Paired-Permanent Approach to Valence Bond Theory	523
Science in China, Ser.B 1996, 39, (05), 456-467.	
Analogy Between Real Irreducible Tensor Operator and Molecular Two-Particle Operator	535
Theoretical Chemistry Accounts 1997, 96, (2), 135-139.	
分子激发态的价键理论研究—— B_2 分子低激发态的成键特征	545
中国科学 B 辑 1997, 27, (05), 463-467.	
Construction and Applications of Symmetrized Valence Bond Wave Functions	551
International Journal of Quantum Chemistry 1998, 66, (1), 1-7.	
Visual Valence Bond Rules for Chemical Reactions	562

Theoretical Chemistry Accounts 1999, 101, (5), 352-358.	
化学反应的价键理论研究	574
中国科学 B 辑 1999, 29, (01), 8-16.	
轨道去除方法及其应用	584
中国科学 B 辑 1999, 29, (02), 148-154.	
Chemisorption and Decomposition of Thiophene and Furan on the Si(100)-2×1 Surface:	
A Quantum Chemical Study	591
Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, (41), 10069-10075.	
价键理论的对不变式方法	604
中国科学 B 辑 2001, 31, (06), 553-560.	
计算机模拟铜原子簇的稳定构型和能量性质	613
化学学报 2002, 60 (01), 24-29.	
A Theoretical Exploration of the 1,3-Dipolar Cycloadditions onto the Sidewalls of	
(<i>n,n</i>) Armchair Single-Wall Carbon Nanotubes	621
Journal of the American Chemical Society 2003, 125, (34), 10459-10464.	
Diradical Mechanisms for the Cycloaddition Reactions of 1,3-Butadiene, Benzene, Thiophene,	
Ethylene and Acetylene on Si(111)-7×7 Surface	633
Journal of the American Chemical Society 2003, 125, (26), 7923-7929.	
Parity Alternation in the Linear Ground-State Beryllium-Doped Carbon Clusters BeC _{<i>n</i>} ⁻	
(<i>n</i> =1-8)	648
International Journal of Mass Spectrometry 2006, 253, (1-2), 30-37.	
Computational Characterization of Low-Lying States and Intramolecular Charge Transfers	
in <i>N</i> -Phenylpyrrole and the Planar-Rigidized Fluorazene	662
Journal of Physical Chemistry A 2006, 110, (5), 1740-1748.	
张乾二院士论文摘要选集	
ZnS 结构类型的半导体化合物禁带宽度变化的规律	684
厦门大学学报(自然科学版) 1962, 9, (02), 87-94.	
夹心型络合物分子轨道的统一处理	685
厦门大学学报(自然科学版) 1986, 25, (6), 650-657.	
A Bonding Model for M ₃ X ₃ Molybdenum and Tungsten Cluster Compounds MX _{4-<i>n</i>} Y _{<i>n</i>} L ₉ ^c ..	686
Polyhedron 1990, 9, (14), 1625-1631.	
第二过渡金属双核物的从头算研究	687
化学学报 1990, 48, (08), 742-747.	
CO 在 Cu(111)、Ni(111)面上吸附成键及活化解离的量子化学比较	688
分子催化 1991, 5, (1), 24-34.	
在 Ni(100)面上 K 对 CO 助催作用的理论研究	689
化学物理学报 1991, 4, (05), 330-337.	

丙烯和甲苯的超共轭效应的理论研究	690
高等学校化学学报 1991, 12, (10), 1353-1356.	
稀土元素 R_4OCl_6 四面体嵌合物的化学键研究	691
高等学校化学学报 1992, 13, (06), 784-786.	
对称群标准表示矩阵计算新方法	692
高等学校化学学报 1992, 13, (08), 1122-1123.	
H_3 势能面的键表方法计算	693
高等学校化学学报 1992, 13, (03), 386-389.	
Bond-Distorted Orbitals and Their Application to Benzene	694
Chemical Research in Chinese Universities 1993, 9, (4), 335-338.	
Mechanism of Methanol Decomposition on Clean and Oxygen-Modified Fe, Cu Surfaces: Bond-Order Conversion Approach	695
Journal of Natural Gas Chemistry 1993, 2, (3), 185-194.	
Valence Bond Description for Structures of Ozone, Sulfur Dioxide and Nitrite	696
Chinese Journal of Chemistry 1993, 11, (6), 490-498.	
Bond Order Conservation Approach to the Decomposition of Methanol on Fe and Cu Surfaces	697
催化学报 1993, (增刊), 187-192.	
H_3^+ 体系基态和电子激发态的价键方法研究	698
高等学校化学学报 1993, 14, (07), 1000-1003.	
合成气在 Rh(111) 上转化为乙醇的机理的键级守恒研究	699
分子催化 1993, 7, (06), 466-470.	
Pt_2M_2 异金属四核原子簇化合物成键规律探讨	700
物理化学学报 1994, 10, (10), 887-891.	
对取代苯 $Ph-X(X=F, OH, NH_2)$ 的价键理论研究	701
高等学校化学学报 1994, 15, (08), 1187-1189.	
激光产生的新型硼烷的拓扑结构	702
科学通报 1994, 39, (07), 609-611.	
π Conjugation in Butadiene Conformers	703
Chinese Journal of Chemistry 1995, 13, (1), 27-32.	
价键结构函数与键函数——I. 理论处理及甲烷的应用实例	704
化学学报 1995, 53, (01), 9-13.	
价键结构函数与键函数——II. 水分子的计算与分析	705
化学学报 1995, 53, (02), 116-119.	
Quantitative Valence Bond Studies of the Isoelectronic Series XO_3^- and BF_3	706
物理化学学报 1995, 11, (08), 738-740.	
Real Irreducible Tensorial Sets	707
International Journal of Quantum Chemistry 1996, 59, (3), 173-182.	

过渡金属异核原子簇化学键研究 1.VIII-VIII, VIB-VIII 族双金属原子簇电子结构研究.....	708
化学学报 1997, 55 (02), 140-146.	
过渡金属异核原子簇化学键研究 2.IB-VIII, IB-VIB 族金属四核原子簇电子结构研究.....	709
化学学报 1997, 55, (02), 147-152	
Valence Bond Study of Dissociation Behavior and Spectroscopic Constants for the Ground States of LiF and NaF.....	710
Chemical Research in Chinese Universities 1998, 14, (3), 297-303.	
Spectroscopic Constants and Bonding Features of the Low-Lying States of LiB and LiB ⁺ : Comparative Study of VBSCF and MO Theory.....	711
International Journal of Quantum Chemistry 1998, 70, (2), 283-290.	
Efficient Algorithm for the Spin-Free Valence Bond Theory.....	712
International Journal of Quantum Chemistry 1998, 67, (5), 287-297.	
The Hybrid DFT and Molecular Orbital Study of Structure and Molecular Bonding of FeO ₄ and FeO ₄ ⁻	713
Journal of Molecular Structure-Theochem 1999, 489, (2-3), 165-176.	
An ab initio Molecular Orbital Study of the Electronic Spectrum and Dissociation Features of Li ₂ F.....	714
Chemical Physics 1999, 243, (1-2), 209-213.	
Chemisorption of CO at Strongly Basic Sites of MgO Solid: A Theoretical Study.....	715
Journal of Physical Chemistry B 2000, 104, (43), 10024-10031.	
Theoretical Characterization of Photoisomerization Channels of Dimethylpyridines on the Singlet and Triplet Potential Energy Surfaces.....	716
Chemistry-a European Journal 2001, 7, (9), 1927-1935.	
Static Polarizabilities of Copper Cluster Monocarbonyls Cu _n Co(<i>n</i> =2~13) and Selectivity of CO Adsorption on Copper Clusters.....	717
Journal of Physical Chemistry B 2002, 106, (37), 9649-9654.	
Organic Functionalization of the Sidewalls of Carbon Nanotubes by Diels-Alder Reactions: A Theoretical Prediction.....	718
Organic Letters 2002, 4, (24), 4313-4315.	
Can the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes be Ozonized?.....	719
Journal of Physical Chemistry B 2002, 106, (9), 2136-2139.	
Valence Bond Configuration Interaction: A Practical ab initio Valence Bond Method That Incorporates Dynamic Correlation.....	720
Journal of Physical Chemistry A 2002, 106, (11), 2721-2726.	
Bond Length Features of Linear Carbon Chains of Finite to Infinite Size: Visual Interpretation from Pauling Bond Orders.....	721

International Journal of Quantum Chemistry 2003, 94, (3), 144-149.	
HNC—HCN 成键特征的价键理论	722
中国科学 B 辑 2003, 33, (03), 253-260.	
富勒烯和碳纳米管稳定性与形成机理的图形理论定性研究	723
中国科学 B 辑 2003, 33, (05), 370-376.	
Studies of Solvation Free Energies of Methylammoniums and Irregular Basicity Ordering of Methylamines in Aqueous Solution by a Combined Discrete-Continuum Model	724
Journal of Physical Chemistry A 2004, 108, (19), 4277-4282.	
Effects of Chain Length and Au Spin-Orbit Coupling on $^3(\pi\pi^*)$ Emission from Bridging C_n^{2-} Units: Theoretical Characterization of Spin-Forbidden Radiative Transitions in Metal- capped One-Dimensional Carbon Chains $[H_3Pau(C\equiv C)_nAuPH_3]$	725
Chemistry-a European Journal 2004, 10, (8), 1920-1925.	
A Density Functional Study on Nitrogen-Doped Carbon Clusters $C_nN_3^-(n=1\sim 8)$	726
Journal of Chemical Physics 2004, 121, (23), 11661-11667	
The Magnitude of Hyperconjugation in Ethane: A Perspective From ab initio Valence Bond Theory	727
Angewandte Chemie, International Edition 2004, 43, (15), 1986-1990.	
VBPCM: A Valence Bond Method that Incorporates a Polarizable Continuum Model	728
Journal of Physical Chemistry A 2004, 108, (28), 6017-6024.	
Spherical Double Electric Layer Structure and Unprecedented High Stability of the $P_{20}O_{20}$ Cage and Its Anionic Endohedral Complex $Na^+@P_{20}O_{20}$	729
Journal of Physical Chemistry B 2004, 108, (15), 4579-4581.	
Applications of Graphic Method to C_{20} , C_{60} , and Achiral Single-Wall Nanotubes	730
International Journal of Quantum Chemistry 2004, 98, (1), 51-58.	
$(BN)_n$ 富勒烯和单层 BN 纳米管的图形理论方法研究	731
高等学校化学学报 2004, 25, (03), 543-546.	
Computational Analyses of Singlet-Singlet and Singlet-Triplet Transitions in Mononuclear Gold-Capped Carbon-Rich Conjugated Complexes	732
Journal of Computational Chemistry 2005, 26, (12), 1214-1221.	
Enzymatic and Catalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia: Density Functional Theory Characterization of Alternative Molybdenum Active Sites	733
International Journal of Quantum Chemistry 2005, 103, (3), 344-353.	
Origins of Rotational Barriers in Hydrogen Peroxide and Hydrazine	734
Journal of Chemical Theory and Computation 2005, 1, (3), 394-402.	
Structure and Stability of Binary Transition-Metal Clusters $(NbCo)_n$ ($n \leq 5$): A Relativistic Density-Functional Study	735
Journal of Chemical Physics 2005, 123, (6), 10.	
铌团簇和配合物的多面体分子轨道理论研究	736

高等学校化学学报 2005, 26, (08), 1497-1501.

- Structures and Electronic Properties of $M_2C_2@C_{78}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$): A Density Functional Theory Study 737
- Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2007, 7, (4-5), 1346-1352.
- $(\text{ZnS})_{(6-12)}$ 团簇三阶非线性光学性质的理论研究 738
- 高等学校化学学报 2007, 28, (06), 1126-1130.

附录

- 张乾二院士著作目录 741
- 张乾二院士论文总目录 752
- 张乾二院士主要活动年表 777

张乾二院士论文全文选集

AB₂ 和 AB₃ 型分子键角变化的规律

张乾二 林连堂 王南钦 王银桂*

提要 本文对 AB₂ 和 AB₃ 型分子的几何构型变化的规律进行探讨。依 A. И. Китайгородский 关于非键合原子间的相互作用是决定键角偏离“正常值”的主要因素这观点, 得出一个联系键长、键角和非键合原子的范德华半径的关系的经验公式, 这经验公式表明:

- (1) 非键合原子间的相互作用是决定分子空间构型的一个重要因素。
- (2) 非键合原子的电子云间相互重叠程度决定于“中心原子”的性质。

一、引 言

原子轨函杂化理论令人满意地解决了立体化学的基本规律, 并根据 LCAO 近似法相当准确地解决了以周期系中 IB、IIB 和 IIIB 元素的原子为中心的许多复杂分子的空间构型问题。但当应用不等性杂化原理解决以 VB、VIB 元素的原子为中心的分子, 如 NH₃(键角为 107°)、H₂O(键角为 105°)等 AB₂、AB₃ 及 ABB'型分子的空间构型时, 却没有科学预见性。应用原子轨函“不等性杂化”的概念来解释这类分子的键角介于 90°到 109°28'之间的原因时, 有人否认, 在这类分子中, 非键合原子间的相互排斥是使键角偏离 90°的主要因素, 而认为键角的增大是由于不等性杂化增加成键能力的结果^[1]。曾依不等性杂化的概念, 从键角的实验数据去计算那些“不等性杂化轨函”含有多少的 s 成分^[2]。这种定性的讨论甚至于对同类分子, 如 H₂O、H₂S、H₂Se、H₂Te 等分子的键角随着“中心原子”序数的增大而趋于 90°的规律也不能有所阐明。人们不难看出, 这种解决分子的空间构型的方法, 毫无科学预见性, 它不能解决任何实际问题。

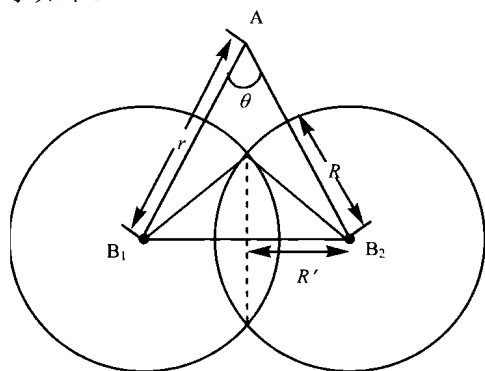
分子的几何构型的解决, 对于立体化学中探求分子的化学结构及其与分子的物理和化学性质的联系规律是非常有意义的。而且分子的几何构型与非键合原子间的相互作用能, 以及分子的稳定性显然有着密切关系, 它对有机结晶化学规律的解决也是十分重要的。在伟大的教学改革运动中, 我们发挥了集体的智慧, 认为 A. И. Китайгородский 在其《有机结晶化学》一书中所指出的, 非键合原子间的相互排斥是决定键角偏离“正常值”的主要因素这观点是正确的^[3], 并且对上述类型的分子的键长、键角以及原子的范德华半径等进行了分析与比较, 从而找到了一个联系键长、键角和非键合原子的范德华半径的经验公式。根据这个经验公式, 利用键长(或成键原子的共价半径及电负性)和原子的范德华半径便能求得该分子的键角(误差约 1%~3%), 从而了解分子的空间构型。这经验公式表明:

- (1) 非键合原子间的相互作用是决定分子空间构型的重要因素。
- (2) 非键合原子的电子云相互重叠程度，决定于“中心原子”的性质。

二、键角变化规律的经验公式

分析 NH_3 、 H_2O 、 PH_3 等 AB_3 、 AB_2 型的廿多个分子，可以发现在键角偏离 90° 的情况下，非键合原子间距 $2R'$ 常小于它们的范德华直径 $2R$ ，而且键角常随着 $2R-2R'$ 值的增加而增大。这说明非键合原子间的电子云重叠，原子间的相互排斥是使键角偏离“正常值” 90° 的重要因素。显然，非键合原子间的相互排斥主要是决定于它们的电子云的重叠程度。因此可用 $R-R'$ 的值(其大小决定了非键合原子间电子云重叠程度)来衡量分子内非键合原子间的范德华作用的程度。依上面的分析，可以认为，由于非键合原子的范德华作用范围相互重叠而引起显著的原子间斥力，这使得键角 $\angle \text{B}_1\text{AB}_2$ 偏离 90° 。这个偏离角度的大小，应该与 B 原子的相互“重叠”程度存在着密切的联系。

从这观点出发，对于 AB_2 型分子非键合原子的范德华作用范围的相互重叠情况可图示如下：



(由三角形 AB_1B_2 可以求得：)

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{\frac{1}{2} \overline{\text{B}_1\text{B}_2}}{\text{AB}} = \frac{R'}{\gamma}$$

此处 $2R'$ 表示分子内 B 原子间的距离， γ 为 AB 的键长。若设 B 原子的范德华作用范围的相互重叠的百分率为 β ，即：

$$\beta = \frac{R - R'}{R} = 1 - \frac{R'}{R}$$

$$\therefore \sin \frac{\theta}{2} = (1 - \beta) \frac{R}{\gamma}$$

下表列出 AB_2 和 AB_3 分子的 β 的实验值*：

	中心原子 A	氢化物	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
第二周期	N	0.306	0.209	—	—	—
	O	0.348	0.209	0.200	—	—
第三周期	P	0.115	0.115	0.114	0.114	0.116
	S	0.170	—	0.105–0.120	—	—
第四周期	As	0.066	0.062	0.066	0.065	0.080
	Sc	0.034	—	—	—	—
第五周期	Sb	无重叠	无重叠	0.027	0.046	0.045
	Tc	—	—	—	0.028	—

* 键长和键角的实验值系数取自 H. J. M. Bowen et al. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions(1958)

从这些实验数据可以看出,除了氢化物外,“中心原子”A属于同一周期的 AB_2 或 AB_3 型分子,B原子电子云的相互重叠百分率 β 均为一常量,且 β 的值满足如下的经验公式:

$$\beta = \frac{0.67}{1.80^n} + 0.09(X_A - X_H),$$

式中 n 为A原子所属的周期数, $0.09(X_A - X_H)$ 项系指对B原子为氢原子时的校正项, X_A 、 X_H 分别为A原子和H原子的电负性*(系取自Pauling关于电负性的定义的数值)。

总结上述,我们得到由分子的键长、范德华半径求键角的经验公式:

$$\begin{cases} \sin \frac{\theta}{2} = (1 - \beta) \frac{R}{\gamma} \\ \beta = \frac{0.67}{1.80^n} + 0.09(X_A - X_H) \end{cases}$$

现在把由经验式计算键角的结果与实验值列表比较如下:

分子	键长/Å	B的R/Å	键角		备注
			实验值	计算值	
NH ₃	1.008±0.004(N)	1.17±0.02	107.3°±0.2°(N)	110°	
	1.015(E)		106.6°±4.0°(E)	108°	
NF ₃	1.37±0.02(E)	1.35	102.5°±1.5°(E)	102°	
H ₂ O	0.958(I)	1.17±0.02	104.45°(I)	107°	
	1.38±0.03(I)		101.5°±1.5°(I)	101°	
F ₂ O	1.413±0.01(E)	1.35	103.8°±1.5°(E)	97°	
	1.418(E)		103.2°(F)	97°	
Cl ₂ O	1.68±0.02(E)	1.75	115°±4°(E)	111°	
	1.70±0.02(E)		110.8°±10°(E)	108°	
PH ₃	1.415±0.003(M)	1.17±0.02	93.3°±0.2°(M)	94°	
	1.42(I)		93.8°(I)	93.6°	
PF ₃	1.52±0.04(E)	1.35	104°±4°(E)	104°	
PCl ₃	(2.03±0.02)	1.75	(100.5°±1.5°)	99.4°	
PBr ₃	2.23±0.04	1.95	100°±2°(E)	100°	
PI ₃	2.46±0.03(E)	2.15	100°(E)	101°	
	(2.43±0.04(E))		(102°±2°)(E)	103°	
H ₂ S	1.345(I)	1.17±0.02	92.27°(I)	95°	
SCl ₂	1.99±0.03(E)	1.75	101°±4°(E)	102°	
AsH ₃	1.5129±0.002(M)	1.17±0.02	91.83°±0.33°(M)	93.8°	
AsF ₃	1.712±0.006(M)	1.35	100°±5°(M)	95.5°	
	2.16±0.03(E)		103°±3°(E)	99°	
AsCl ₃	(2.17±0.02)(E)	1.75	(99°±2°)(E)	98.5°	
	2.25(X)		96°(X)	94°	
AsBr ₃	2.31±0.03(E)	1.95	101.5°(E)	104°	
	(2.33±0.027)(E)		100.5°(E)	103°	
AsI ₃	2.54(E)	2.15	98.5°(E)	105°	
	(2.55±0.03(E))		101°±1.5°(E)	104°	
H ₂ Se	1.6	1.17±0.02	90°	90°	没有重叠